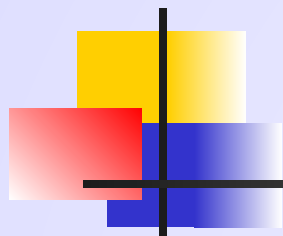


Органічна хімія, ч.1.

Лекція 6

Кислотність та основність органічних сполук

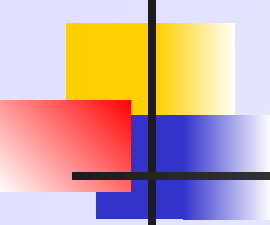


Поняття кислот і основ і, відповідно, кислотно-основних взаємодій є одним із фундаментальних понять хімії..

Безліч реакцій органічної хімії може бути розглянута з позицій кислотно-основних взаємодій.

Такі питання, як трактування механізму реакцій, кислотного та основного каталізу, впливу різних чинників на перебіг процесу, в основному базуються на врахуванні кислотно-основних взаємодій.

Оволодіти оцінкою кислотно-основних взаємодій - це значить зрозуміти сутність хімічної реакції і можливість управляти нею



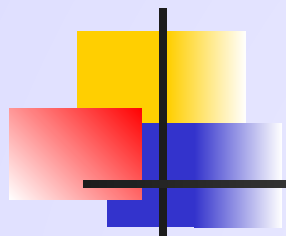
Кислотність та основність органічних сполук

Будь яка хімічна теорія, у тому числі і **теорія кислот і основ** – це сукупність фундаментальних фізико-хімічних уявлень, що описують природу та властивості кислот і основ. Завдання будь якої теорії - передбачати будову, властивості, можливість протікання реакції та основні продукти взаємодії.

Уявлення про **“кислоти та основи”**, а також про кислотно-основні взаємодії є одним із фундаментальних хімічних положень. Поняття **«кислота» і «основа»** сформувалися ще в XVII столітті, проте зміст цих понять неодноразово переглядався і уточнювався.

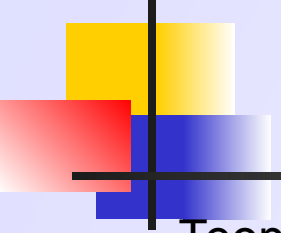
Одна з перших теорій кислот і основ була запропонована **Н. Лемері** у «Курсі хімії» (1675). Згідно з уявленнями Лемері кислоти на своїй поверхні мають гострі шипи, що викликають на шкірі колючі відчуття. Основи (за Лемері – **луги**) складаються з пористих тіл. «Шипи» кислот проникають в «пори», при цьому вони ламаються або притупляються, і кислоти перетворюються в нейтральні солі.

Наукові уявлення про природу кислот і підстав почали формуватися в кінці XVIII ст.



Лавуазьє кислотні властивості пов'язував з наявністю в складі речовини атомів *Оксигену*. Відомі на той час мінеральні та органічні кислоти, дійсно, містили Оксиген. Ця гіпотеза швидко показала свою неспроможність, коли завдяки роботам Г. Деві і Ж. Гей-Люссака став відомий цілий ряд кислот, які не містять Оксигену (наприклад, гідроген галогеніди, синильна кислота), а багато оксигеновмісних сполук не виявляють кислотних властивостей

На початку XIX століття кислотами стали вважати речовини, здатні до взаємодії з металами з виділенням водню (*Ю. Лібіх*, 1839). Поняття основи – відсутнє. Приблизно в цей же час *Й. Берцеліус* висунув ідею, що пояснює кислотно-основні властивості речовин їх електричною «дуалістичною» природою. Так, до кислот він відносив електронегативні оксиди неметалів і деяких металів (наприклад, хрому, марганцю та інш.), а електропозитивні оксиди металів вважав основами. Таким чином, кислотність або основність Берцеліус розглядав як функціональну, а не абсолютну властивість сполук. Берцеліус вперше зробив спробу кількісної оцінки сили кислот та основ.



Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса-Оствальда.

Кислоти - це речовини, що утворюють у водному розчині гідратовані катіони Гідрогену H^+ (йони гідроксонію) і аніони кислотного залишку.

Основи - речовини, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів металу і гідроксид-аніонів OH^-

Однак ця теорія також не пояснювала багато випадків, у яких основні властивості проявляли сполуки, що не утворювали йону OH^- (наприклад, кислотно-основна взаємодія солей карбонових кислот з сильними кислотами).

А. Лепворт (1908 р.) запропонував новий підхід до понять “кислота” та “основа”. За *Лепвортом* кислота - це донор протонів, а основа – акцептор протонів. Ця ідея була розвинута І.Бренстедом та незалежно – Т.Лоурі. Бренстед, Лоурі та Б'єрум створили загальну теорію кислот та основ, так звану *протолітичну теорію Бренстеда-Лоурі* (1923р).

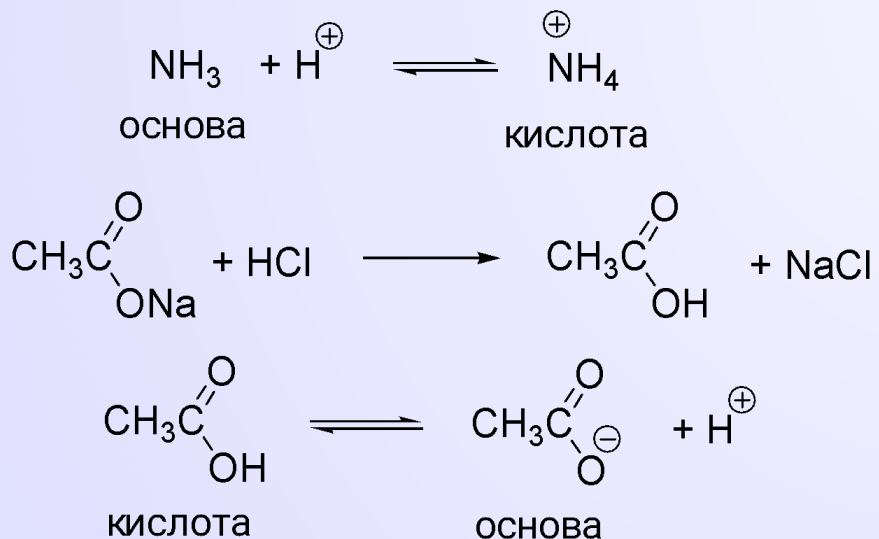
Згідно цієї теорії:

кислоти – це молекули або йони, які здатні бути донорами протонів;

основи – це молекули або йони, які здатні приєднувати протони (бути акцепторами протонів)

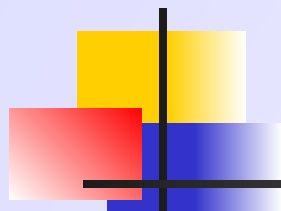


Кислоти та основи отримали назву “**протоліти**”

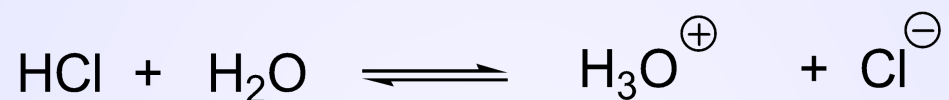


Суттю кислотно-основної взаємодії є передавання протона від кислоти до основи.

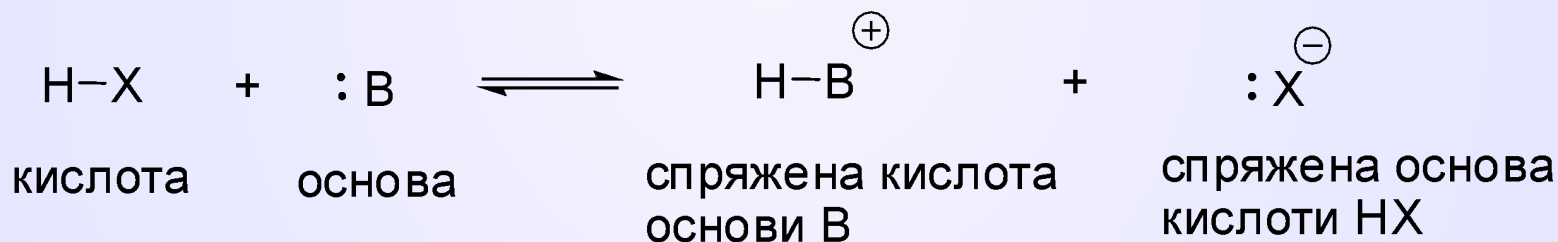
Кислота, передавши протон основі, сама стає основою, оскільки може знову приєднувати протон;
основа, утворюючи протоновану частинку, стає кислотою.



“Кислотність” та “основність” за Бренстедом – це відносні властивості. Речовина, яка здатна бути кислотою, стає нею тільки у присутності основи і навпаки:



Тобто, у будь-якій кислотно-основній взаємодії беруть участь дві пари кислот (HX та $\text{HB}^{\oplus}$) та основ (B та $\text{X}^{\ominus}$), які називаються за Бренстедом спряженими:

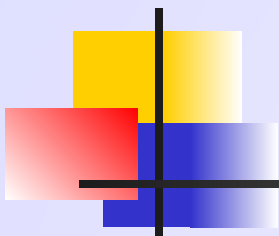


Кислота HX , яка віддала протон, перетворюється в основу $\text{X}^{\ominus}$, яка є спряженою основою цієї кислоти.

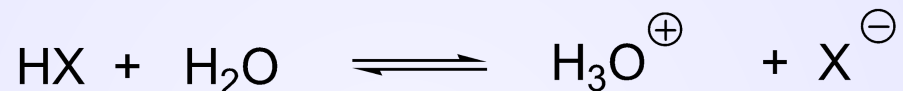
Основа B , яка приєднала протон, перетворюється у кислоту $\text{HB}^{\oplus}$, що є спряженою кислотою цієї основи.

Кислота HX і основа $\text{X}^{\ominus}$, а також основа B та кислота $\text{HB}^{\oplus}$ називаються спряженими кислотно-основними парами.

Кислота HX завжди має більший заряд на +1, ніж спряжена з нею основа



Сила кислот за Бренстедом-Лоурі оцінюється константою кислотності K_a .



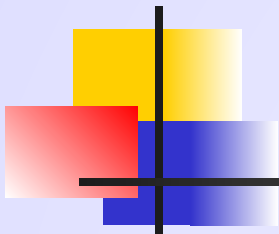
$$K_a = \frac{[\text{X}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HX}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Оскільки у розведених розчинах значення $[\text{H}_2\text{O}]$ є практично постійним (55,5 моль/л), часто використовують умовну константу кислотності K_a

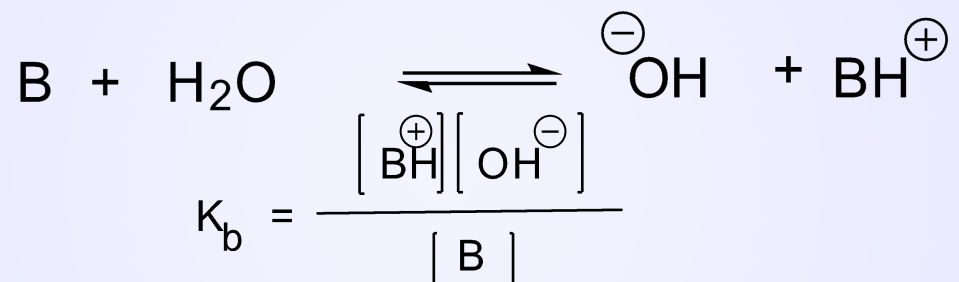
$$K_a = \frac{[\text{X}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HX}]}$$

Також часто використовують значення $pK_a = -\lg K_a$

Чим менше значення pK_a , тим сильнішою є кислота.



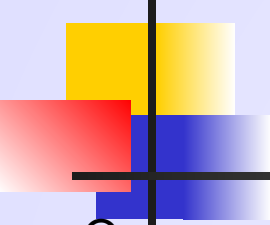
Сила основ за Бренстедом-Лоурі оцінюють константою кислотності K_b , яку визначають аналогічно з рівняння:



Для водних розчинів

$$pK_b = 14 - pK_a$$

Чим менше значення pK_b , тим сильнішою є основа.



Однак теорія Бренстеда-Лоурі не могла пояснити кислотно-основних властивостей багатьох сполук, наприклад: BF_3 , ZnCl_2 , етерів та інш. речовин.

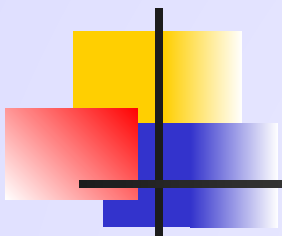
Одночасно з теорією Бренстеда-Лоурі *Дж.Люїс* (1923 р.) запропонував електронну теорію кислот та основ, у якій на основі електронних уявлень було ще більш розширено поняття кислоти і основи.

Кислота Люїса – це молекула або йон, що мають вакантні електронні орбіталі, внаслідок чого вони здатні приймати електронні пари.

Кислотами Люїса є H^+ , сполуки, що здатні його утворювати, т.з. протонні кислоти, а також такі сполуки, як ZnCl_2 , BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , які мають вакантні орбіталі, т.з. апротонні кислоти. Карбокатиони є кислотами.

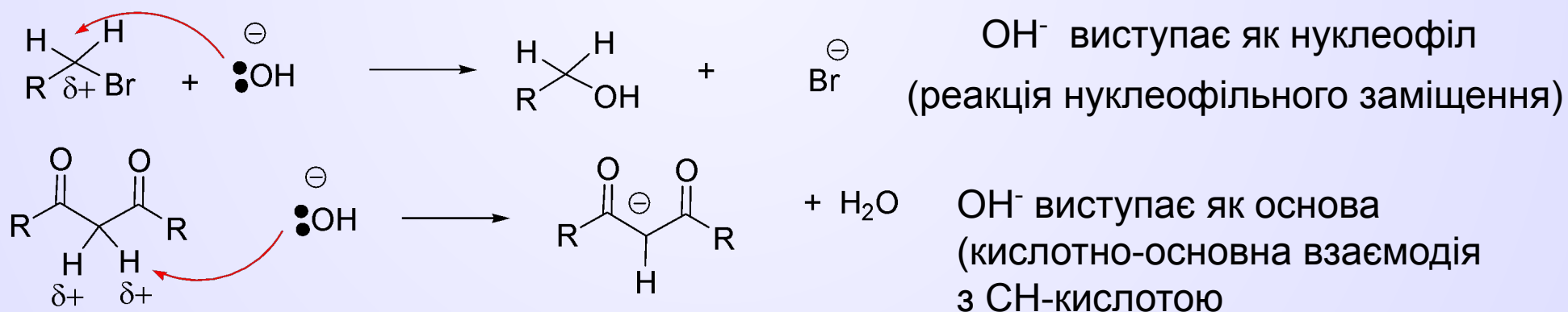
Основа Люїса - це молекула або йон, які здатні бути донором електронних пар

Основами Люїса є NH_3 , R_2NH , R_3N , R-O-R , R-OH та інші сполуки, які містять атоми з неподільними електронними парами, зокрема карбаніони

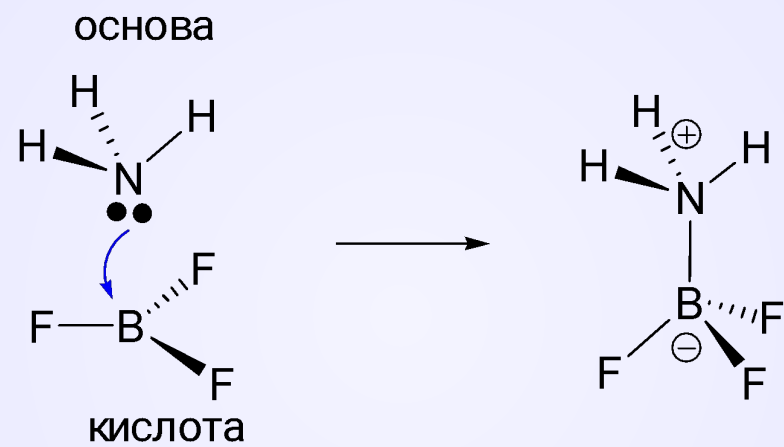
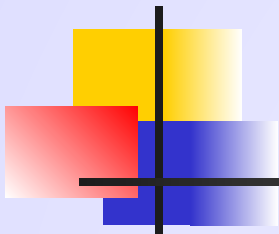


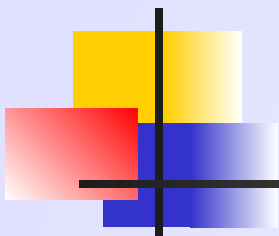
Тому за Льюїсом кислотами є всі електрофіли, а основами - нуклеофіли, що не завжди виправдано.

Тому у органічній хімії використовують обидва поняття (Бренстеда-Лоурі та Льюїса). Хоча між кислотністю та електрофільністю та основністю і нуклеофільністю існує тісний зв'язок, ці поняття часто не співпадають:



Тобто, частинка є нуклеофілом, якщо вона атакує електрофільний центр субстрату. При атаці атома Гідрогену (кислотного центра субстрату), вона виступає як основа.





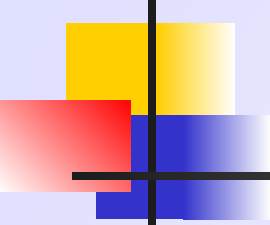
Більшість органічних сполук проявляють кислотно-основні властивості. У залежності від умов та середовища вони можуть бути як кислотами, так і основами (тобто вони проявляють амфотерні властивості).

Більшість органічних реакцій відбуваються у середовищі розчинників, які фізично або хімічно взаємодіють з розчиненими молекулами і таким чином впливають на перебіг реакції.

У протонних розчинниках, тобто розчинниках, які мають протонований атом Гідрогену, найчастіше йонні сполуки утворюють окремі сольватовані йони (у воді – гідрати). У апротонних розчинниках як правило утворюються тісні йонні пари та їх асоціати.

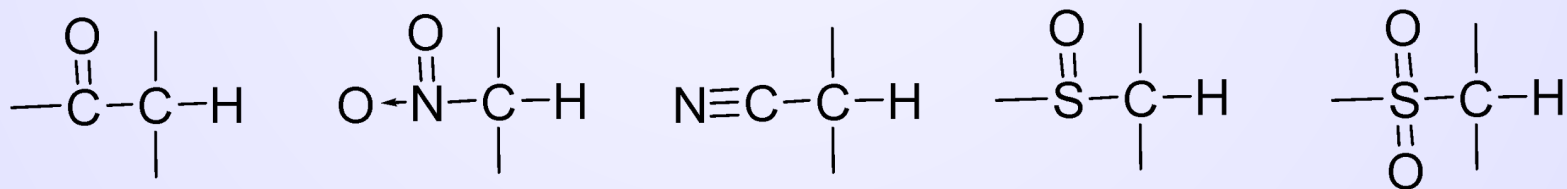
Природа розчинника (йонізуюча здатність, діелектрична проникність, кислотно-основні властивості) суттєво впливають на силу кислот та основ.

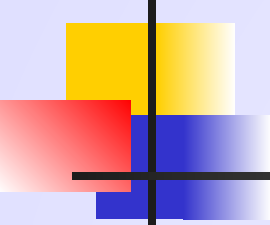
У органічних розчинниках ступінь дисоціації у порівнянні з водою знижується на 4-6 порядків



Основні типи органічних кислот

1. **ОН-кислоти** : спирти $R-OH$, карбонові кислоти $R-C(O)OH$, феноли C_6H_5OH , сульфонові кислоти $R-SO_2-OH$, фосфонові кислоти $R-PO(OH)_2$, фосфінові кислоти R_2PO-OH .
2. **SH –кислоти**: тіоли $R-SH$, тіо- та дитіокислоти $R-C(O)-SH$, $R-C(S)-SH$, тіофеноли C_6H_5-SH .
3. **NH-кислоти**: аміни RNH_2 , R_2NH , $C_6H_5NH_2$, іміни $R=NH$, аміді та іміди карбонових кислот $RC(O)NH_2$, $R-C(O)-NH-C(O)-R$, ряд гетероциклічних сполук
4. **CH–кислоти**: сполуки з поляризованим зв'язком $C-H$: R_3CH , $R-C\equiv C-H$, сполуки, які містять у α -положенні до зв'язку $C-H$ сильні електроноакцепторні замісники





Основні типи органічних основ

Для того, щоб проявляти основні властивості, сполука повинна мати основний центр – пару електронів

Тому найсильнішими основами є аніони (спряжені основи)

Сполуки, які мають n -електрони, називають n -основами

Сполуки, які мають π -зв'язки і, відповідно, π -електрони, називають π -основами.

Останні є слабкішими основами у порівнянні з n -основами.

- 1) *амонієві основи: аміни, іміни, нітрили, нітрогеновмісні гетероцикли;*
- 2) *оксонієві основи: спирти, етери, альдегіди, кетони, естери;*
- 3) *сульфонієві основи: тіоли, тіоетери, тіоестери*
- 4) *фосфонієві основи: фосфіни*

Теорія жорстких, м'яких кислот і основ (ЖМКО) Пірсона

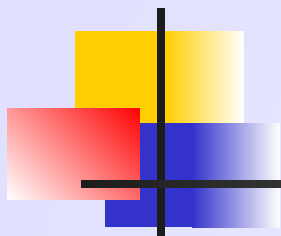


Кисотно-основні реакції можна охарактеризувати як взаємодію частинок, що містять заповнену і вакантну орбіталі. Легкість протікання кислотно-основних реакцій залежить не тільки від сили кислоти і основи, але і від іншої властивості - відповідності одна одній граничних орбіталей, що взаємодіють.

Врахування цього дозволило Пірсону конкретизувати властивості льюїсовських кислот і основ, ввівши уявлення про **жорсткі і м'які кислоти і основи** (принцип ЖМКО або принцип Пірсона). Загальний підхід до поділу кислот і основ на жорсткі і м'які може бути охарактеризований наступним чином.

Жорсткі кислоти - кислоти Льюїса, в яких акцепторні атоми малі за розміром, мають великий позитивний заряд, велику електронегативність і низьку здатність до поляризації. Нижня вільна молекулярна орбіталь (НВМО) жорстких кислот, на яку переходять електрони донора, має низьку енергію.

М'які кислоти - кислоти Льюїса, що містять електроноакцепторні атоми великого розміру з малим позитивним зарядом, мають невелику електронегативність і високу здатність до поляризації. НВМО м'яких кислот, яка приймає електрони донора, має високу енергію.



Жорсткі основи - донорні частинки, в яких атоми-донори мають високу електронегативність і низьку здатність до поляризації. Валентні електрони утримуються міцно, продукт трудно окиснюється.

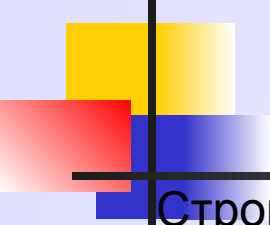
Вища занята молекулярна орбіталь (ВЗМО), пара електронів якої передається акцептору, має низьку енергію.

Донорними атомами в жорстких основах можуть бути Оксиген, Нітроген, Флуор, Хлор.

М'які основи - донорні частинки, в яких атоми-донори мають низьку електронегативність і високу здатність до поляризації, вони легко окиснюються; валентні електрони утримуються слабо.

ВЗМО, пара електронів якої передається акцептору, має високу енергію.

Донорними атомами в м'яких основах виступають атоми Карбону, сульфору, фосфору, йоду.



Строгої кількісної оцінки "жорсткості" і "м'якості" кислот і основ тривалий час не існувало.

Основи та кислоти розташувати в ряди лише приблизно.
М'якість основ зменшується в ряду:

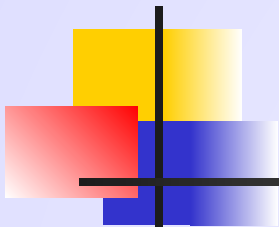


Пояснити зазначене (в межах вузьких рядів) можна зміною електронегативності елементів та їх здатності до поляризації.

Поняття жорсткі і м'які кислоти і основи нерівноцінні поняттям сильні і слабкі кислоти та основи. Це дві незалежні характеристики кислот і основ.

Так, слабка основа - вода і сильна основа - алкоксид-аніон потрапляють у групу жорстких основ, а сильні основи RO^- і R_3C^- потрібно віднести відповідно до жорстких і м'яких основ.

Поділ кислот і основ на жорсткі і м'які дозволяє керуватися простим емпіричним правилом: жорсткі кислоти переважно взаємодіють з жорсткими основами, а м'які кислоти - з відповідно з м'якими основами (принцип ЖМКО). Правило не має суворої теоретичної основи (хоча принцип орбітальної відповідності можна вважати вагомим обґрунтуванням), а є узагальненням, впливає з експериментальних даних, тобто носить емпіричний характер.



В 1983 Ральф Пірсон (Ralph Pearson) та Роберт Пар (Robert Parr) ввели в якісну теорію ТМКО кількісну характеристику хімічну твердість (η):

$$\eta = (I - A)/2$$

де: I — потенціал іонізації, A — спорідненість до електрона.

Принцип ЖМКО допомагає не тільки пояснити конкретні експериментальні результати з області кислотно-основних взаємодій, але і в значній мірі має предбачувальний характер. Так, якщо в молекулі є декілька реакційних центрів, то в залежності від характеристики реагенту (його жорсткості або м'якості) можна прогнозувати напрямок реакції.

Правило Корнблума: в реакціях амбідентних нуклеофілів найбільш електронегативний атом реагує в умовах механізму S_N1 а найменш електронегативний — в реакціях S_N2 . Це правило було введене в 1954 році

Жорсткі та м'які кислоти та основи

Кислоти		Основи	
Жорсткі	М'які	Жорсткі	М'які
$H^+, Li^+, Na^+, K^+,$ $Mg^{2+}, Ca^{2+},$ $Al^{3+}, Cr^{3+},$ $B(OR)_3, BF_3,$ $AlCl_3, RC^+O,$ RSO_2^+	$Ag^+, Cu^+, Hg^+,$ $RS^+, J^+, Br^+, Pt^{2+},$ $BH_3,$ $:CX_2$ (карбени)	$HO^-, RO^-, F^-, Cl^-,$ $RC(O)O^-, NO_3^-,$ $NH_3^-, RNH_2^-, H_2O,$ $ROH^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-},$ $R_2O, NR_2^-, NH_2^-,$	$RS^-, RSH, R_2S, J^-,$ $H^-, R_3C^-,$ $CH_2=CH_2,$ $C_6H_6, R_3P,$ $(RO)_3P$
Проміжні			
$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, SO_2, R_3C^+, C_6H_5^+,$ NO^+		$Br^-, C_6H_5NH_2, NO_2^-, C_5H_5N$	