

# 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**

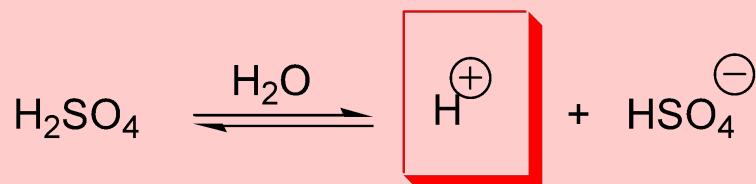
**Теория кислот и оснований Льюиса**

**Теория кислот и оснований Бренстеда  
электростатической**

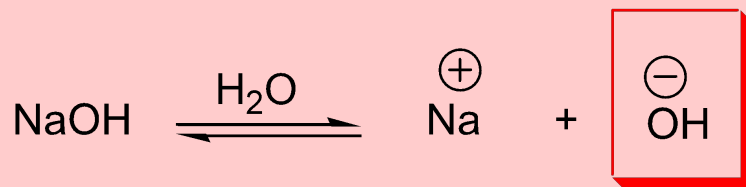
**диссоциации  
Аррениуса**

# 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

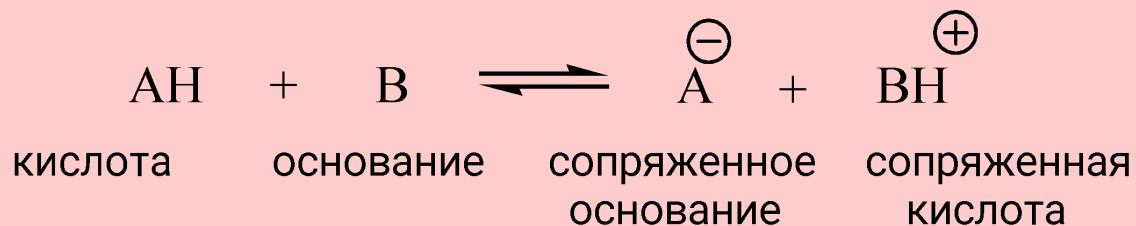
# Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда (1923)

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.



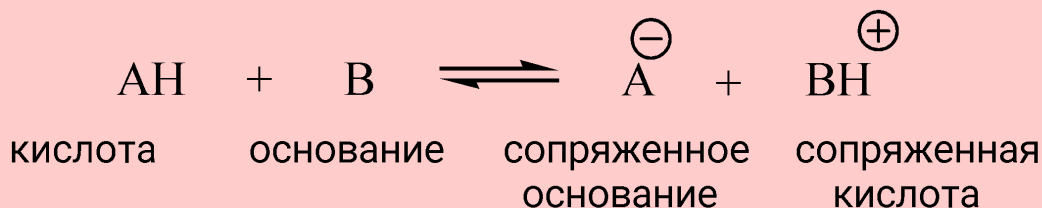
Йоханнес-Николаус  
Брёнстед

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 ( $K_a$ )

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

Для оценки величин  $K_a$  удобно использовать показатель кислотности

$$pK_a = -\lg K_a$$

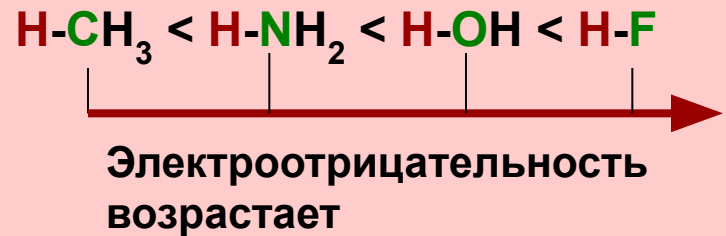
Условно кислоты делят на "сильные"  $pK_a < 0$  и "слабые"  $pK_a \approx 2-15.7$

Кислота	HI	HBr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	ROH	NH <sub>3</sub>
$pK_a$	-11	-9	-9	3.4	4.75	15.7	16-18	30

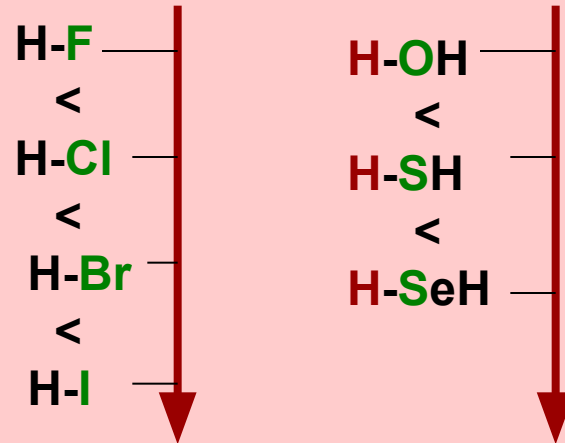
# Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

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



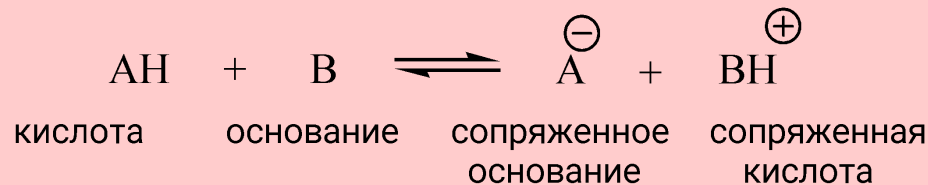
в группах кислотность возрастает с увеличением размера этих атомов



Сложнее предугадать и объяснить кислотность соединений, у которых протон связан с одинаковыми атомами. Например, какая кислота сильнее уксусная ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  или хлоруксусная  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ?

# Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

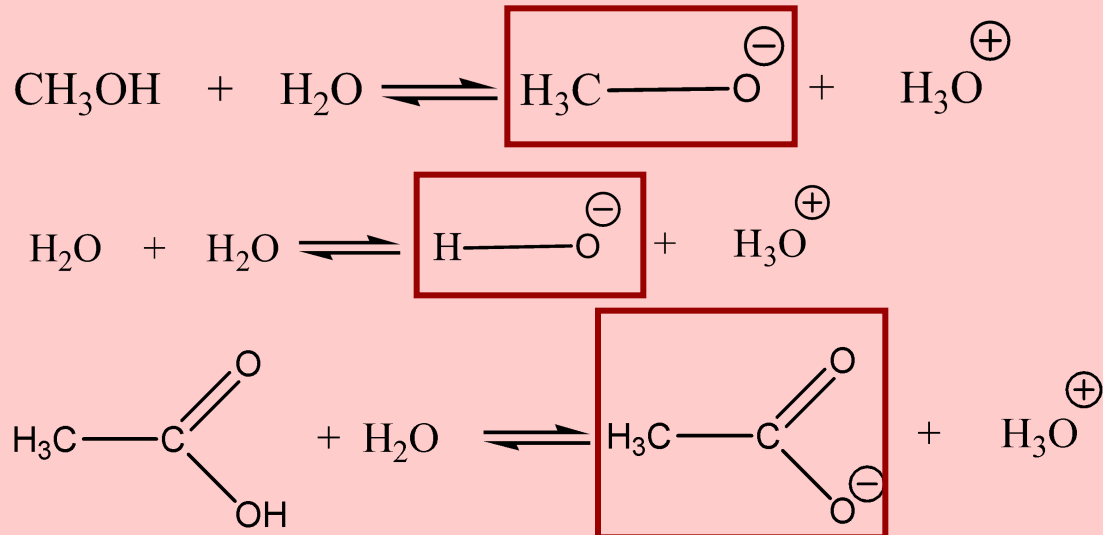
**Сила кислоты определяется устойчивостью (стабильностью) ее сопряженного основания**



**В общем, кислота X-H сильнее кислоты Y-H по той причине, что сопряженное основание (анион) X<sup>-</sup> стабильней аниона Y<sup>-</sup>**

**CH<sub>3</sub>OH (спирты) < H<sub>2</sub>O < CH<sub>3</sub>RCOOH (карбоновые кислоты)**

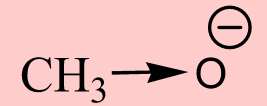
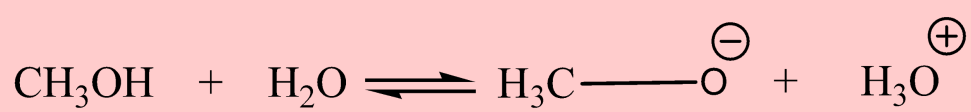
**Увеличение кислотности**



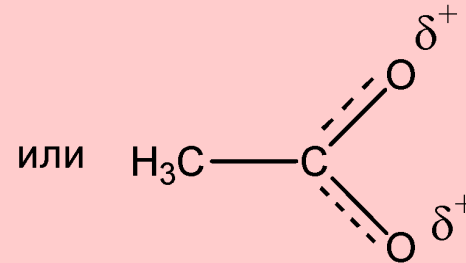
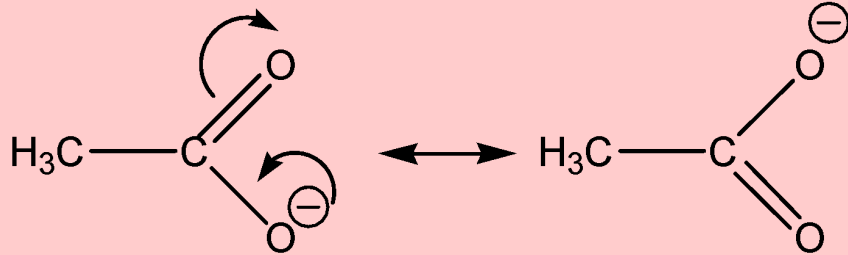
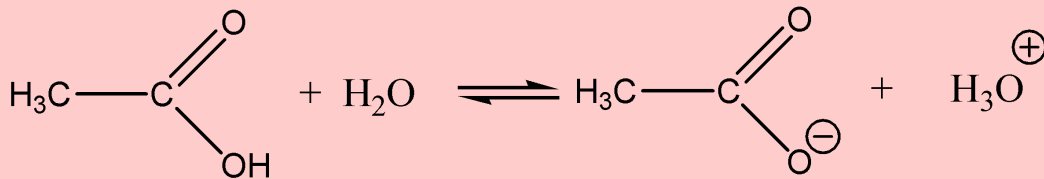
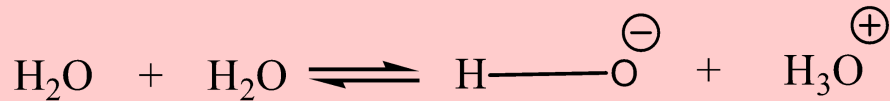
**Увеличение стабильности аниона (сопряженного основания)**



# Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда



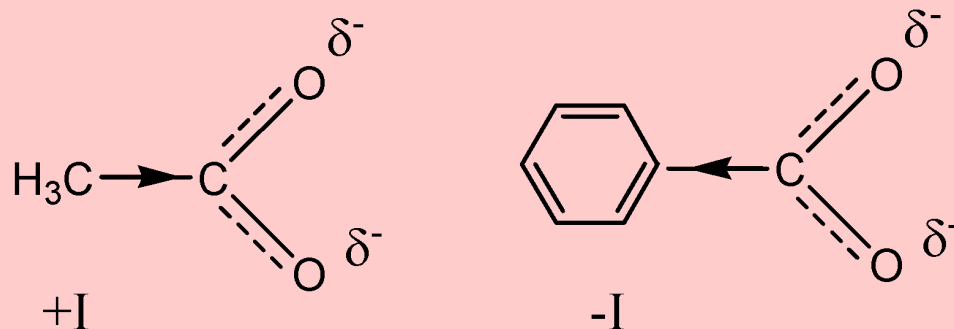
+I эффект



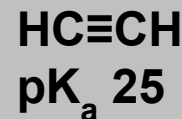
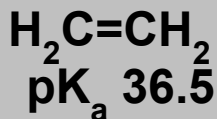
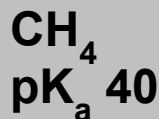
**Кислотность уксусной кислоты на много больше кислотности метанола и воды**

## 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:

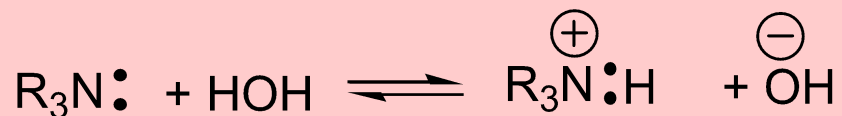


Обычно это объясняют тем, что в том же ряду увеличивается электроотрицательность атома углерода:  $sp^3 < sp^2 < sp$ .

# Протонная теория, или теория кислот и оснований Бренстеда

## Основность органических соединений

Силу основания  $R_3N$  в воде можно оценить, рассматривая равновесие:



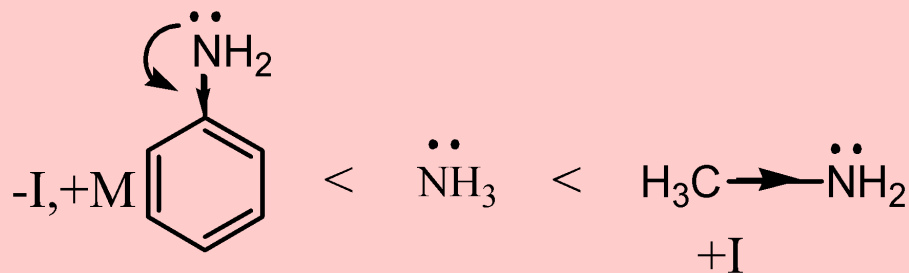
Константа равновесия  $K_b$  выражается уравнением:

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

$$pK_b = -\lg K_b$$

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

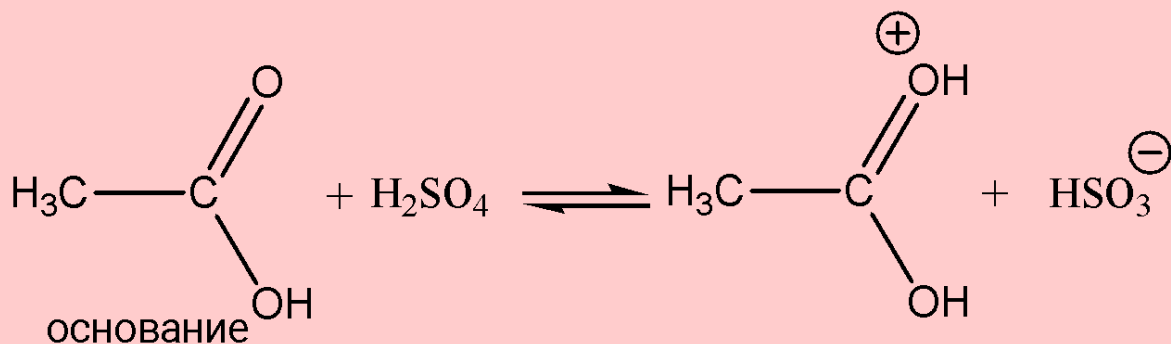
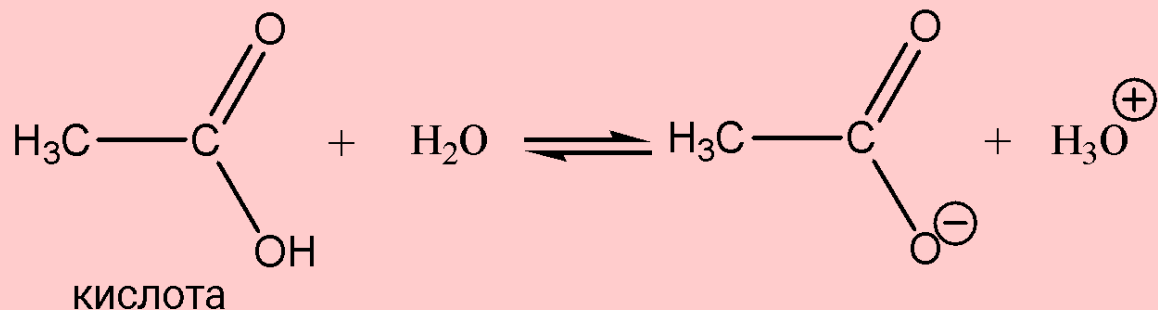
Основность органических соединений тем выше, чем больше электронная плотности на атоме, который является акцептором протонов. Поэтому основность увеличивается в следующем ряду аминов:



# 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.

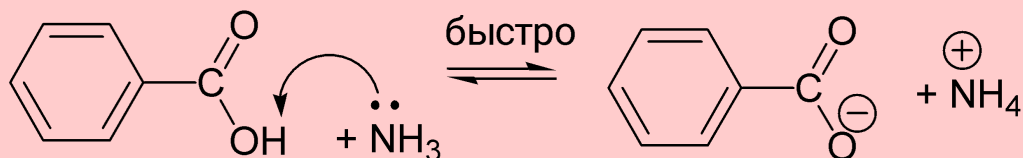
К кислотам Льюиса относятся не только протон  $\text{H}^+$ , но и все катионы, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева:  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{BX}_3$ ,  $\text{SbX}_5$ ,  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{ZnX}_2$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

К основаниям Льюиса - все анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары или  $\pi$ -связи -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{ROR}$ ,  $\text{RCH}=\text{O}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{R-C}_6\text{H}_5$  и др.

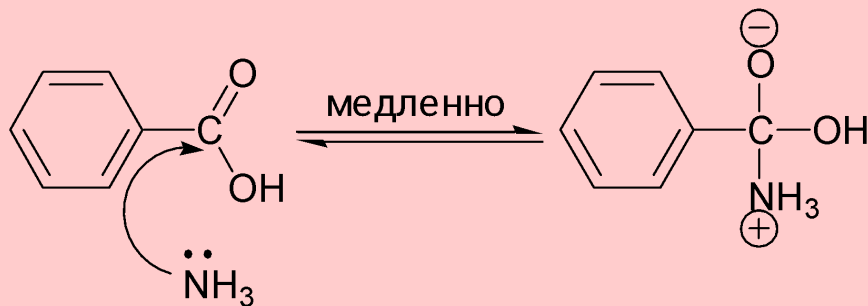
# Теория кислот и оснований

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**

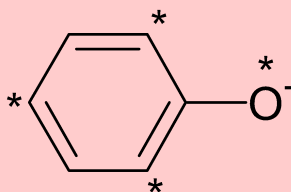
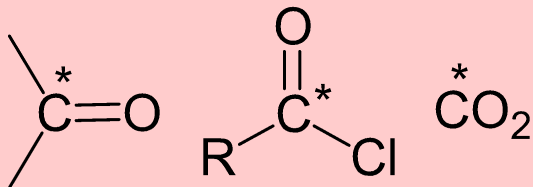
## Электрофилы:

$H^+$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_2$ , (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:

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



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

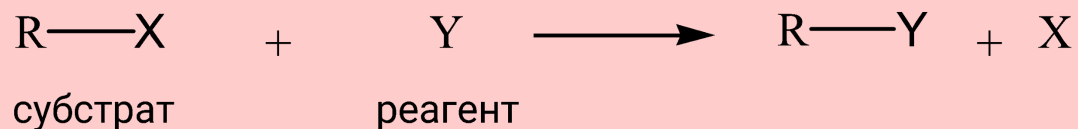
# Классификация органических реакций

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



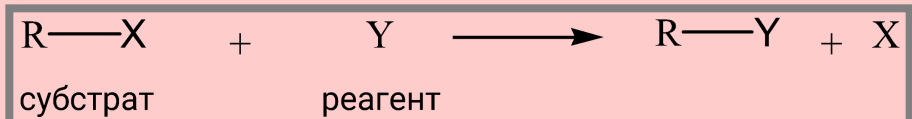
Данный тип реакций обозначают буквой S (от английского слова "замещение" - substitution)

По типу реагента эти реакции разделяют на следующие подклассы:



# Классификация органических реакций

## 1. Реакции замещения

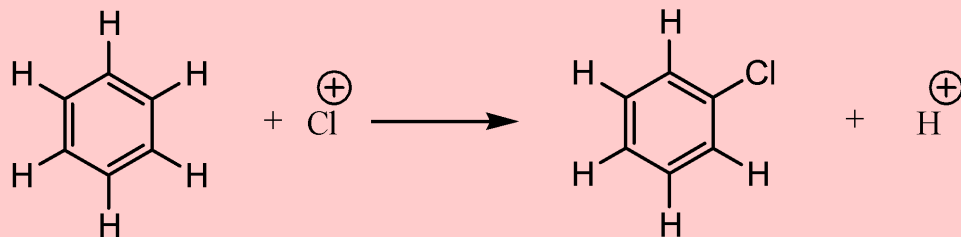


### а) Нуклеофильное замещение $S_N$



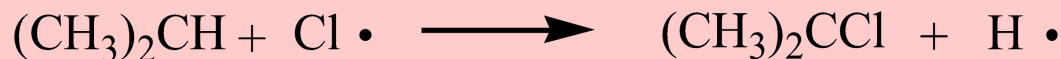
Один из наиболее распространенных типов органических реакций в алифатическом ряду, когда один нуклеофил замещает (вытесняет) другой

### б) Электрофильное замещение $S_E$



Наиболее часто встречается в реакциях ароматических соединений

### в) Свободнорадикальное замещение $S_R$



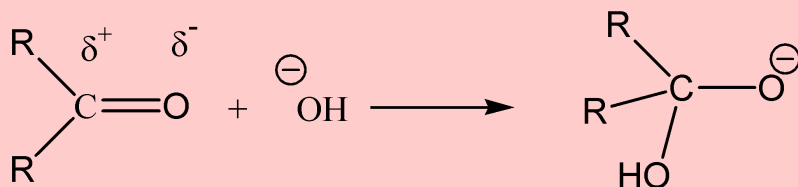
Этот тип реакций распространен в ряду алканов

# Классификация органических реакций

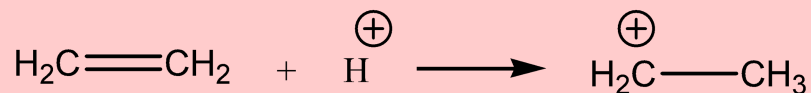
## 2. Реакции присоединения

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

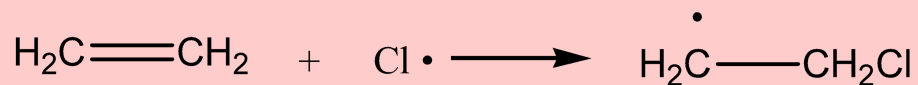
### а) Нуклеофильное присоединение $A_N$ или $Ad_N$



### б) Электрофильное присоединение $A_E$ или $Ad_E$



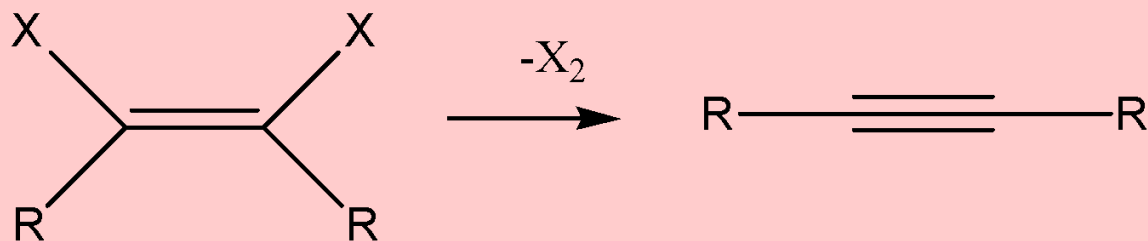
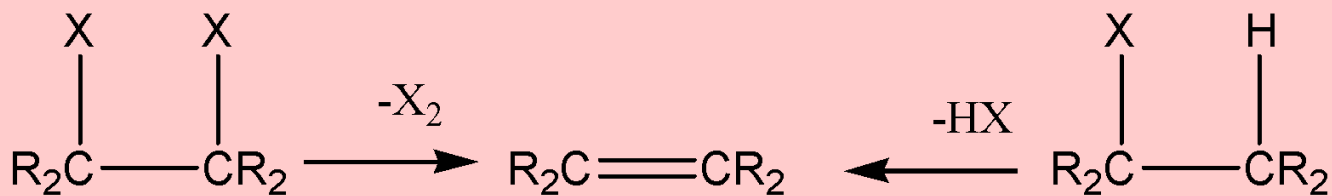
### в) Свободнорадикальное присоединение $A_R$ или $Ad_R$



# Классификация органических реакций

## 3. Реакции элиминирования

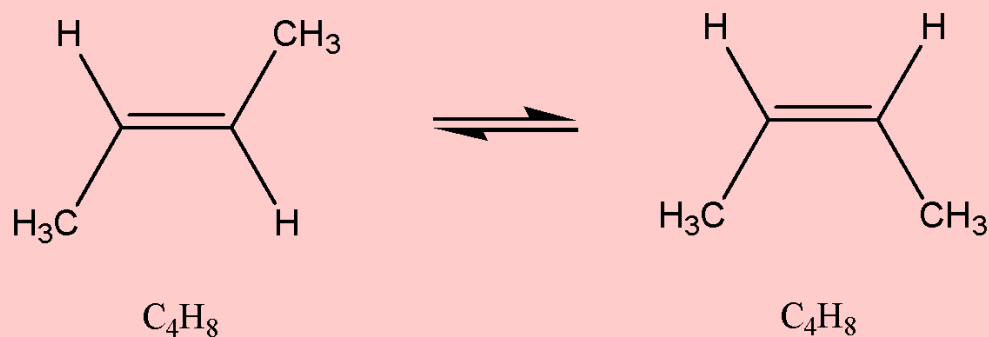
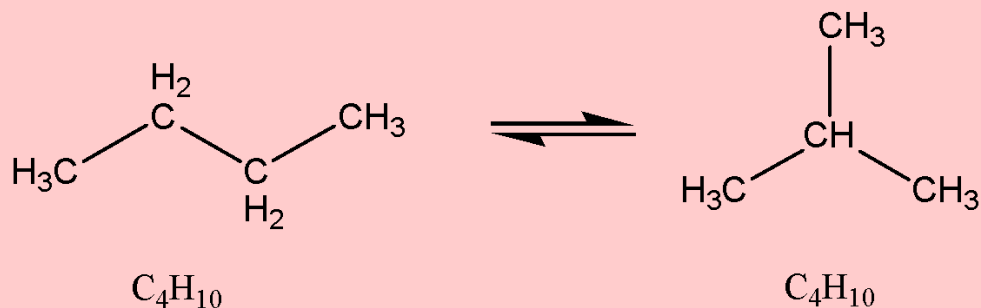
Обозначают символом E от английского «Elimination» - отщепление. Эти реакции приводят к образованию соединений с кратными связями – двойными и тройными:



# 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:

