

Teoria Brønsteda-Lowry'ego

Określenie mocy zasady:

- im mocniejszy jest kwas, tym słabsza będzie sprzężona z nim zasada
 - mocny kwas łatwo dysocjuje pozbywając się protonu, sprzężona z nim zasada nie wykazuje w takim razie silnego przywiązania do protonu stąd jest słabą zasadą,
- im większa wartość pK_a sprzężonego kwasu (kwas jest słabszy), tym silniejsza jest zasada
 - słaby kwas dysocjuje w niewielkim stopniu z uwagi na sprzężenie z mocną zasadą, która wykazują silną tendencję do przyciągania protonu nie pozwala mu odejść z cząsteczki (nie pozwala mu zdysocjować)

Przykład 1.

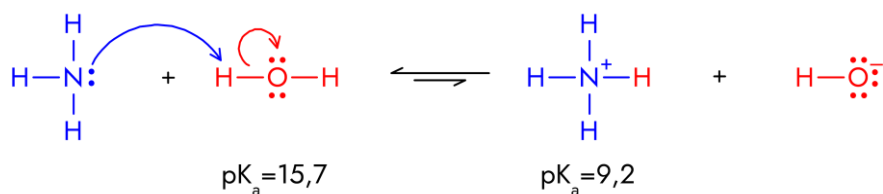
HCl ($pK_a=-7$), CH_3COOH ($pK_a=4,75$) i H_2O ($pK_a=15,7$):

Moc kwasu: $\text{HCl} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{O}$

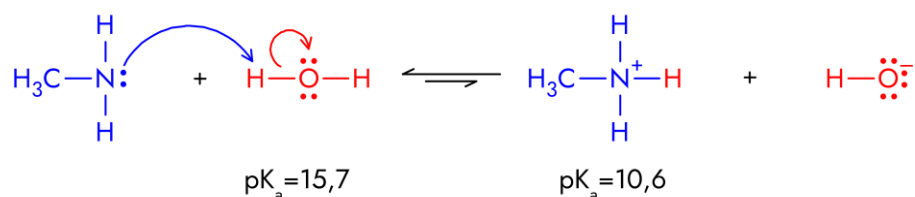
Moc sprzężonej z kwasem zasady: $\text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^-$

Przykład 2.

Aminy zachowują się jak amoniak - są słabymi zasadami. Po rozpuszczeniu amoniaku w wodzie ustala się stan następującej równowagi:



Rozpuszczanie metyloaminy w wodzie powoduje ustalenie się podobnej równowagi:



Teorie kwasów i zasad

W obu przypadkach równowaga reakcji przesunięta jest w lewo, ponieważ występująca po lewej stronie woda jest słabszym kwasem ($pK_a=15,6$) zarówno od kationu amoniowego ($pK_a=9,2$), jak i kationu metyloamoniowego $CH_3NH_3^+$ ($pK_a=10,6$).

I znów można powiązać zasadowość tych substancji z mocą ich sprzężonych kwasów. Sprzężonym kwasem do amoniaku jest jon amoniowy, NH_4^+ ($pK_a=9,2$). Sprzężony kwas do metyloaminy to jon $CH_3NH_3^+$ ($pK_a=10,6$). Ponieważ sprzężony kwas metyloaminy jest słabszym kwasem niż sprzężony kwas amoniaku, możemy wnioskować, że metyloamina jest mocniejszą zasadą niż amoniak.

Struktura a reaktywność, siła wiązania z protonem:

- zmniejsza się, gdy poruszamy się w dół kolumny (grupy), zwiększając jego kwasowość:

pK _a	kwasowość
3,2	H-F
-7	H-Cl
-9	H-Br
-10	H-I



- zmniejsza się, od strony lewej do prawej gdy porównujemy związki pierwiastków z danego okresu układu okresowego:

	H ₃ C-H	H ₂ N-H	HO-H	F-H
pK _a	48	38	15,7	3,2
kwasowość				

kwasowość wzrasta w danym okresie (efekt elektroujemności)			
			
C H ₃ C-H 48	N H ₂ N-H 38	O HO-H 15,7	F F-H 3,2
		S HS-H 7,0	Cl H-Cl -7
		Se HSe-H 3,9	Br H-Br -9
			I H-I -10



Kwasowość wzrasta w obrębie grupy
(efekt siły wiązania)

w tabeli na niebiesko zaznaczono wartość pK_a

Efekt hybrydyzacji:

- atom wodoru w alkinach jest słabo kwasowy. Atomy wodoru w alkenach i alkanach zasadniczo nie wykazują tej właściwości:

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
	etan	eten	acetylen
pK_a	50	44	25
kwasowość			

- W przypadku orbitali zhybrydowanych, orbitale mające większy udział orbitalu s charakteryzują się tym, że elektronu anionu będą miały średnio niższą energię, a tym samym anion będzie bardziej stabilny.

Jakie to ma odniesienie do atomu węgla w węglowodorach ?

- orbitale sp wiązań C-H w acetylenie mają aż 50% charakteru s, w przypadku orbitali sp^2 etenu, mają one 33% charakteru orbitali s, podczas gdy orbitale sp^3 etanu mają tylko 25% charakteru orbitalu s,
- oznacza to, że atomy węgla sp acetyleny, zachowują się tak, jakby były bardziej elektroujemne niż atomy węgla etenu i atomy węgla etanu,
- elektroujemność mierzy zdolność (☺) atomu do utrzymywania elektronów wiązania blisko jądra, a gdy elektronu znajdują się bliżej jądra to układ jest bardziej stabilny,
- atom węgla o hybrydyzacji sp jest efektywnie bardziej elektroujemny niż atom węgla o sp^2 , który z kolei jest bardziej elektroujemny niż atom węgla sp^3 ,

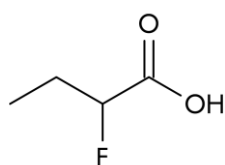
Wpływ podstawników na kwasowość kwasów karboksylowych:

- typ podstawnika wyciągającego elektrony - efekt stabilizujący anion powstały po utracie protonu
- położenie podstawnika wyciągającego elektrony - im dalej znajduje się podstawnik (porównywać można tylko ten sam typ podstawnika) tym mniejszy wywiera wpływ na delokalizację (rozproszenie) ładunku ujemnego w utworzonym po dysocjacji anionie - tym efekt jest słabszy
- ilość podstawników wyciągających elektrony - im więcej w cząsteczce takich podstawników, tym powstały po usunięciu protonu anion karboksylanowy jest stabilniejszy z uwagi na większą delokalizację ładunku ujemnego tym efekt jest silniejszy, a kwas mocniejszy

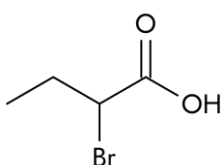
Przykład 3.

Który związek w każdej z par jest bardziej kwasowy ?

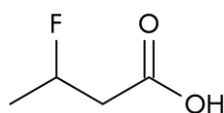
a)



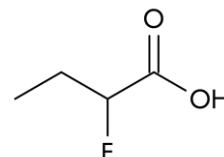
lub



b)



lub

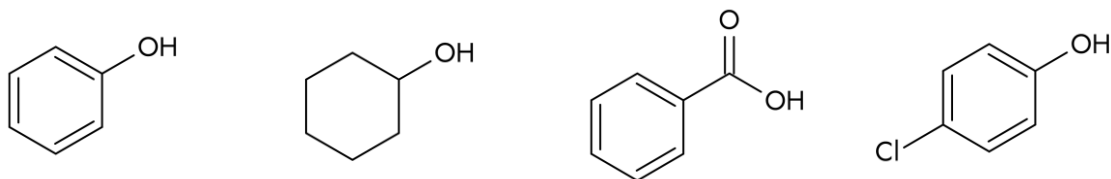


W pierwszej parze fluor i brom są jednakowo odległe od grupy karboksylowej. Fluor jest bardziej elektroujemny niż brom, stąd będzie bardziej ściągał elektrony $\Rightarrow$ efekt sprzyja rozproszeniu ujemnego ładunku anionu po utracie protonu. **Kwas 2-fluorobutanowy jest kwasem silniejszym niż kwas 2-bromobutanowy.**

W drugim przypadku ten sam podstawnik (atom fluoru) znajduje się w różnej odległości od grupy karboksylowej. Im bliżej grupy funkcyjnej znajduje się podstawnik odciągający elektrony tym większy wpływ na nią wywiera. Fluor w kwasie 2-fluorobutanowym w większym stopniu uczestniczy w rozpraszaniu ładunku ujemnego na anionie powstałym po utracie protonu. **Kwas 2-fluorobutanowy kwasem mocniejszym od kwasu 3-fluorobutanowego.**

Przykład 4.

U szereguj następujące związki w kolejności zwiększającej się kwasowości



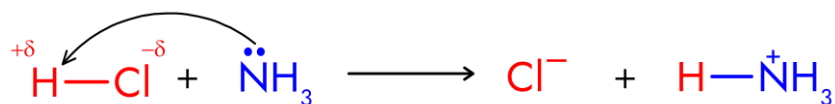
Alkohole są mniej kwasowe niż fenole, a fenole mniej kwasowe niż kwasy karboksylowe. Grupy wyciągające elektrony zwiększają kwasowość fenolu w stosunku do samego fenolu. Stąd, szereg rozpatrywanych związków pod kątem wzrastającej kwasowości prezentuje się następująco:

cykloheksanol < fenol < 4-chlorofenol < kwas benzoesowy

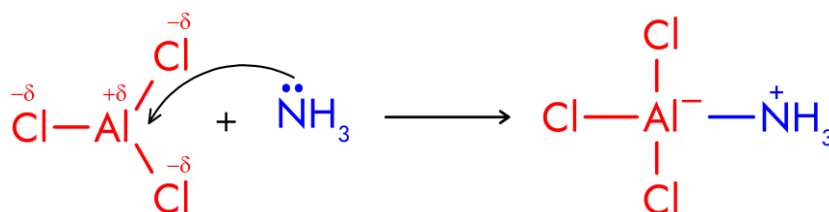
Teoria Lewisa

Główne założenia:

- kwasy są akceptorami par elektronowych
- zasady są donorami par elektronowych

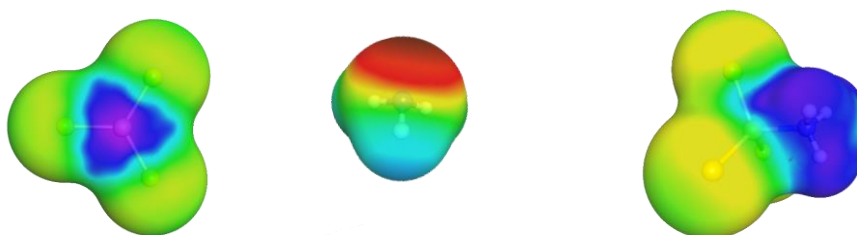


- HCl – kwas Lewisa (akceptor pary elektronowej)
- NH₃ – zasada Lewisa (donor pary elektronowej)



- AlCl₃ – kwas Lewisa (akceptor pary elektronowej)
- NH₃ – zasada Lewisa (donor pary elektronowej)

Substraty i produkt powyższej reakcji przedstawione za pomocą mapy potencjału elektrostatycznego:



W utworzonym kompleksie zachodzi do wielu zmian struktury elektronowej w stosunku do wyjściowych substratów:

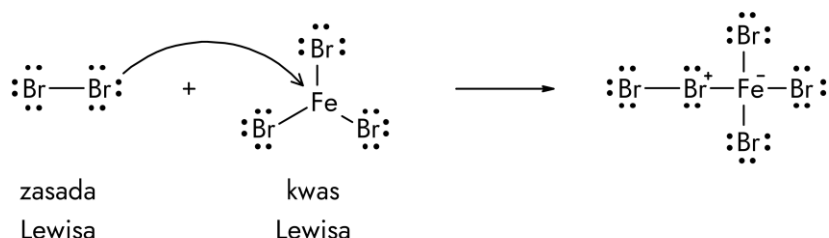
- Zmiana rozkładu ładunku na wszystkich atomach w kompleksie:
 - atomy chloru ściągają elektrony z większej objętości w stosunku do AlCl₃,
 - czterowiązalny atom glinu zyskuje formalny ładunek ujemny;
 - atom azotu wraz z wodorami obarczony jest formalnym ładunkiem dodatnim
- Zmiana hybrydyzacji atomu N z sp² na sp³;
 - dochodzi do wyraźnych zmian w kątach pomiędzy poszczególnymi wiązaniami

Zasady są takie same w teorii Lewisa jak i w teorii Bronsteda-Lowry'ego, ponieważ w teorii Bronsteda-Lowry'ego zasada musi oddać parę elektronów, aby przyjąć proton.

- Teoria kwasów i zasad Lewisa obejmuje wszystkie reakcje kwasowo zasadowe Bronsteda-Lowry'ego.
- Większość reakcji rozważanych w chemii organicznej dotyczy oddziaływania kwas-zasada Lewisa
- Dogłębne zrozumienie teorii kwasów i zasad Lewisa jest bardzo pomocne w zrozumieniu wielu reakcji organicznych.

Przykład 5.

Napisz równanie i wskaż kwas i zasadę Lewisa w reakcji bromu (Br_2) z bromkiem żelaza(III) - FeBr_3 .



Przykład 6.

Porównaj kwasowość i zasadowość Lewisa w BF_3 i NH_3

- BF_3 (trifluorek boru) jest kwasem Lewisa, ponieważ bor ma nieskompletowany oktet elektronowy i może przyjąć parę elektronową.
- NH_3 (amoniak) jest zasadą Lewisa, ponieważ atom azotu ma wolną parę elektronową, którą może przekazać kwasowi Lewisa.

Gdy te dwa związki reagują, powstaje kompleks $\text{F}_3\text{B-NH}_3$, gdzie BF_3 przyjmuje parę elektronową od NH_3 .

Przykład 7.

Na podstawie struktur rezonansowych dla anionu NO_2^- udowodnij że pełni on rolę zasady Lewisa.

Jon azotanowy(III) posiada dwie struktury rezonansowe, z wolnymi parami elektronowymi na atomie tlenu co czyni go zasadą Lewisa

Przykład 8.

Na podstawie struktur rezonansowych jonu NO_2^+ udowodnij że działa on jako kwas Lewisa.

Jon nitrylowy (NO_2^+) posiada dwie struktury rezonansowe z nieskompletowanym oktetem elektronowym na atomie azotu, stąd działa on jako akceptor pary elektronowej czyli jest kwasem Lewisa.