

§1 Основные положения теории Бренстеда-Лоури и Льюиса.

Согласно протолитической теории, разработанной независимо друг от друга Бренстедом и Лоури:

кислоты – это вещества, способные отдавать протон (доноры протона).

основания – это вещества, способные принимать протон (акцепторы протонов).

Кислотность и основность существуют не сами по себе, а являются свойствами относительными. Кислота и основание образуют кислотно-основную сопряженную пару:



Наиболее важным случаем является образование кислотно-основных сопряженных пар в водном растворе:



основание

Кислота и основание в кислотно-основной паре взаимосвязаны: чем сильнее (слабее) кислота, тем слабее (сильнее) сопряженное основание.

Типы органических кислот

Элемент и связанный с ним атом водорода называют кислотным центром. По природе кислотного центра органические соединения можно классифицировать на следующие типы (кислоты Бренстеда):

ОН – кислоты (спирты, фенолы, карбоновые кислоты);

NH – кислоты (амины, амиды карбоновых кислот, гетероциклические азотсодержащие гетероциклы – пиррол, имидазол, пиразол);

SH – кислоты (тиолы);

CH – кислоты (углеводороды).

Типы органических оснований

Основания Бренстеда делятся на две группы:

n – основания (ониевые основания) – это органические соединения, имеющие в молекуле гетероатом с неподеленной парой электронов. Классифицируются в зависимости от центра основности:

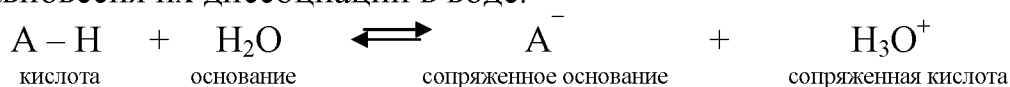
- аммониевые (первичные R-NH_2 , вторичные R_2NH , третичные R_3N алифатические и ароматические амины, нитрилы $\text{R-C}\equiv\text{N}$);

- оксониевые (спирты R-OH, простые эфиры R-O-R, альдегиды R-C(O)H, кетоны R-C(O)-R₁, функциональные производные карбоновых кислот R-C(O)-X, где X – OR, NH₂, галогены);
- сульфониевые (тиоспирты R-SH, тиоэфиры R-S-R₁)

π – основания – это группа органических соединений, у которых центром основности являются электроны локализованной π -связи или π -электронное облако сопряженной системы (алкены, алкадиены, арены).

§2. Сила кислот и оснований Бренстеда. Шкала кислотности pK_a и pK_b .

В качестве характеристики силы кислот и оснований используют константу равновесия их диссоциации в воде:



Согласно закону действующих масс, константа равновесия

$$K_p = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как вода присутствует в большом избытке, то ее концентрация остается практически постоянной и равна 55,5 моль/л. Произведение двух постоянных величин (константы равновесия и концентрации воды) есть также величина постоянная, называемая константой кислотности K_a :

$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad K_a = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Чем больше K_a , тем сильнее кислота. Однако, большинство органических соединений имеют небольшие K_a , то для оценки кислотности пользуются значениями pK_a :

$$pK_a = -\lg K_a$$

Чем меньше pK_a , тем сильнее кислота.

Аналогично для характеристики оснований вводят величину K_b или pK_b .



В водном растворе основность и кислотность связаны через ионное произведение воды:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Более целесообразно выражать основность показателем кислотности сопряженной кислоты:

$$pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$$

Величины pK можно определить методами потенциометрии и спектрофотометрии.

§3. Факторы, определяющие кислотность.

а) *Электроотрицательность и поляризуемость элемента*, отдающего протон H^+ . По возрастанию кислотности кислоты Бренстеда с различными кислотными центрами, но с одинаковыми заместителями располагаются в ряду



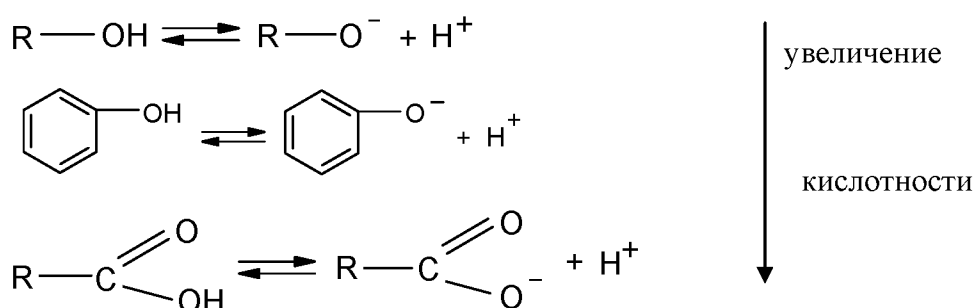
Чем более электроотрицательность элемента в кислотном центре, тем стабильнее будет образующийся анион. Электроотрицательность кислорода 3,5; азота 3,0; серы 2,5; углерода 2,5. Однако на стабильность аниона основное влияние оказывает фактор поляризуемости. В SH-кислотах атом серы больше по размеру и легче поляризуется; отрицательный заряд на атоме серы делокализован в большей степени. Поэтому SH-кислоты в целом более сильные, чем OH, NH и CH-кислоты. Например,



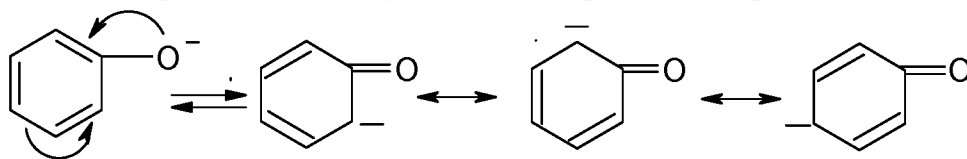
б) *Стабилизация аниона за счет сопряжения*

Одним из основных факторов, определяющих собственную кислотность, является делокализация отрицательного заряда в анионе и вытекающая из этого стабильность аниона.

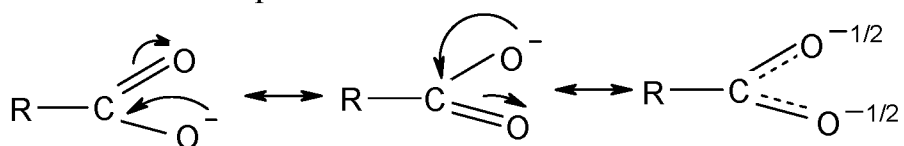
Стабильность аниона значительно повышается, если отрицательный заряд делокализуется по системе сопряженных связей. Например, кислотность OH-кислот увеличивается при переходе от спиртов к фенолам и карбоновым кислотам:



Кислотность фенолов выше по сравнению с алифатическими спиртами, что объясняется повышенной устойчивостью феноксид-иона, в котором отрицательный заряд делокализуется по сопряженной р,π-системе:



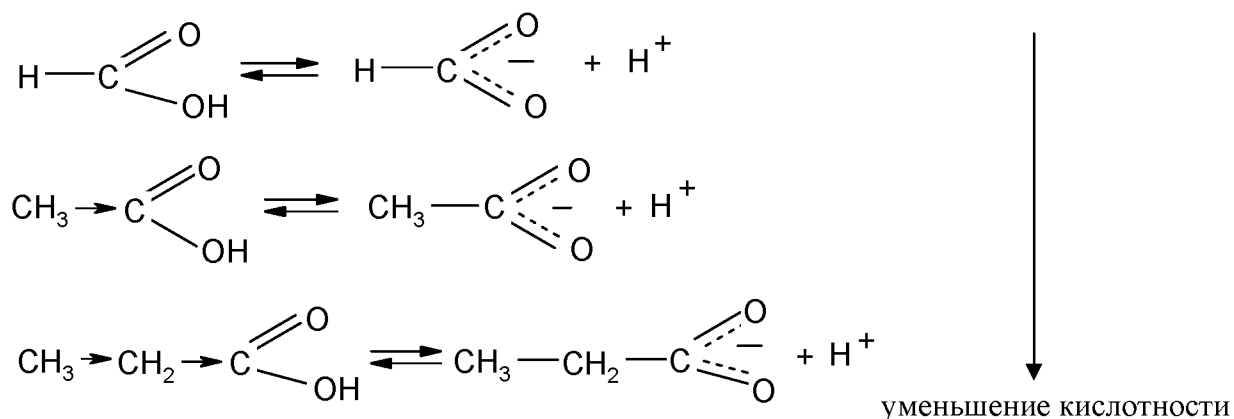
Повышенная кислотность карбоновых кислот по сравнению с фенолами обусловлена устойчивостью ацилат-ионов, в которых отрицательный заряд за счет р,π-сопряжения распределяется равномерно между атомом углерода и двумя атомами кислорода:



в) Влияние электронных эффектов, связанных с кислотным (основным) центром.

Электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность на кислотном центре, дестабилизируют анион и уменьшают кислотность:

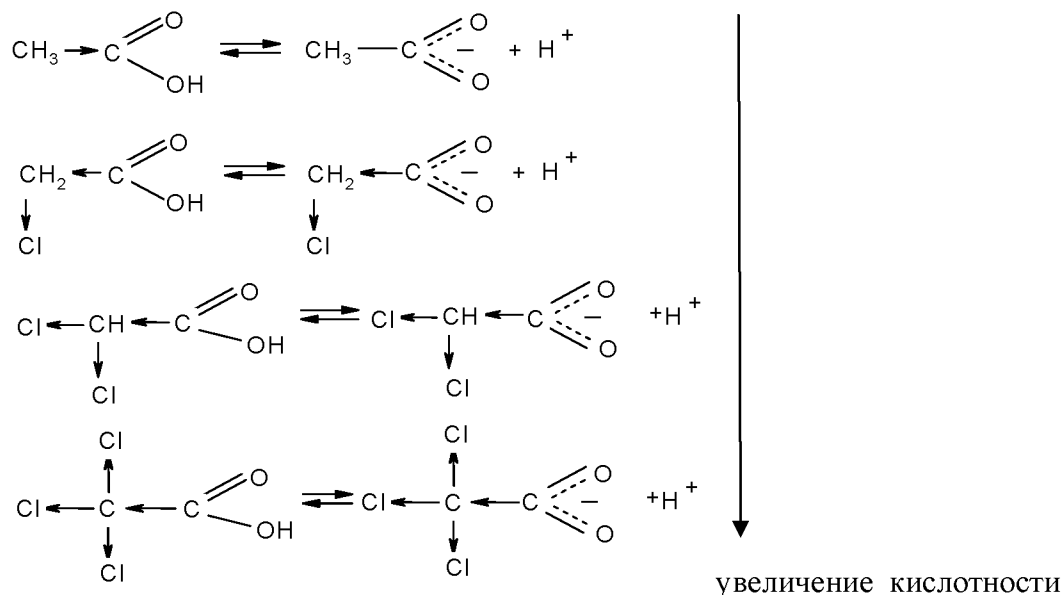
например, алкильные группы в карбоновых кислотах проявляют положительный индуктивный эффект, увеличивают электронную плотность в карбоксильной группе и дестабилизируют карбоксилат-ион. Это способствует уменьшению кислотности в гомологическом ряду монокарбоновых кислот.



Это подтверждают показатели констант кислотности приведенных соединений:

$pK_a(\text{HCOOH}) = 3,75$; $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$; $pK_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 4,87$

Электроноакцепторные заместители уменьшают электронную плотность на кислотном центре, стабилизируют анион и увеличивают кислотность: например, атомы галогенов, проявляя сильный отрицательный индуктивный эффект, уменьшают электронную плотность на кислотном центре, стабилизируют карбоксилат-ион и тем самым увеличивают кислотные свойства:



Показатели констант кислотности приведенных кислот:

$$pK_a(CH_3COOH) = 4,76$$

$$pK_a(ClCH_2COOH) = 2,86$$

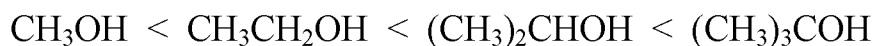
$$pK_a(Cl_2CHCOOH) = 1,25$$

$$pK_a(Cl_3CCOOH) = 0,6$$

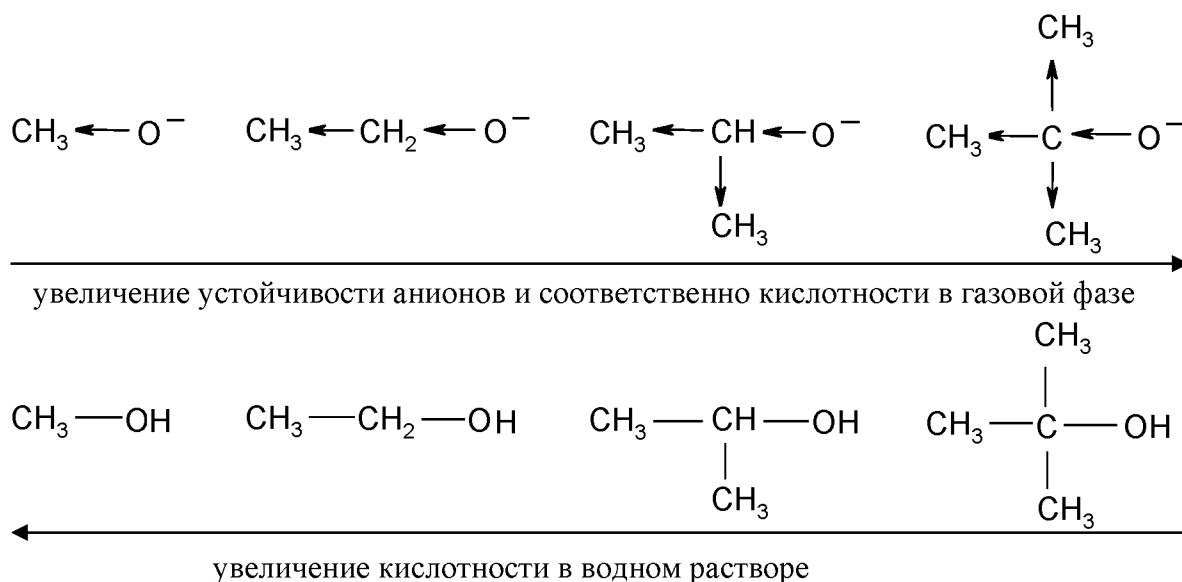
г) Влияние растворителя на кислотные свойства молекул (эффект сольватации).

Влияние сольватации (гидратации) на кислотность может быть достаточно большим. Стабильность аниона существенно зависит от его сольватации (гидратации) в растворе. При сольватации иона происходит перераспределение заряда с участием окружающих его молекул растворителя. Чем полярнее растворитель, тем сильнее сольватация ионов в полярных растворителях. Существует правило: чем меньше размер иона и чем больше локализован в нем заряд, тем лучше он сольватируется.

Почти во всех случаях кислотно-основных взаимодействий считается, что исходные молекулы и образующиеся ионы сольватируются по-разному. Например, кислотность алифатических спиртов в газовой фазе увеличивается с ростом длины и разветвленности радикала, так как алкильные группы могут участвовать в делокализации отрицательного заряда:

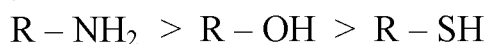


В водном растворе порядок увеличения кислотности данных спиртов меняется на противоположный, что обусловлено лучшей гидратацией небольшого по размеру метоксид-иона и слабой гидратацией разветвленного трет.бутоксид-иона. В газовой фазе спирты характеризуются более сильными кислотными свойствами, чем вода; в водном растворе – более слабые кислоты, чем вода:



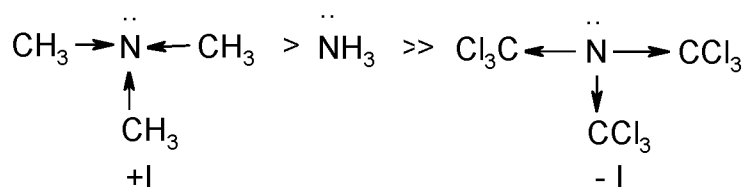
Для качественной оценки основности органических оснований используются те же факторы, что и для оценки кислотности, но их действие на стабильность катиона противоположно действию факторов, определяющих кислотность (за исключением сольватационного эффекта).

Например, сила n-оснований с одинаковым заместителем при гетероатоме уменьшается в ряду



Наиболее сильные основания – амины, т.к. неподеленная пара электронов сравнению с атомами кислорода и серы).

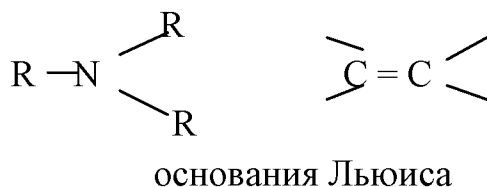
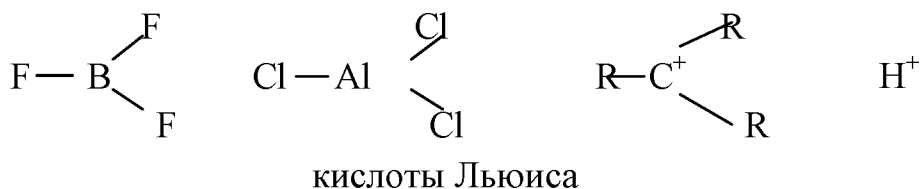
Основные свойства обусловлены доступностью электронной пары гетероатома для связи с протоном, электронным влиянием заместителя и сольватационным эффектом. Например, электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность на гетероатоме и повышают основность; электроноакцепторные заместители уменьшают электронную плотность на гетероатоме и понижают основность:



§4. Теория Льюиса.

Г.Льюис расширил понятие «кислота» и «основание». Согласно его теории **кислоты** – это соединения или катионы, являющиеся акцепторами электронной пары;

основания – это соединения или анионы, являющиеся донорами электронной пары или соединения с двойными связями:



В электронейтральных соединениях, таких, как трифторид бора, хлорид алюминия, хлорид цинка и т.д., «недостаток» электронов проявляется в том, что эти соединения вместо устойчивой октетной оболочки имеют лишь секстет электронов. Они стремятся принять еще пару электронов (т.е. присоединить основание), чтобы создать таким образом октет электронов.

По Льюису, кислотный характер, вопреки теории Бренстеда, не связан с высвобождением протона, так что кислотность $\text{H} - \text{OH}$, $\text{H} - \text{Cl}$ и подобных соединений не отвечает определению Льюиса: только отщепившийся протон представляет собой, по Льюису, кислоту.

