

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

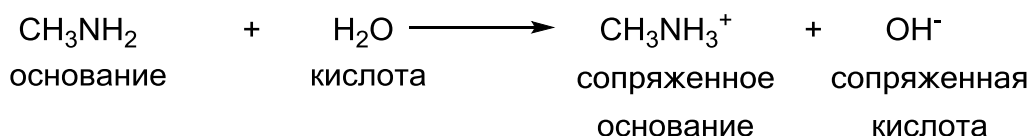
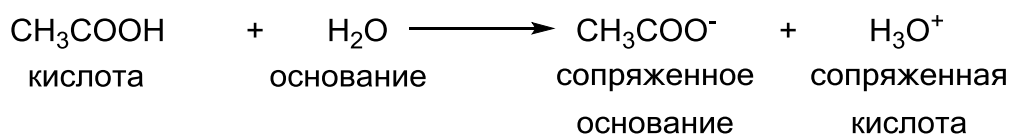
В настоящее время существуют две основных теории кислот и оснований: теория Бренстеда и теория Льюиса.

3.1. Протонная теория кислот и оснований Бренстеда

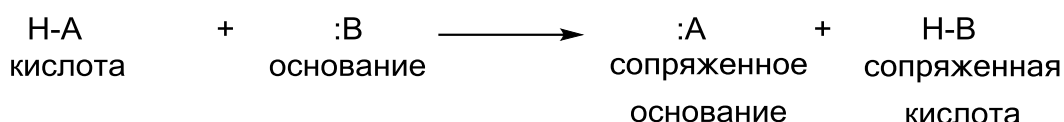
Кислоты Бренстеда – это соединения, способные отдавать протон (доноры протона).

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 –



Кислоте 1 (CH_3COOH) соответствует сопряженное основание 1 (CH_3COO^-).

Сила кислоты HA будет зависеть от силы основания :B . Поэтому для создания единой шкалы силу кислот и оснований Бренстеда определяют относительно воды, которая является амфотерным соединением и может проявлять и кислотные, и основные свойства.

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

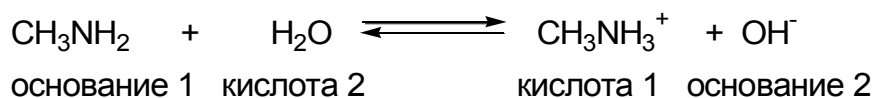


Так как в разбавленных растворах $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то ее можно внести в константу равновесия, которую называют **константой кислотности**:

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

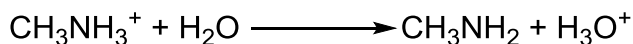
На практике чаще пользуются величинами $pK_a = -\lg K_a$. Чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота.

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^+ :



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

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

3.1.1. Классификация органических кислот и оснований

Кислоты и основания Бренстеда классифицируют по природе атома при кислотном или основном центре.

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

- О–Н-кислоты – вода, карбоновые кислоты, спирты, фенолы;
- S–Н-кислоты – тиолы, тиофенолы;
- N–Н-кислоты – амины, амиды, имиды;
- C–Н-кислоты – углеводороды и их производные.

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

- аммониевые основания – амины, нитрилы, азотсодержащие гетероциклические соединения;
- оксониевые основания – спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные;
- сульфониевые основания – тиолы, сульфиды.

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

3.1.2. Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований

Сила кислоты или основания определяется положением равновесия кислотно-основного взаимодействия и зависит от разности свободных энергий исходных и конечных соединений. Поэтому факторы, которые стабилизируют сопряженное основание в большей степени, чем кислоту, увеличивают кислотность и уменьшают основность. Факторы, стабилизирующие преимущественно кислоту по сравнению с основанием, действуют в противоположном направлении. Поскольку сопряженные основания, как правило, несут отрицательный заряд, то увеличению кислотности способствуют факторы, стабилизирующие анион.

Влияние строения на силу кислот и оснований

Кислоты Бренстеда

Сила кислоты зависит от природы атома при кислотном центре и от его структурного окружения.

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

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:

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

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

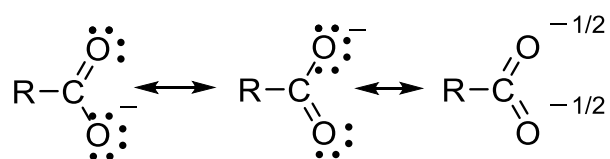
ОН-кислоты < SH-кислоты

	CH ₃ O-H	CH ₃ S-H
<i>pK_a</i>	16,0	10,5

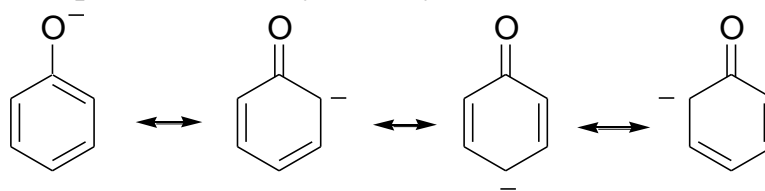
Увеличение кислотности соединений, несмотря на снижение электроотрицательности атомов в подгруппе, связано с увеличением их поляризуемости по мере возрастания радиуса атома. Большая поляризуемость атома способствует лучшей делокализации отрицательного заряда и повышению стабильности сопряженного основания.

При одинаковой природе атома при кислотном центре сила кислоты определяется его структурным окружением. Увеличению силы кислоты способствует делокализация отрицательного заряда в сопряженном основании (анионе) и его рассредоточение на большем количестве атомов.

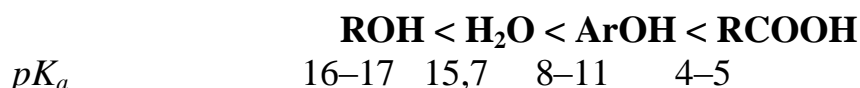
Так, карбоновые кислоты – одни из самых сильных органических кислот. Их сила обусловлена стабилизацией карбоксилат-аниона за счет делокализации отрицательного заряда в сопряженной системе. В результате отрицательный заряд в карбоксилат-анионе рассредоточен между двумя атомами кислорода, а обе связи С–О абсолютно равноценны:



Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, за счет резонансной стабилизации фенолят-аниона, отрицательный заряд которого делокализован по ароматическому кольцу:



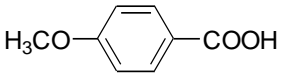
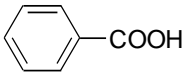
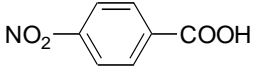
В результате по силе органические ОН-кислоты и вода могут быть расположены в следующий ряд:



Введение заместителя в связанный с кислотным центром углеводородный радикал влияет на силу кислоты. Электроноакцепторные заместители увеличивают, а электронодонорные уменьшают кислотность. Влияние электроноакцепторных заместителей связано с их способностью делокализовать отрицательный заряд и тем самым стабилизировать

сопряженное основание (анион). Влияние электронодонорных заместителей, напротив, приводит к дестабилизации аниона.

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

Кислота	$\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$	H-COOH	$\text{CH}_3\text{-COOH}$
pK_a	2,8	3,7	4,7
Кислота	 $+M > -I$		 $-M \text{ и } -I$
pK_a	4,47	4,2	3,43

Аналогичное влияние оказывают заместители на кислотность спиртов и фенолов.

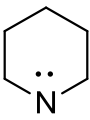
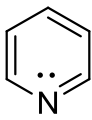
Основания Бренстеда

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

	аммониевые основания > оксониевые основания	
	RNH_2	RON
pK_{BH^+}	~10	~2

Снижение основности связано с тем, что более электроотрицательный атом прочнее удерживает неподеленную пару электронов, которую он должен отдать на образование связи с протоном.

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

Амин			$\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{N:}$
pK_{BH^+}	11,2	5,2	4,3

Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра основность уменьшается:

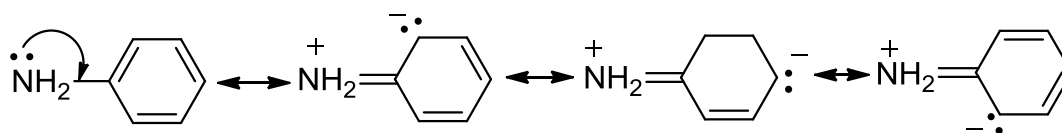
оксониевые основания > сульфониевые основания

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

заместители увеличивают основность алифатических и ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроноакцепторные заместители, напротив, снижают электронную плотность неподеленной пары электронов азота и делают ее менее восприимчивой для атаки протоном:

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

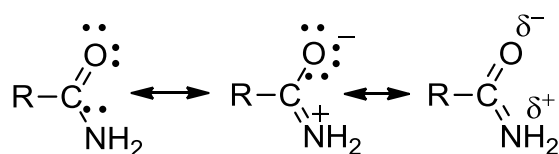
Если свободная пара электронов азота находится в сопряжении с двойной связью или ароматическим кольцом, основность снижается. Так, в анилине свободная пара электронов азота сопряжена с ароматическим кольцом.




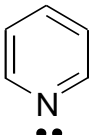

Протонирование анилина приводит к нарушению сопряжения и энергетически менее выгодно, чем протонирование алифатических аминов.

Амин	$\text{CH}_3 \rightarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -NH-C ₆ H ₅
pK_{BH^+}	10,7	4,6	0,9

Амиды карбоновых кислот являются очень слабыми основаниями из-за сопряжения пары электронов азота с карбонильной группой. В результате атом азота приобретает частичный положительный, а атом кислорода – частичный отрицательный заряд, и протонирование амидов происходит, как правило, по атому кислорода:



Основность азотсодержащих гетероциклических соединений также определяется доступностью пары электронов азота для атаки протона. Высокой основностью обладают насыщенные азотсодержащие гетероциклы, в которых атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Основность пиридиниевого атома азота (sp^2 -гибридизация) – ниже. Наконец, пиррольный атом азота практически лишен основных свойств, т.к. его протонирование означает разрушение ароматической гетероциклической системы:

Амин			
pK_{BH^+}	11,27	5,2	-0,3

3.2. Кислоты и основания Льюиса

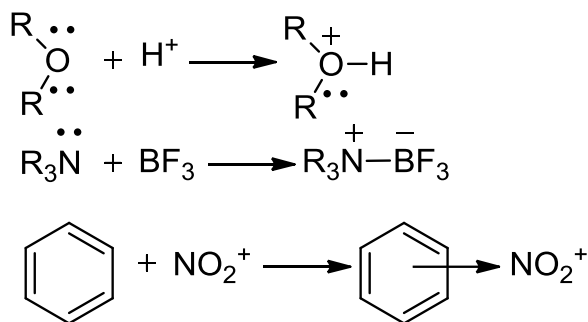
Дж. Льюисом была предложена более общая теория кислот и оснований.

Основания Льюиса – это доноры пары электронов (спирты, алкоголят-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).

Таким образом, основания Бренстеда и Льюиса – это одни и те же частицы и молекулы. Однако основность по Бренстеду есть способность присоединять только протон, в то время как основность по Льюису – понятие более широкое и означает способность к взаимодействию с любой частицей, имеющей низколежащую свободную орбиталь.

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



Единой шкалы для сравнения силы кислот и оснований Льюиса не существует, т.к. их относительная сила будет зависеть от того, какое вещество взято за стандарт (для кислот и оснований Бренстеда таким стандартом является вода). Для оценки легкости протекания кислотно-основного взаимодействия по Льюису Р. Пирсоном была предложена качественная теория «жестких» и «мягких» кислот и оснований.

Жесткие основания обладают высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Они трудно окисляются. Их высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют низкую энергию.

Мягкие основания имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость. Они легко окисляются. Их высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют высокую энергию.

Жесткие кислоты имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость. Они трудно восстанавливаются. Их низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют низкую энергию.

Мягкие кислоты обладают низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Они легко восстанавливаются. Их низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют высокую энергию.

Самая жесткая кислота – H^+ , самая мягкая – CH_3Hg^+ . Наиболее жесткие основания – F^- и OH^- , наиболее мягкие – I^- и H^- .