

Właściwości kwasowo-zasadowe związków organicznych



KATEDRA
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

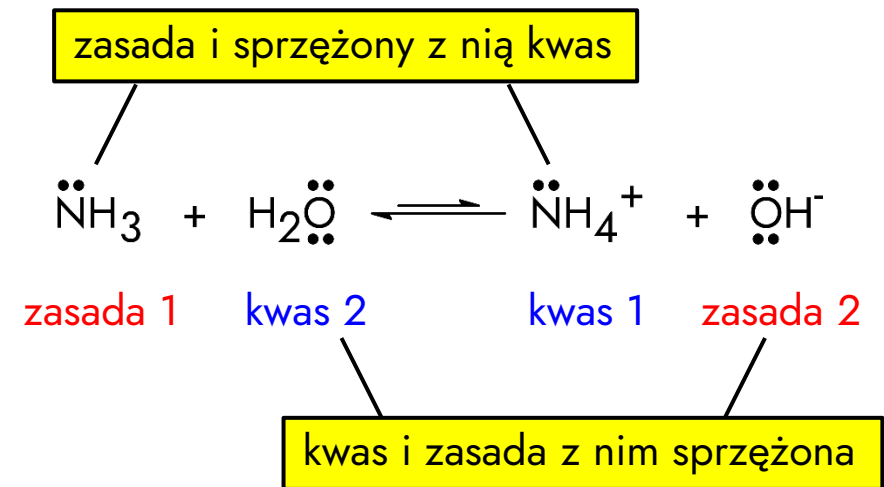
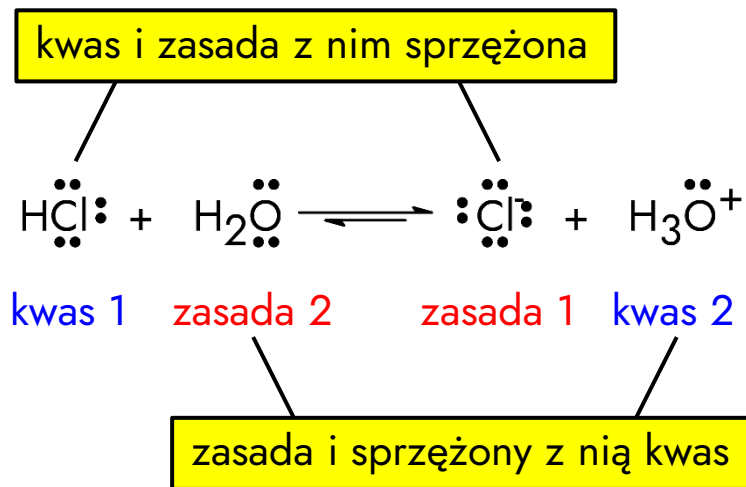
Teoria Brønsteda-Lowry'ego

- reakcje kwasowo-zasadowe w teorii B-L dotyczą przeniesienia protonu (kationu wodorowego)
- kwas w teorii B-L to indywidualum chemiczne oddające proton, posiadające wiązanie atom-H.
- zasada w teorii B-L to indywidualum chemiczne przyjmujące proton, posiadające wolną parę elektronową.

Reakcje kwasowo-zasadowe są odwracalne (strzałki w dwie strony różnych długości)

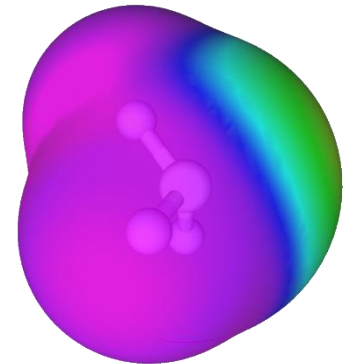
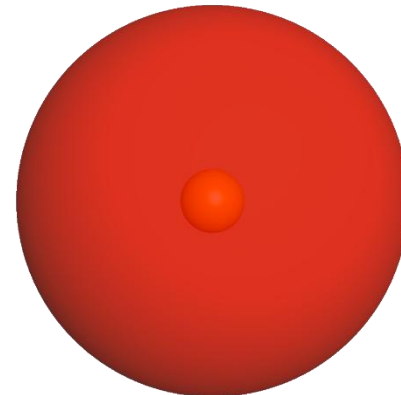
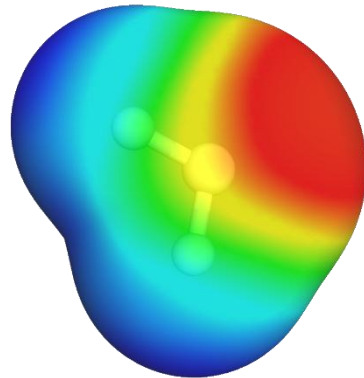
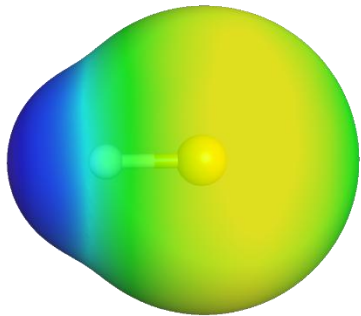
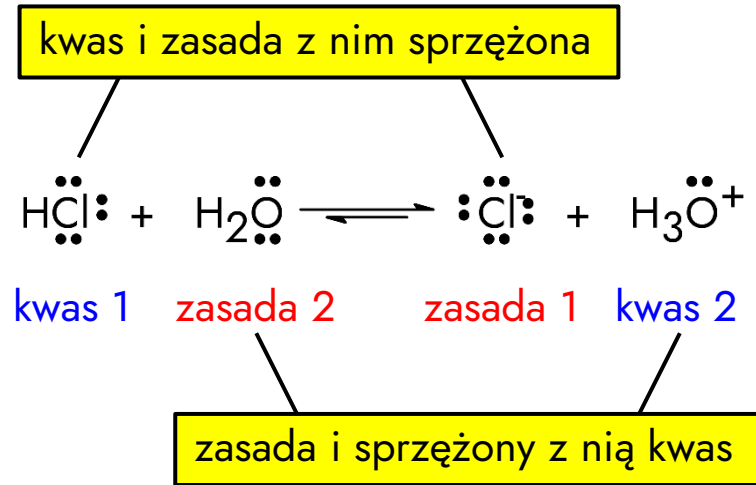
H₂O może pełnić rolę kwasu lub zasady

Im **mocniejszy** jest **kwas** tym **słabsza** sprzężona z nim **zasada**



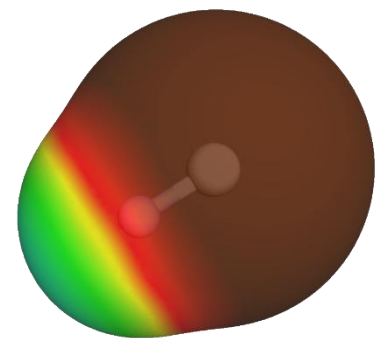
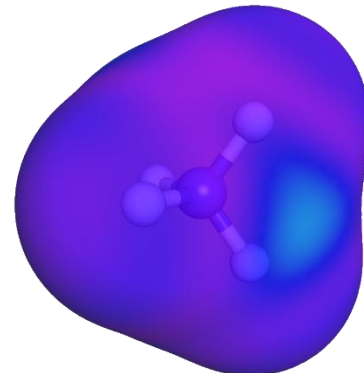
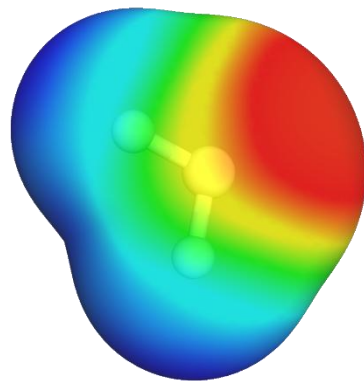
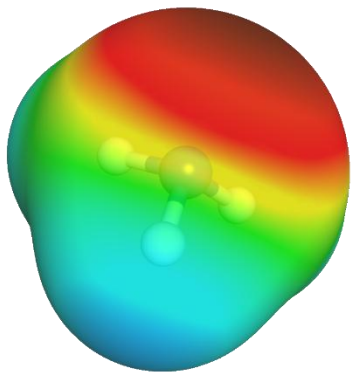
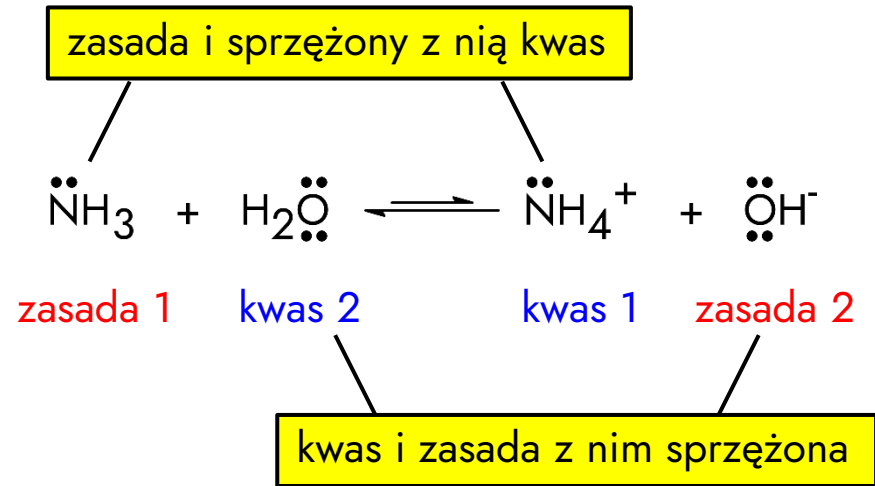
- jon H₃O⁺ jest najsilniejszym kwasem jaki może występować w H₂O = każdy kwas przeniesie H⁺ do H₂O
- jon OH⁻ jest najsilniejszą zasadą jak może występować w H₂O = każda mocniejsza zasada niż wodorotlenek usunie H⁺ z H₂O

Teoria Brønsteda-Lowry'ego – mapy potencjału elektrostatycznego



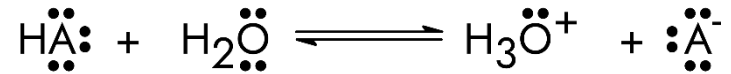
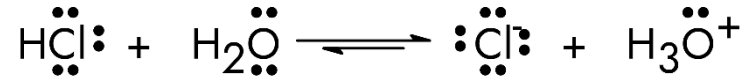
Mapy potencjału elektrostatycznego kolejno dla HCl, H₂O, Cl⁻, H₃O⁺:

Teoria Brønsteda-Lowry'ego – mapy potencjału elektrostatycznego



Teoria Brønsteda-Lowry'ego – pK_a i pH

- stan równowagi kwasowo-zasadowej jest przesunięty w stronę słabszego kwasu,



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} = K[\text{H}_2\text{O}]$$

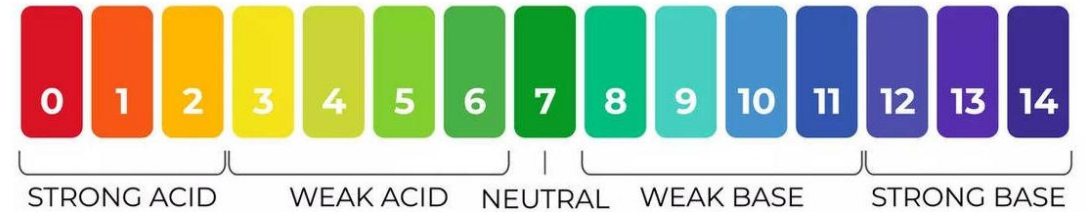
[H₂O] = const (w stanie równowagi)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

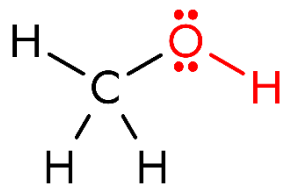
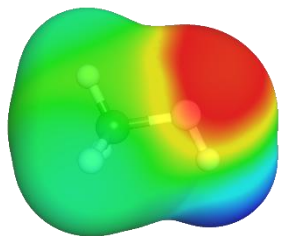
K_a - stała dysocjacji [wartość stabilizowana, charakteryzująca moc kwasu], wygodniej pK_a = -log(K_a)

pK _a	< 1	1-3	3-5	5-15	> 15
Kwas	Bardzo Mocny	Średniej mocy	Słaby	Bardzo słaby	Ekstremalnie słaby

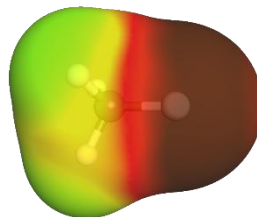
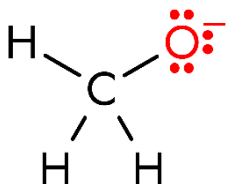
- dłuższa strzałka
 - kierunek przesunięcia równowagi;
 - wskazuje indywidua występujące w przewodzie w stanie równowagi



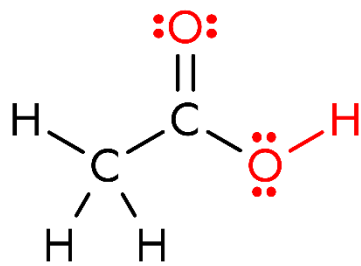
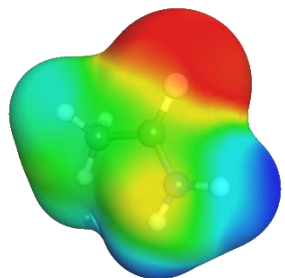
Teoria Brønsteda-Lowry'ego – organiczne kwasy i zasady



pK_a ok. 15

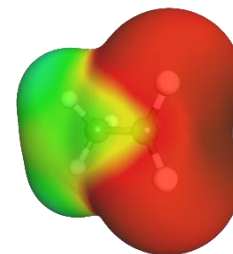
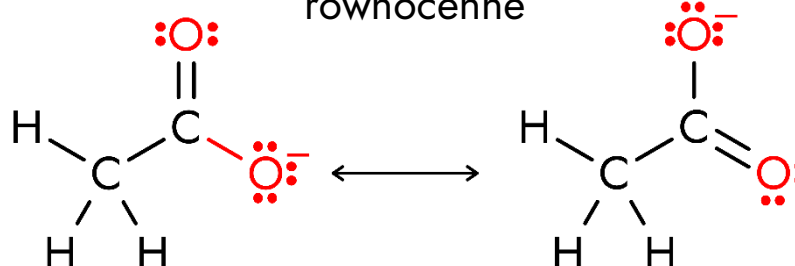


anion stabilizowany ładunkiem ujemnym na atomie tlenu o dużej elektroujemności

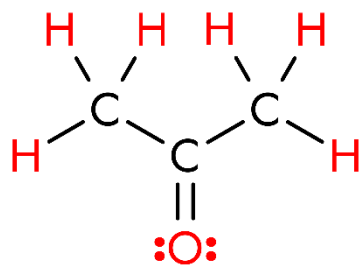
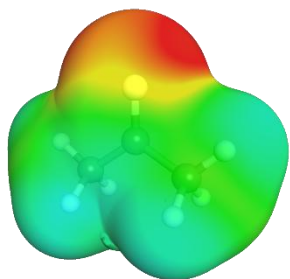


pK_a ok. 4,75

równocenne

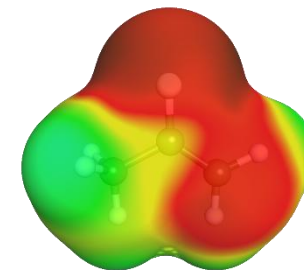
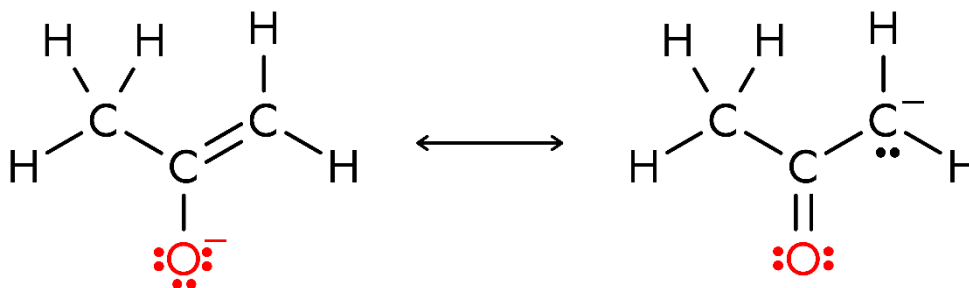


anion stabilizowany ładunkiem ujemnym na atomie tlenu o dużej elektroujemności i rezonansem



pK_a ok. 19

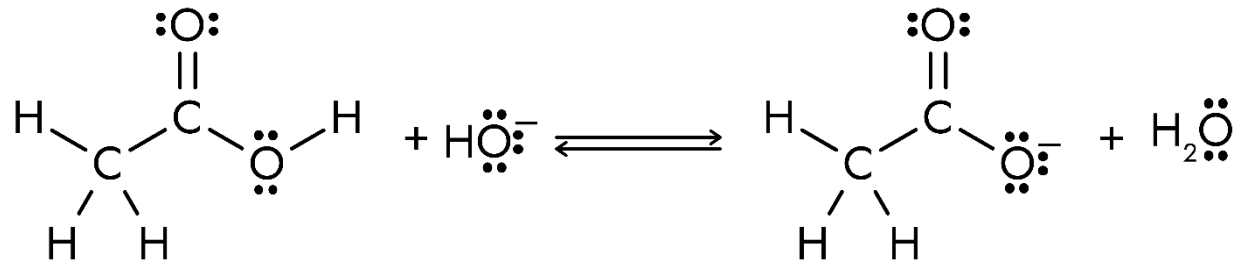
nierównocenne



stabilizacja przez przeniesieniem ładunku ujemnego na atom tlenu o dużej elektroujemności i rezonans

Teoria Brønsteda-Lowry'ego – przewidywanie przebiegu reakcji na podstawie wartości pK_a

- proton przekazywany jest od mocniejszego kwasu do mocniejszej zasady
 - kwas dostarcza protonu do zasady sprzężonej ze słabszym kwasem
 - zasada sprzężona ze słabym kwasem usuwa proton z kwasu mocniejszego



kwas octowy
($pK_a=4,76$)

jon
wodorotlenkowy

jon
octanowy

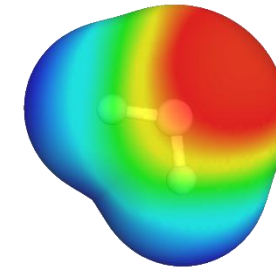
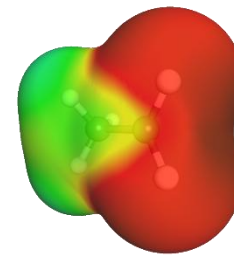
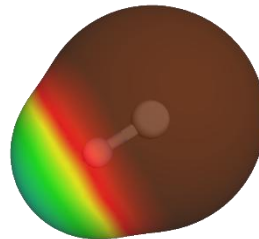
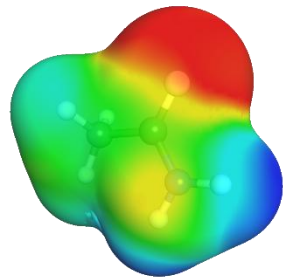
woda
($pK_a=15,74$)

**mocniejszy
kwas**

**mocniejsza
zasada**

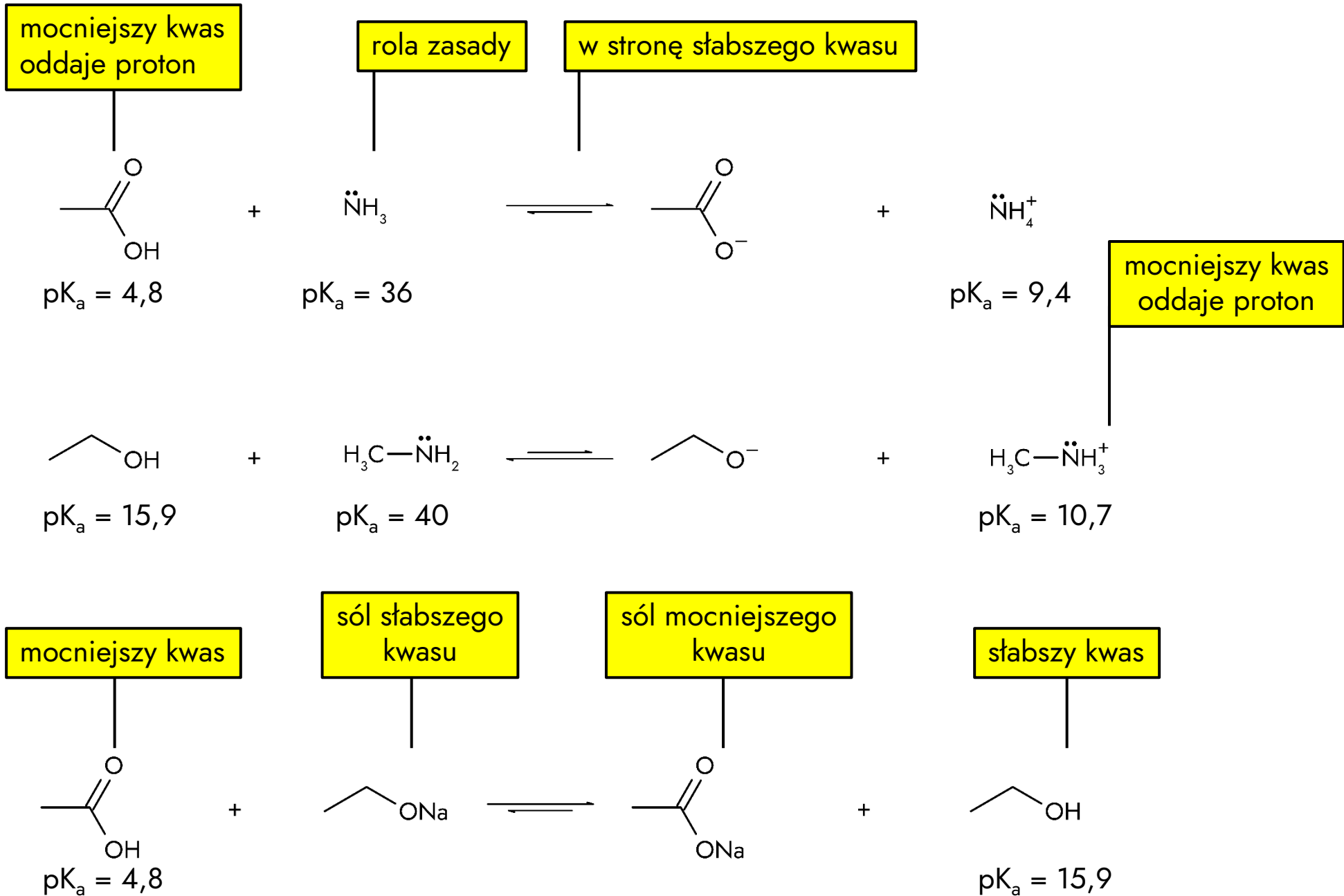
**słabsza
zasada**

**słabszy
kwas**



- produkty reakcji kwas-zasada muszą być bardziej trwałe niż substraty
 - tzn.: kwas i zasada będące produktami reakcji muszą być słabsze i mniej reaktywne niż wyjściowy kwas i zasada

Teoria Brønsteda-Lowry'ego – przewidywanie przebiegu reakcji na podstawie wartości pK_a



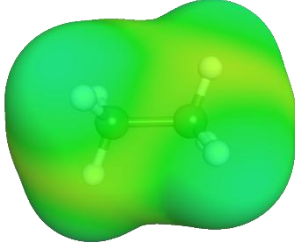
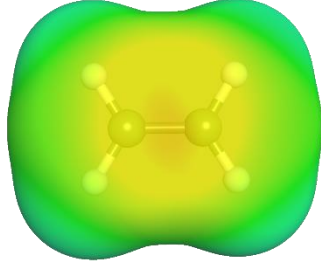
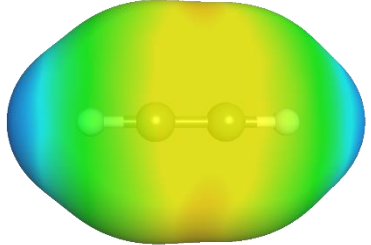

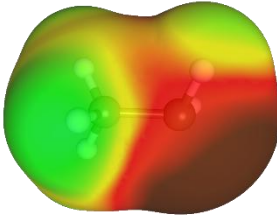
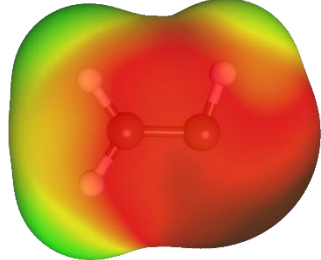
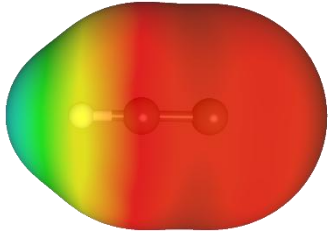
Teoria Brønsteda-Lowry'ego – budowa kwasu a wartość jego pK_a

1. Tym mocniejszy kwas, im bardziej elektroujemny atom związany z protonem

atom	C	N	O	F
elektroujemność				
kwas				
pK_a	48	38	15,7	3,2
moc kwasu				
zasada				
stabilność zasady				
moc zasady				





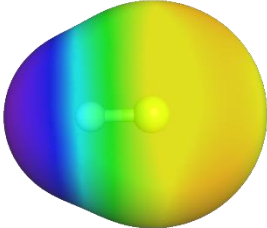
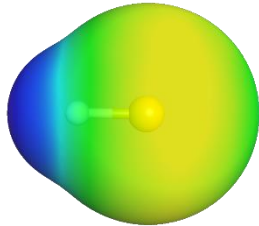
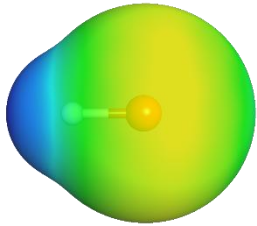
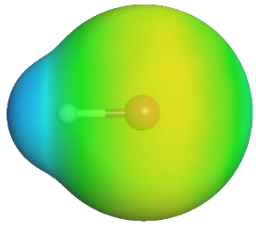
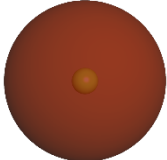
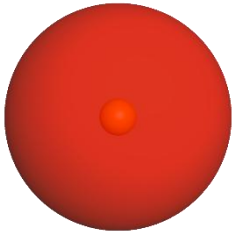
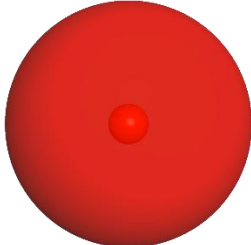
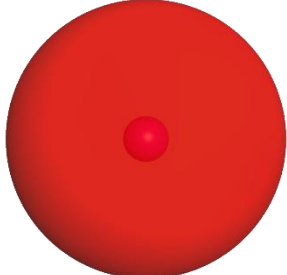
Teoria Brønsteda-Lowry'ego – budowa kwasu a wartość jego pK_a

2. Tym mocniejszy kwas, im większy udział orbitalu s w hybrydyzacji atomu związanego z protonem

Hybrydyzacja	sp^3	sp^2	sp
Kwas			
pK_a	50	44	25
Udział orbitalu s	25%	33%	50%
Moc kwasu			
Zasada			

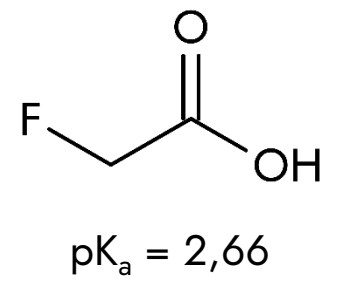
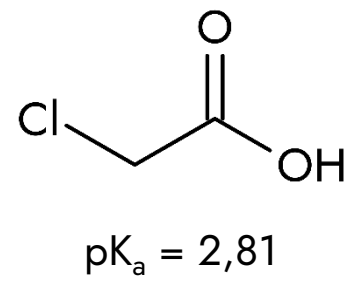
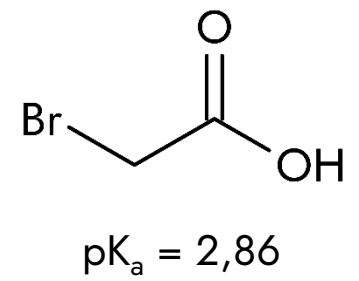
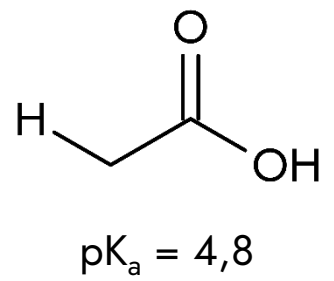
Teoria Brønsteda-Lowry'ego – budowa kwasu a wartość jego pK_a

3. Tym mocniejszy kwas, im większy promień Van der Waals atomu związanego z protonem

atom	F	Cl	Br	I
rozmiar atomu				
kwas				
pK_a moc kwasu	3,2	-7	-9	-10
sprężona zasada z kwasem				

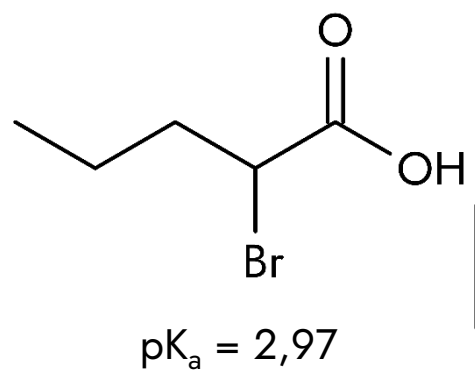
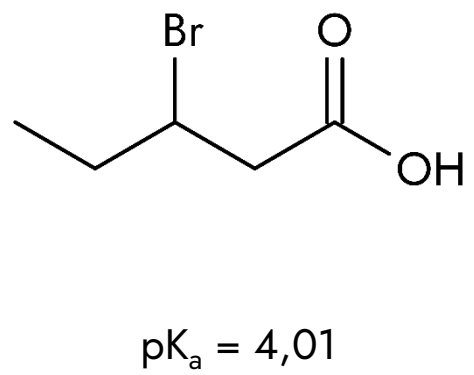
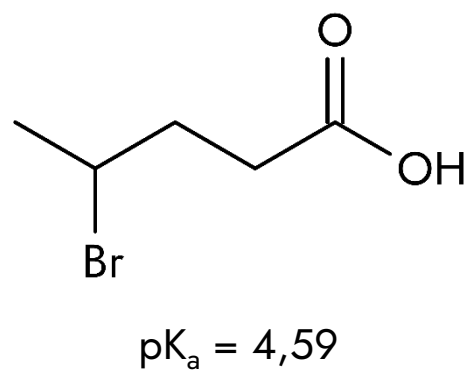
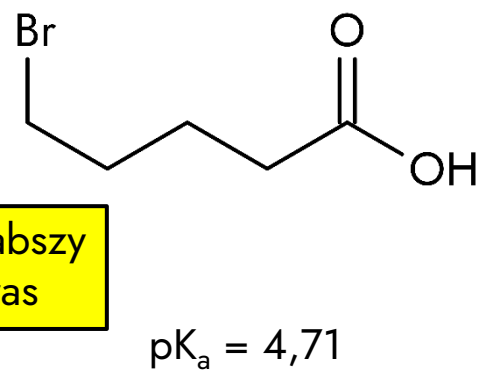
Teoria Brønsteda-Lowry'ego – wpływ podstawników na kwasowość kwasów organicznych

najłabszy kwas



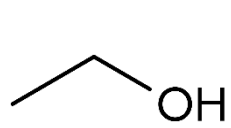
najmocniejszy kwas

najłabszy kwas



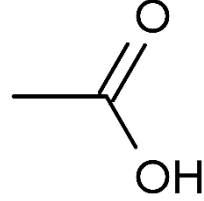
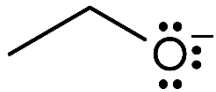
najmocniejszy kwas

Teoria Brønsteda-Lowry'ego – wpływ efektu mezomerycznego na kwasowość kwasów organicznych



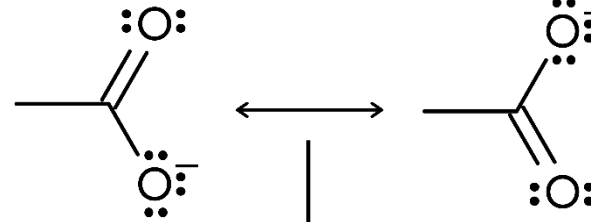
$pK_a = 15,9$

elektrony zlokalizowane
na atomie tlenu

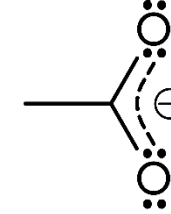


$pK_a = 4,8$

elektrony rozproszone
(zdelokalizowane)

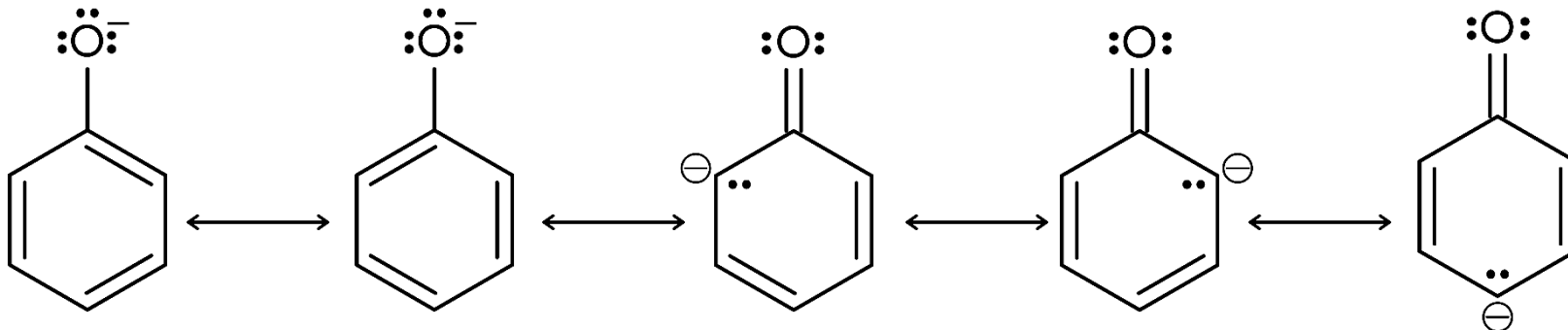


hybryda rezonansowa



Równowaga rezonansowa
(taka strzałka symbolizuje zawsze
przemieszczanie się elektronów
a nie przemieszczanie się atomów)

- dla jonu fenolanowego (powstały z oderwania protonu z fenolu) – pierścień wzmacnia kwasowość



- Większa liczba struktur rezonansowych;
- Struktury z ładunkiem ujemnym w pierścieniu
- Ładunek ujemny zdelokalizowany na dużą powierzchnię;

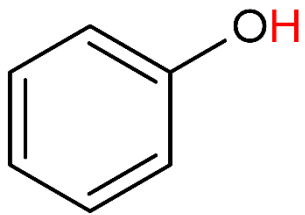
Teoria Lewisa

- kwas w teorii Lewisa to akceptor pary elektronowej; każdy atom z niedoborem elektronów może być kwasem L;
- zasada w teorii Lewisa to donor pary elektronowej;
- efekt reakcji kwas-zasada: utworzenie wiązania atomowego pomiędzy kwasem i zasadą
- teoria kwasowo-zasadowa Lewisa obejmuje wszystkie reakcje kwasowo-zasadowe Brønsteda-Lowry'ego
- większość rozważanych reakcji będzie reakcjami kwas-zasada wg teorii Lewisa

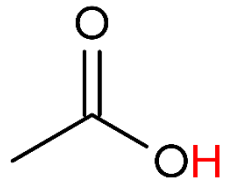
przykładowe kwasy Lewisa:

obojętne donory protonów:

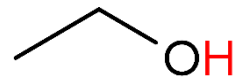
H_2O , HCl , HNO_3 , H_2SO_4



fenol



kwas
karboksylowy

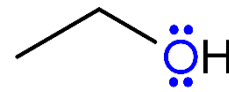


alkohole

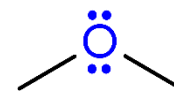
wybrane kationy: Li^+ , Mg^{2+}

wybrane sole metali: AlCl_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2

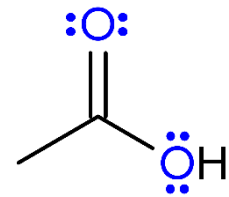
przykładowe zasady Lewisa:



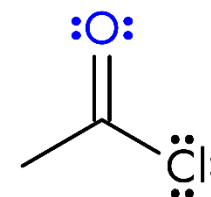
alkohole



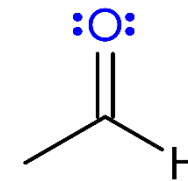
etery



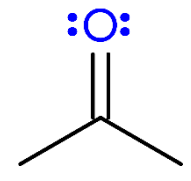
kwas
karboksylowy



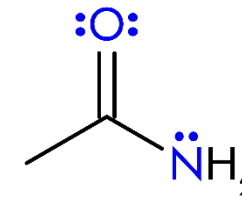
chlorki
kwasowe



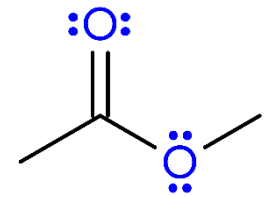
aldehydy



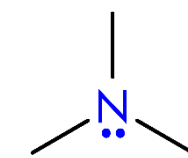
ketony



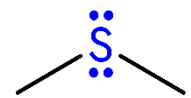
amidy



estry



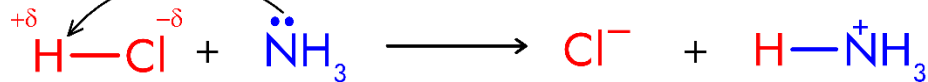
aminy



sulfidy

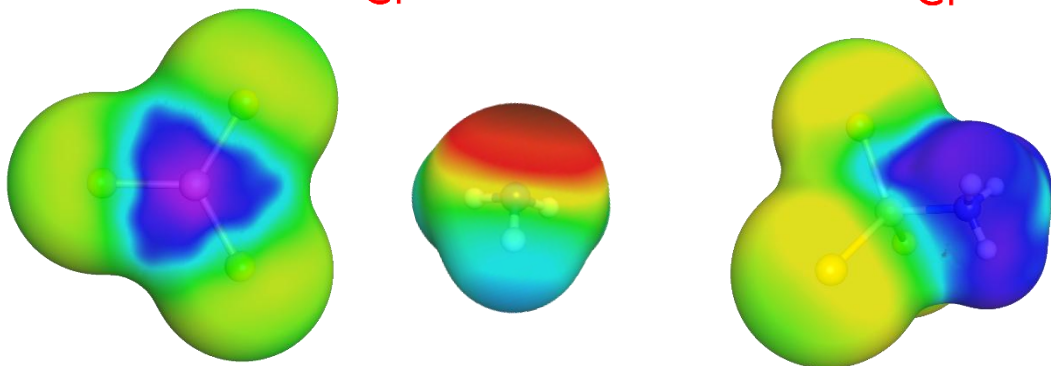
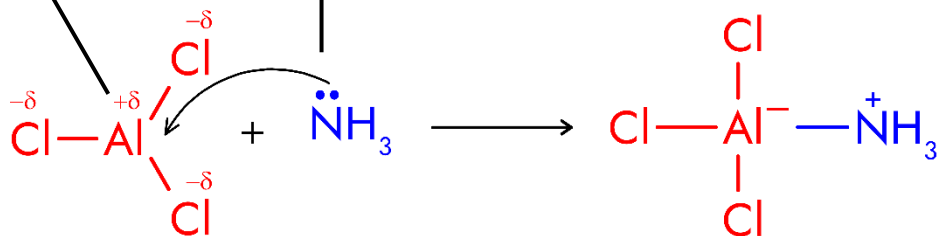
Teoria Lewisa

zakrzywiona strzałka



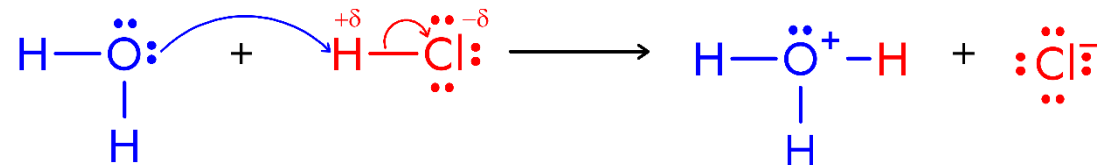
kwasy Lewisa
(akceptor pary elektronowej)

zasada Lewisa
(donor pary elektronowej)



Formalizm zakrzywionych strzałek:

1. strzałka rozpoczyna się od pary elektronowej i ...
2. ... kończy się na atomie przyjmującym elektrony



1. Cząsteczka wody wykorzystuje jedną z niewiążących par elektronów do utworzenia wiązania z protonem z HCl
2. Wiązanie pomiędzy atomem wodoru i chloru ulega rozerwaniu, a para elektronów zostaje przy atomie chloru

zmiana hybrydyzacji atomu Al przed/po reakcji $sp^2 \rightarrow sp^3$