

Теории кислот и оснований

Классификация реакций и реагентов



В истории развития любой науки наступает момент, когда накопленный фактический материал нуждается в некой систематизации и обобщении. Именно на этих этапах рождаются теории, общие модели, позволяющие объяснить уже установленные факты и предвидеть новые события

Результат органических реакций часто объясняют с позиции кислотно-основных свойств органических соединений

Теория кислот и оснований имеет свою историю

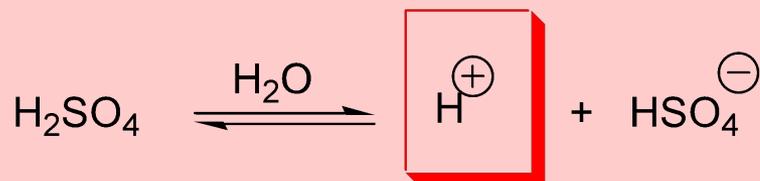
Теория кислот и оснований Льюиса

**Теория кислот и оснований Бренстеда
электростатической**

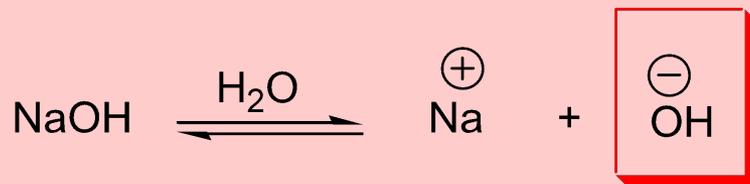
**диссоциации
Аррениуса**

Теория электролитической диссоциации Аррениуса (1890г.)

Согласно Аррениусу кислотами являются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются ионы водорода (протоны):



Основаниями Аррениуса являются электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуются гидроксид-ионы



Сванте-Август Аррениус

19.02.1859 - 1927

За разработку теории электролитической диссоциации Аррениусу была присуждена Нобелевская премия 1903 года

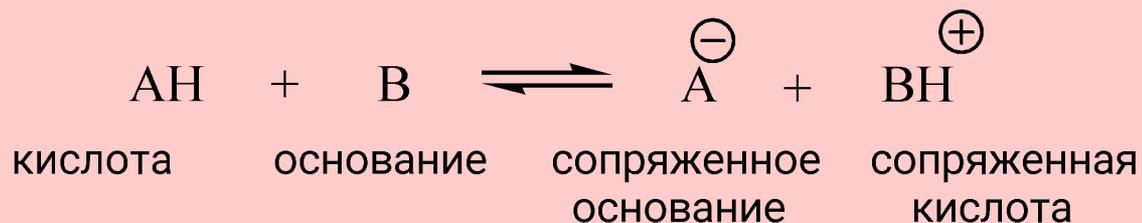
Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда (1923)

Согласно теории Бренстеда кислота является донором, а основание - акцептором протонов; кислоты и основания существуют только как сопряженные пары; протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония.



Йоханнес-Николаус
Брёнстед

22.02.1879 - 17.12.1947



Он установил и количественное соотношение между силой кислот и оснований и их каталитической активностью.

Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда



Количественно кислотность и основность оценивают, как правило, по отношению к воде

Поскольку взаимодействие между кислотой и основанием является очень быстрым и равновесным процессом, то кислотно-основные свойства необходимо рассматривать только с позиций термодинамики. Исключениями выступают, так называемые, СН кислоты.

Мерой кислотности является константа равновесия, называемая константой кислотности (K_a)

$$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$$

Для оценки величин K_a удобно использовать показатель кислотности

$$pK_a = -\lg K_a$$

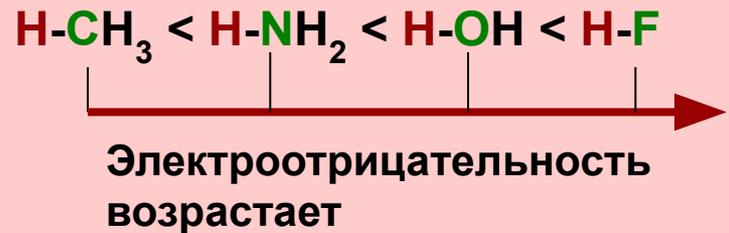
Условно кислоты делят на "сильные" $pK_a < 0$ и "слабые" $pK_a \approx 2-15.7$

Кислота	HI	HBr	H ₂ SO ₄	HF	CH ₃ COOH	H ₂ O	ROH	NH ₃
pK _a	-11	-9	-9	3.4	4.75	15.7	16-18	30

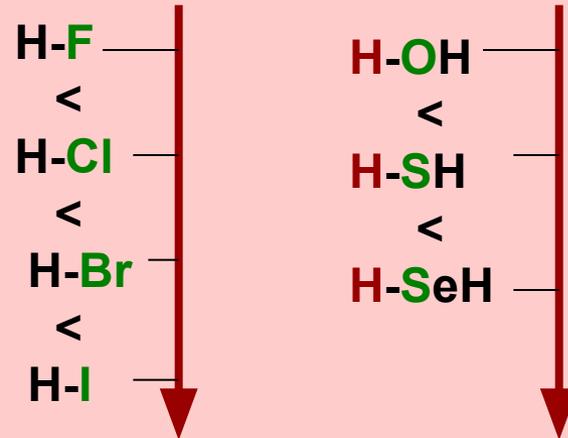
Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

В ряде случаев удастся предсказывать силу кислот на основании положения атомов в таблице Менделеева:

в периодах таблицы кислотность возрастает по мере роста **электроотрицательности** элемента, с которым связан протон



в группах кислотность возрастает с увеличением размера этих атомов



Сложнее предугадать и объяснить кислотность соединений, у которых протон связан с одинаковыми атомами. Например, какая кислота сильнее уксусная (CH_3COOH или хлоруксусная ClCH_2COOH ?

Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

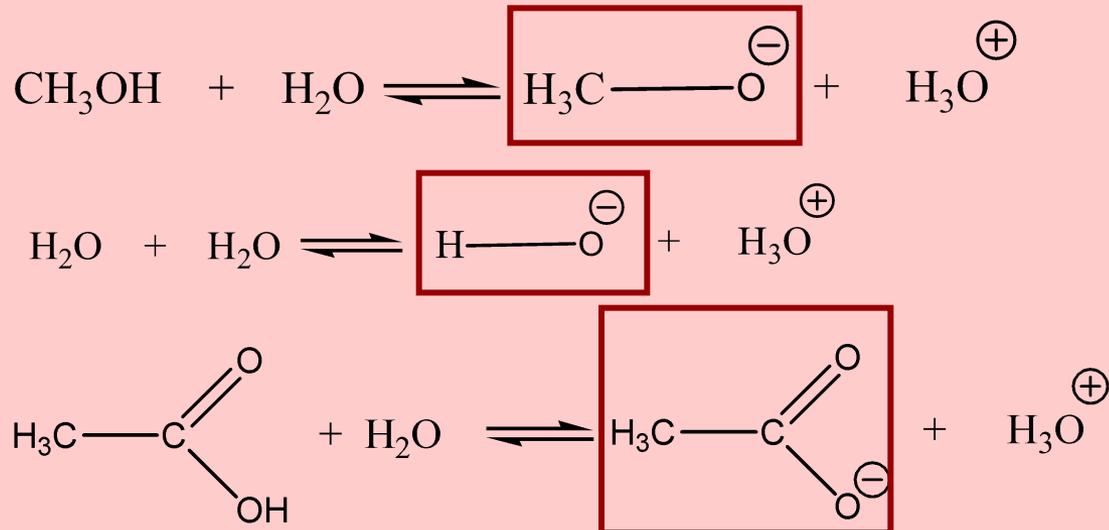
Сила кислоты определяется устойчивостью (стабильностью) ее сопряженного основания



В общем, кислота X-H сильнее кислоты Y-H по той причине, что сопряженное основание (анион) X⁻ стабильней аниона Y⁻

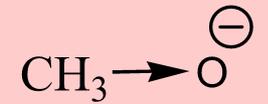
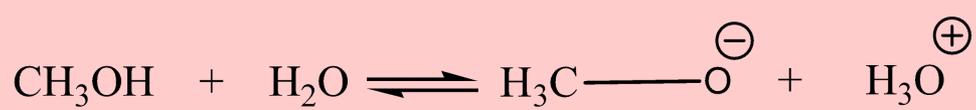
CH₃OH (спирты) < H₂O < CH₃RCOOH (карбоновые кислоты)

Увеличение кислотности

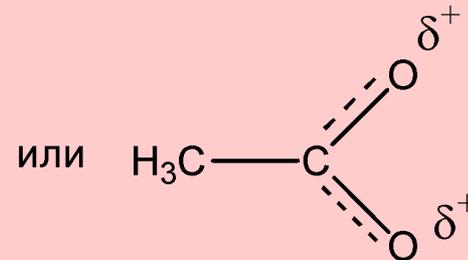
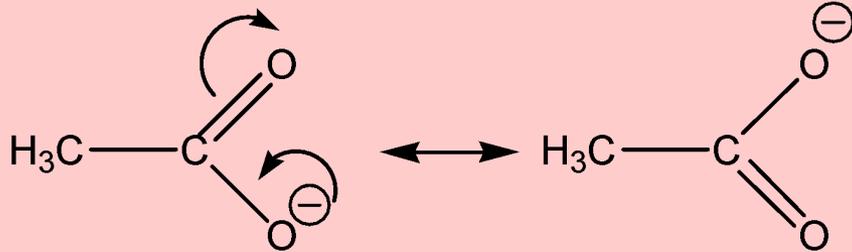
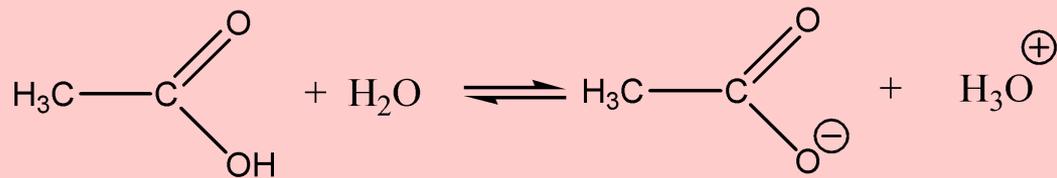
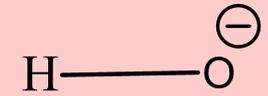
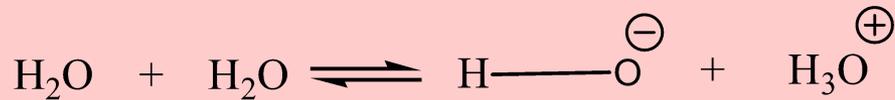


Увеличение стабильности аниона (сопряженного основания)

Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда



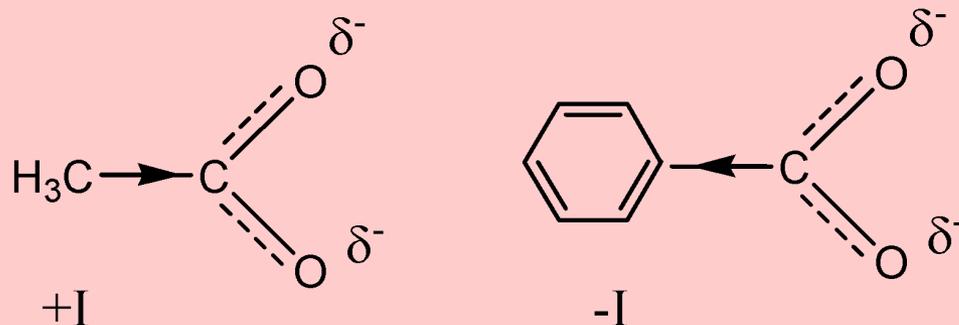
+I эффект



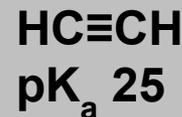
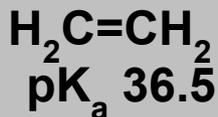
Кислотность уксусной кислоты на много больше кислотности метанола и воды

Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

Бензойная кислота C_6H_5COOH ($pK_a=4.17$) проявляет несколько более сильные кислотные свойства, чем уксусная кислота ($pK_a=4.75$), что объясняется большей стабильностью бензоатаниона по сравнению с ацетат-анионом:



Углеводороды обладают очень низкой кислотностью, но кислотность возрастает в ряду - алканы < алкены < алкины:

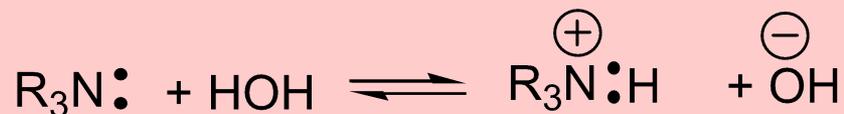


Обычно это объясняют тем, что в том же ряду увеличивается электроотрицательность атома углерода: $sp^3 < sp^2 < sp$.

Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

Основность органических соединений

Силу основания R_3N в воде можно оценить, рассматривая равновесие:



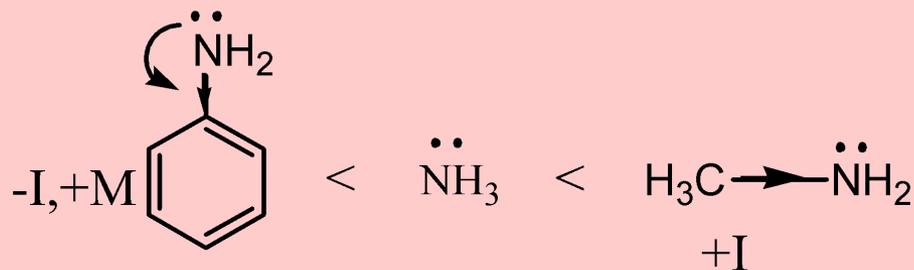
Константа равновесия K_b выражается уравнением:

$$K_b = \frac{[R_3N^+H][OH^-]}{[R_3N]}$$

$$pK_b = -\lg K_b$$

$$pK_a + pK_b = 14.00 \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

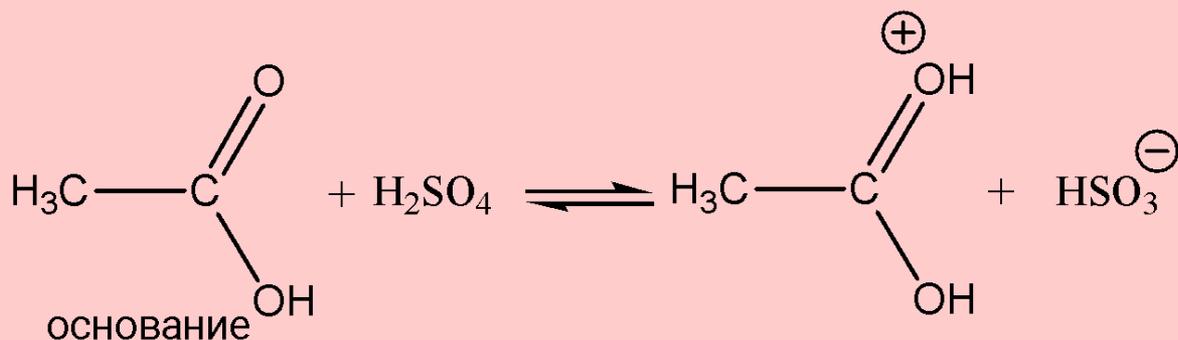
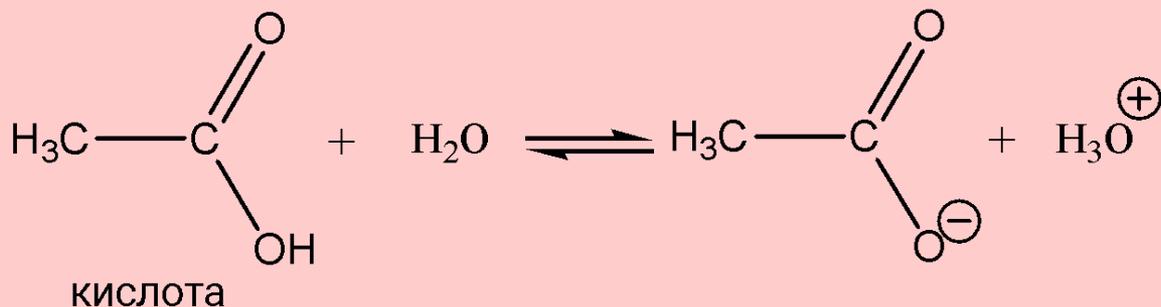
Основность органических соединений тем выше, чем больше электронная плотности на атоме, который является акцептором протонов. Поэтому основность увеличивается в следующем ряду аминов:



Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

Амфотерность органических соединений

Характерной чертой органических соединений является амфотерность, т.е. способность выступать как кислотой, так и основанием при смене среды:



Электронная теория кислот и оснований, или Теория Льюиса (1926)



Электронная теория кислот и оснований является наиболее общей теорией кислот и оснований

По Льюису

кислоты - это вещества, способные принимать электронную пару (акцептор электронной пары), а основания - вещества, способные давать электронную пару (доноры электронной пары)

Джилберт Ньютон Льюис
23 октября 1875 г. – 23 марта 1946 г.

К кислотам Льюиса относятся не только протон H^+ , но и все катионы, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева: AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SbX_5 , SnX_4 , ZnX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

К основаниям Льюиса - все анионы OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^- и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары или π -связи - H_2O , ROH , ROR , $\text{RCH}=\text{O}$, RSH , NH_3 , R_3N , $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{R-C}_6\text{H}_5$ и др.

Теория кислот и оснований

Таким образом, теория кислот и оснований Бренстеда есть частный случай теории кислот и оснований Льюиса

Если в результате реакции происходит передача протона – речь идет о кислотно-основных взаимодействии по Бренстеду:



Если в результате реакции происходит передача электронной пары – речь идет о кислотно-основном взаимодействии по Льюису:



Классификация реагентов органических реакций

В настоящее время кислоты Льюиса называют **электрофилами**, а основаниями Льюиса - **нуклеофилами**

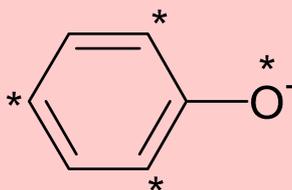
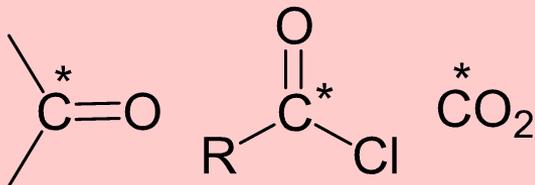
Электрофилы:

H^+ , HNO_3 , H_2SO_4 , HNO_2 , (т.е. соответственно $^+NO_2$, $^+SO_3$, ^+NO), PhN_2^+ , BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, Br_2 , I^*-Cl , H_2O_2 , O_3 ,



Нуклеофилы:

H^- , H_2N^- , HO^- , RO^- , RS^- , $RCOO^-$, Hal^- , HSO_3^- , ^-CN , $RC\equiv C^-$, $^-CH(COOEt)_2$,



R^*MgBr , R^*Li , $LiAlH^*_4$

Классификация органических реакций

Все многообразие органических реакций можно разделить всего на пять классов по типу превращений субстрата и несколько подклассов по типу реагента

Субстрат – молекула, на которую воздействуют во время реакции

Реагент – молекула, или интермедиат, которая / ый воздействует во время реакции на субстрат

1. Реакции замещения



Данный тип реакций обозначают буквой S (от английского слова "замещение" - substitution)

По типу реагента эти реакции разделяют на следующие подклассы:

Классификация органических реакций

1. Реакции замещения

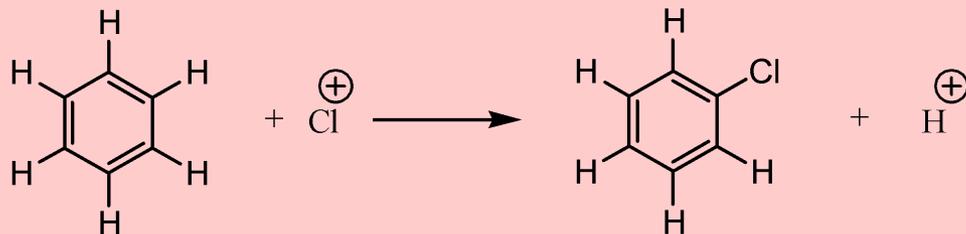


а) Нуклеофильное замещение S_N



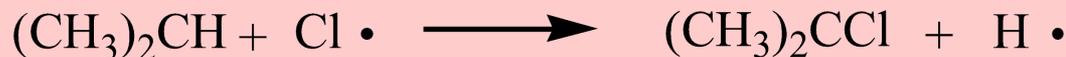
Один из наиболее распространенных типов органических реакций в алифатическом ряду, когда один нуклеофил замещает (вытесняет) другой

б) Электрофильное замещение S_E



Наиболее часто встречается в реакциях ароматических соединений

в) Свободнорадикальное замещение S_R



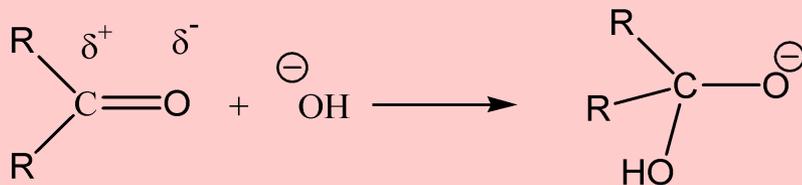
Этот тип реакций распространен в ряду алканов

Классификация органических реакций

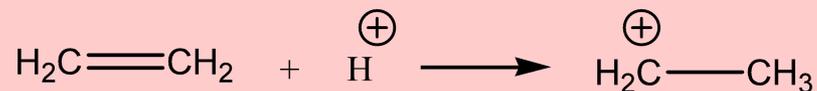
2. Реакции присоединения

Обозначаются символом А или А_d от английского «Addition» - присоединение. К ним относятся реакции присоединения различных реагентов к кратным связям:

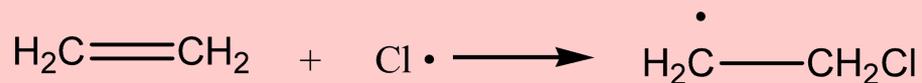
а) Нуклеофильное присоединение А_N или Ad_N



б) Электрофильное присоединение А_E или Ad_E



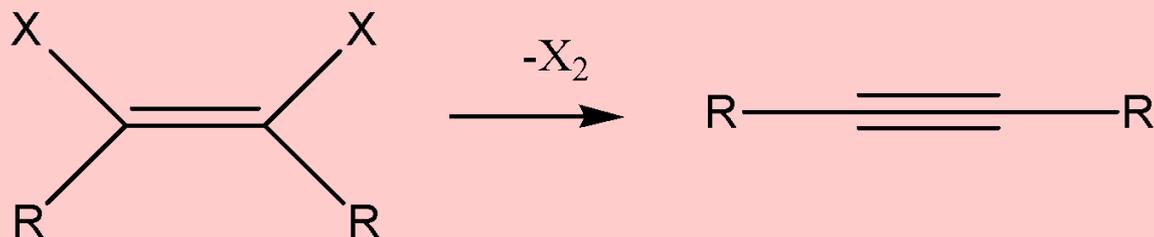
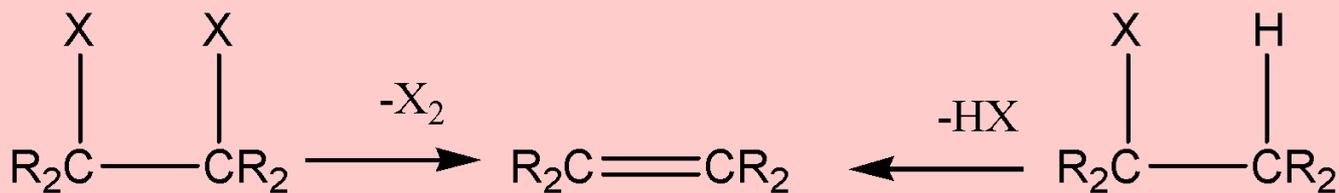
в) Свободнорадикальное присоединение А_R или Ad_R



Классификация органических реакций

3. Реакции элиминирования

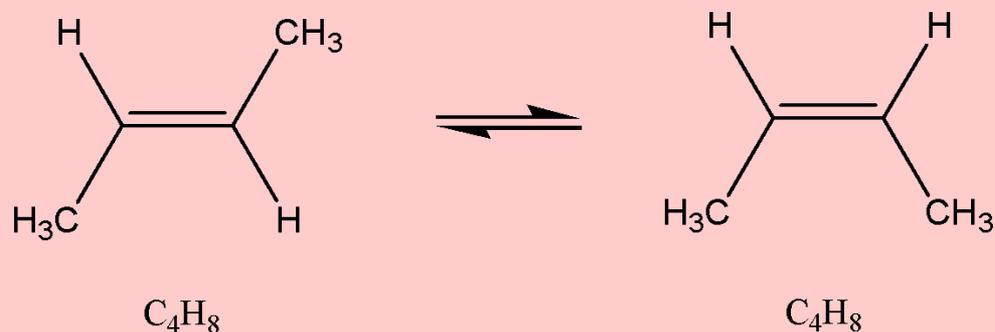
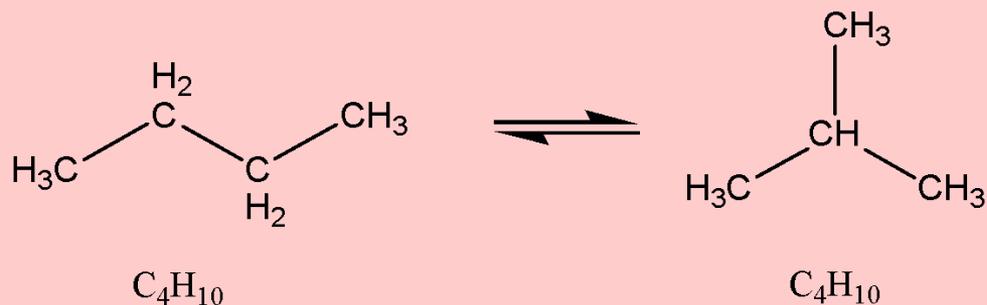
Обозначают символом E от английского «Elimination» - отщепление. Эти реакции приводят к образованию соединений с кратными связями – двойными и тройными:



Классификация органических реакций

4. Перегруппировки или изомеризации

Чрезвычайно характерные для органических соединений реакции, при которых изменяется порядок связывания атомов в молекулах, но сохраняется их число. Как правило, обратимы.



Классификация органических реакций

5. Реакции циклоприсоединения

Циклоприсоединением называют реакции, в которых две или несколько ненасыщенных молекул соединяются с образованием одного циклического продукта и происходит общее уменьшение кратности связей:

