ORGANSKA KEMIJA 1 – seminar

4. Kiseline i baze

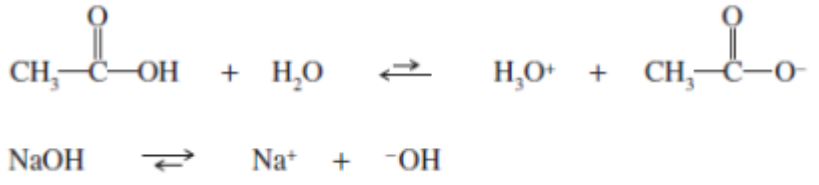
Seminar: Matija Popović, mag. chem. (mpopovic1@chem.pmf.hr)

Predavanja: prof. dr. sc. Ivana Biljan (ibiljan@chem.pmf.hr)

- Prepoznati kiselinu (elektrofil) i bazu (nukleofil)
- Predvidjeti smjer reakcija
- Usporediti jakost kiselina / baza
- Prepoznati kisela i bazična mjesta u molekuli

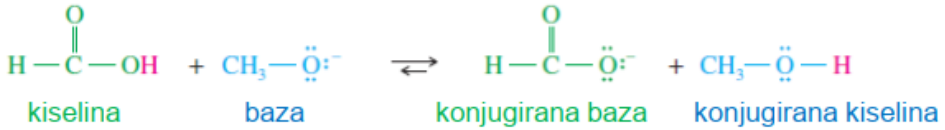
Arrheniusova teorija:

- kiseline su spojevi koji disociraju u vodi uz tvorbu H_3O^+ iona
- baze su spojevi koji disociraju u vodi uz tvorbu OH^- iona



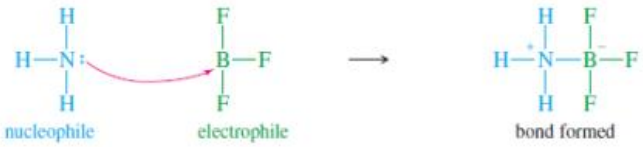
Bronsted-Lowryeva teorija:

- kiseline su bilo koje kemijske vrste koje mogu donirati proton
- baze su bilo koje kemijske vrste koje mogu primiti proton



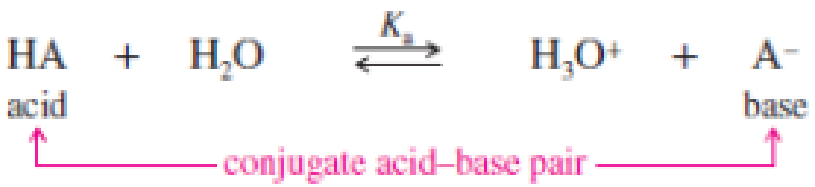
Lewisova toerija:

- Lewisove baze su kemijske vrste koje mogu donirati elektrone – nukleofili
- Lewisove kiseline su kemijske vrste koje mogu prihvatiti elektrone - elektrofili





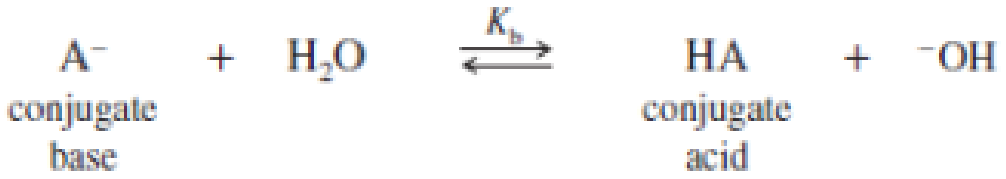
Jakost kiselina:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad pK_a = -\log_{10} K_a$$

- **jače kiseline imaju niže pK_a vrijednosti!**

Jakost baza:



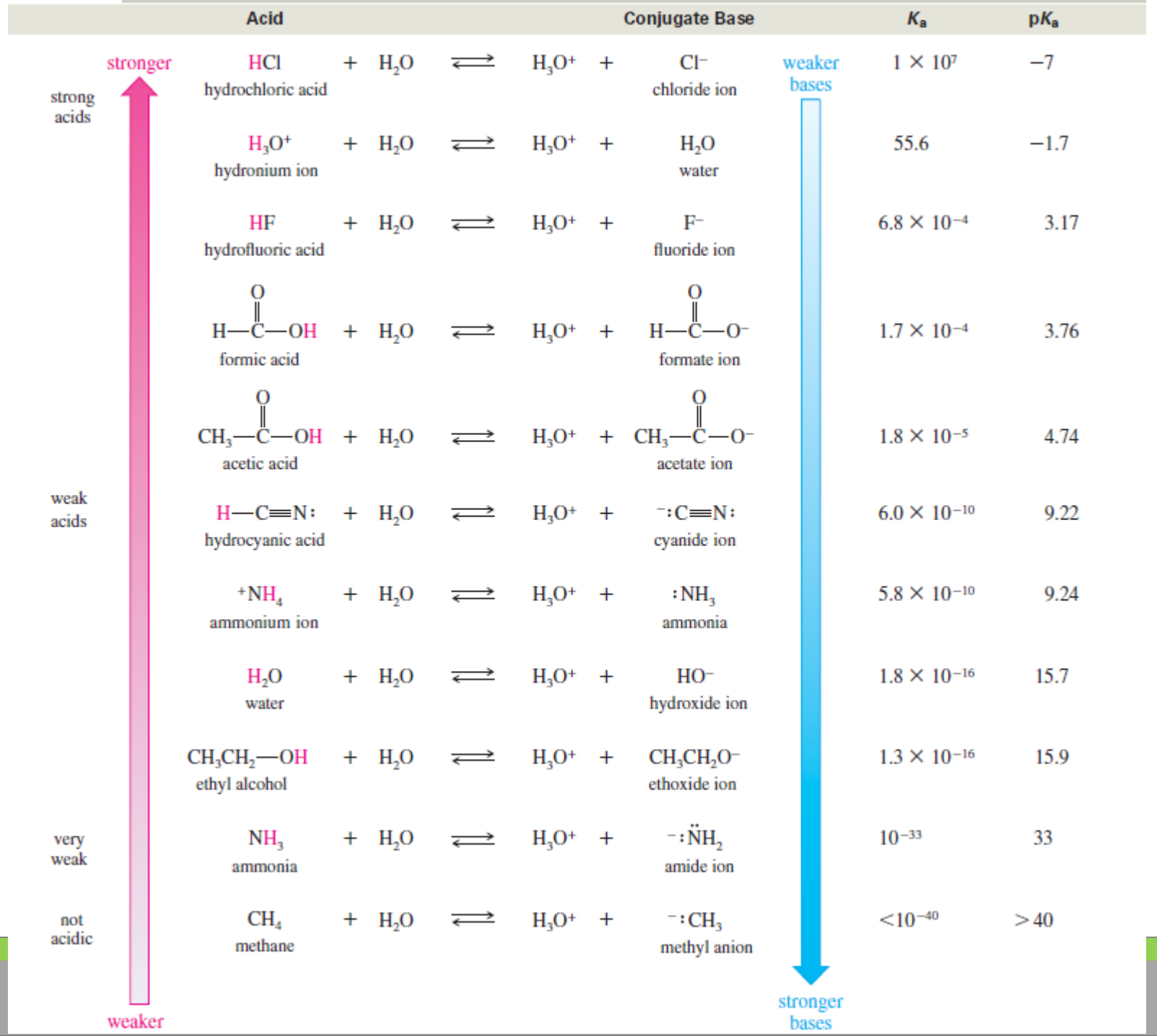
$$K_b = \frac{[HA][^-OH]}{[A^-]} \qquad pK_b = -\log_{10} K_b$$

- **jače baze imaju niže pK_b vrijednosti!**

- **Što je kiselina jača, njezina konjugirana baza je slabija.**
- **Što je kiselina slabija, njezina konjugirana baza je jača**
- **U kiselo-baznim reakcijama ravnoteža je pomaknuta prema slabijim kiselinama i bazama.**



pK_a=3,76	pK_a=9,22		
jača kiselina	jača baza	slabija konjug. baza	slabija konjug. kiselina


Acid
Conjugate Base
K_a
pK_a
stronger
weaker
strong acids
weak acids
very weak
not acidic
weaker bases
stronger bases
HCl + H_2O ⇌ H_3O^+ + Cl^-
hydrochloric acid
chloride ion
1 × 10⁷
−7
H_3O^+ + H_2O ⇌ H_3O^+ + H_2O
hydronium ion
water
55.6
−1.7
HF + H_2O ⇌ H_3O^+ + F^-
hydrofluoric acid
fluoride ion
6.8 × 10⁻⁴
3.17
formic acid + H_2O ⇌ H_3O^+ + formate ion
1.7 × 10⁻⁴
3.76
acetic acid + H_2O ⇌ H_3O^+ + acetate ion
1.8 × 10⁻⁵
4.74
hydrocyanic acid + H_2O ⇌ H_3O^+ + cyanide ion
6.0 × 10⁻¹⁰
9.22
$^+NH_4$ + H_2O ⇌ H_3O^+ + $:NH_3$
ammonium ion
ammonia
5.8 × 10⁻¹⁰
9.24
H_2O + H_2O ⇌ H_3O^+ + HO^-
water
hydroxide ion
1.8 × 10⁻¹⁶
15.7
CH_3CH_2—OH + H_2O ⇌ H_3O^+ + $CH_3CH_2O^-$
ethyl alcohol
ethoxide ion
1.3 × 10⁻¹⁶
15.9
NH_3 + H_2O ⇌ H_3O^+ + $^-:\ddot{N}H_2$
ammonia
amide ion
10⁻³³
33
CH_4 + H_2O ⇌ H_3O^+ + $^-:CH_3$
methane
methyl anion
<10⁻⁴⁰
>40

Utjecaj strukture na kiselost

- **Elektronegativnost:**
  - elektronegativniji elementi čvršće vežu negativni naboj dajući stabilnije konjugirane baze i jače kiseline.
  - elektronegativnost raste slijeva udesno u periodnom sustavu – kiselost raste, bazičnost pada
- **Veličina:**
  - negativni naboj je stabilniji ako je raspršen na većem prostoru
  - s povećanjem atomskog broja povećava se i veličina atoma i istodobno raste kiselost
- **Rezonancijska stabilizacija:**
  - negativni naboj konjugirane baze može biti delokaliziran preko više atoma
  - bolja rezonancijska stabilizacija konjugirane baze – jača kiselina

1. Napišite jednadžbe za sljedeće kiselo-bazne reakcije. Strelicama označite pomak elektronskih parova. Označite kiseline i baze te možebitnu rezonancijsku stabilizaciju. Predvidite hoće li u tim reakcijama prevladavati reaktanti ili produkti..

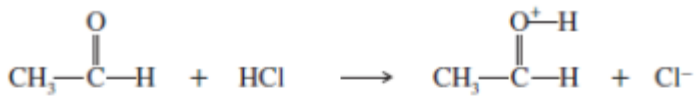
a) $CH_3CH_2COOH + CH_3NHCH_3$

b) $NaOH + H_2S$

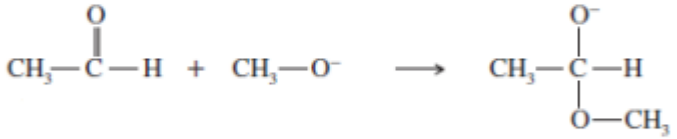
c) $CH_3SO_3^- + CH_3COOH$

2. U navedenim reakcijama odredite koja kemijska vrsta djeluje kao elektrofil (kiselina), a koja kao nukleofil (baza). Zakrivljenim strelicama prikažite pomak elektronskih parova.

(a)



(b)

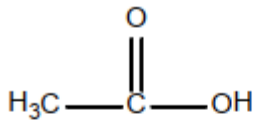


(c)

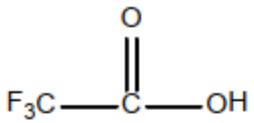


3. Poredajte sljedeće kiseline po smanjenju kiselosti. Objasnite svoj odabir.

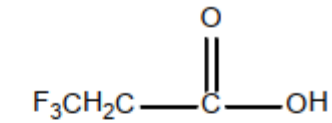
a)



A

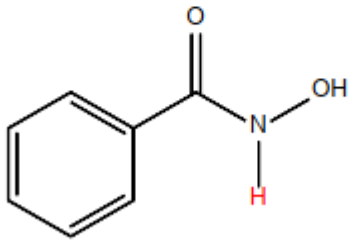


B

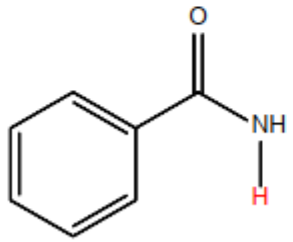


C

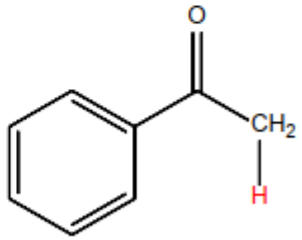
b)



A



B



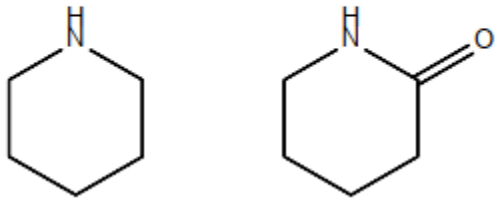
C

Induktivni efekt: doniranje ili prijenos elektrona kroz σ-vezu u molekuli

4. Među navedenim spojevima odredite koji spoj je jača baza. Objasnite svoj odgovor.

a) $CH_3CH_2NH_2$ CH_3CH_2OH

b)

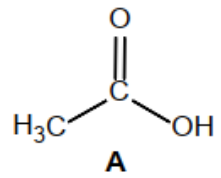


5. Svaki od navedenih spojeva **A** i **B** se može protonirani na dva mjesta.

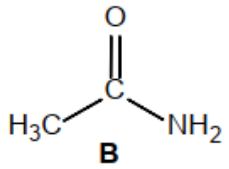
a) Prikažite nastale protonirane vrste.

b) Nacrtajte glavne rezonancijske strukture protoniranih vrsta.

c) Odredite koji atom je bazičniji.

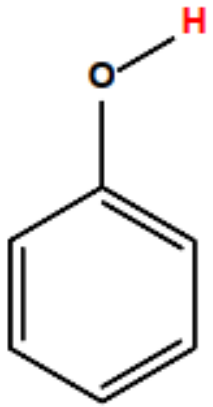


A



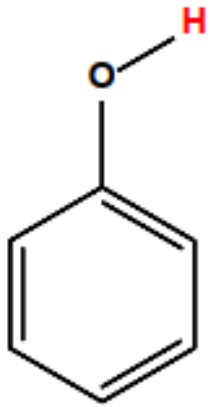
B

6. Iako fenol i etanol spadaju u isto klasu spojeva (alkoholi), njihova kisela svojstva se poprilično razlikuju. pKa za fenol iznosi 10, dok je pKa etanola 16. Objasnite ovu razliku. Koji spoj je kiseliji?



CH_3CH_2O-H

6. Iako fenol i etanol spadaju u isto klasu spojeva (alkoholi), njihova kisela svojstva se poprilično razlikuju. pKa za fenol iznosi 10, dok je pKa etanola 16. Objasnite ovu razliku. Koji spoj je kiseliji?



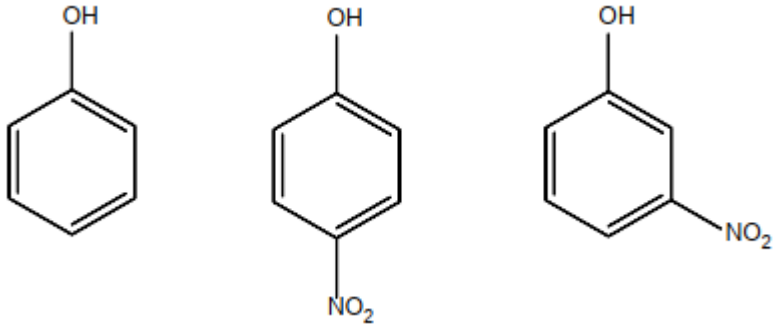
CH_3CH_2O-H

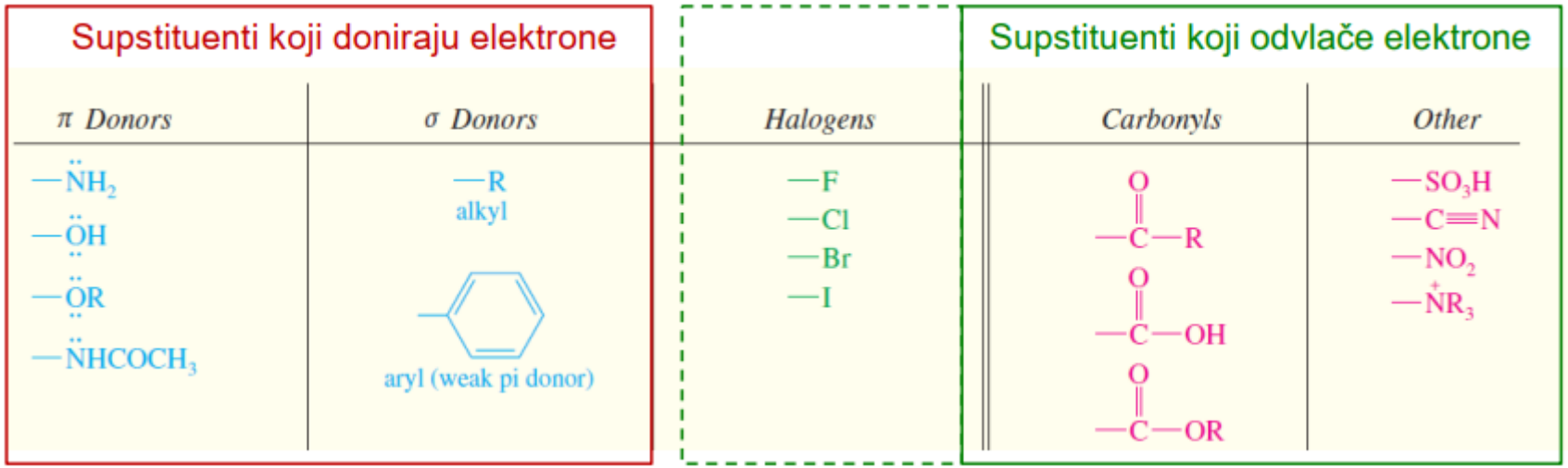
7. Navedene pKa vrijednosti pridružite prikazanim spojevima. Objasnite svoj odabir!

pKa = 9,95

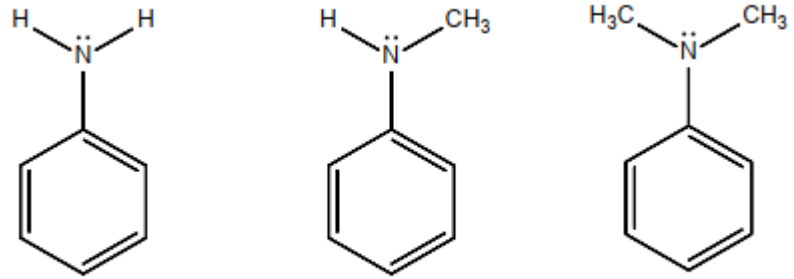
pKa = 8,28

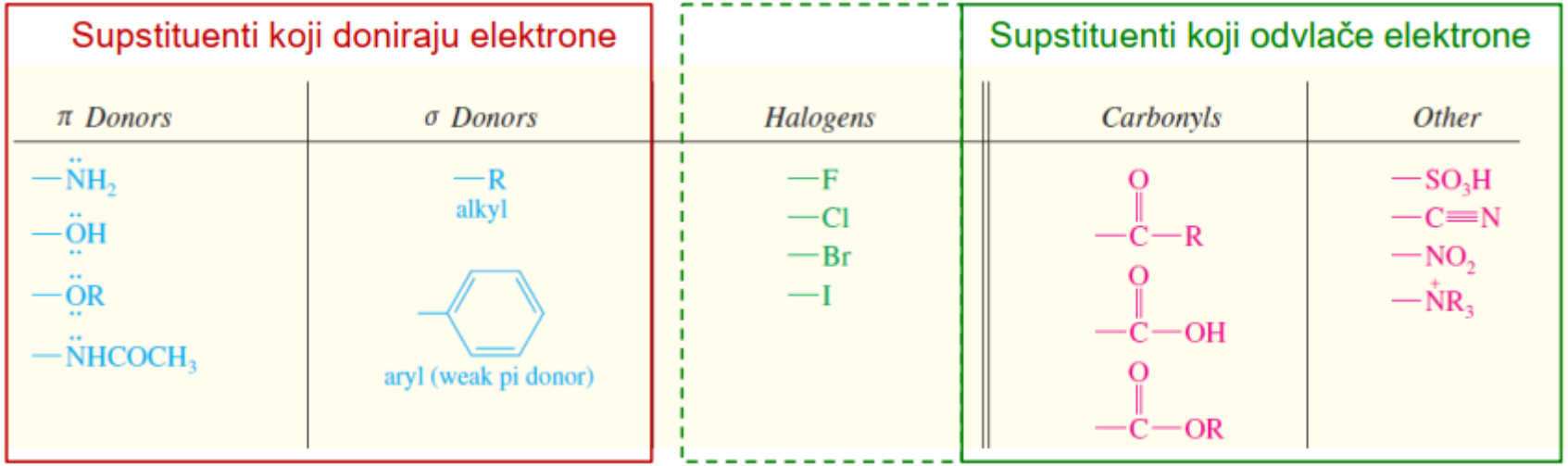
pKa = 7,15



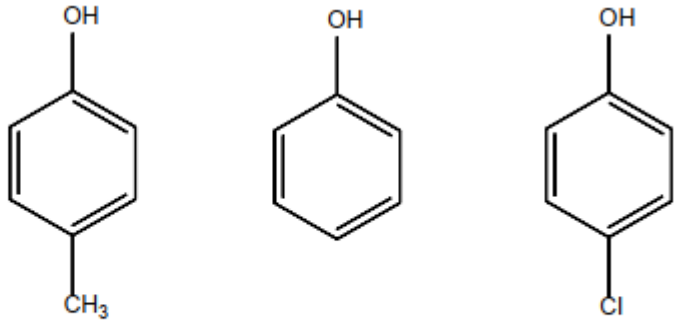


8. Prikazane amine poredajte po smanjenju bazičnosti. Objasnite svoj odabir.





9. Objasnite zašto je p-metilfenol manje kiseo od fenola, dok je p-klorfenol kiseliji.



p*Ka*: 10,17 9,95 9,18

Supstituenti koji doniraju elektrone			Supstituenti koji odvlače elektrone	
π Donors	*σ Donors*	*Halogens*	*Carbonyls*	*Other*
—$\ddot{N}H_2$ —$\ddot{O}H$ —$\ddot{O}R$ —$\ddot{N}HCOCH_3$	—R alkyl aryl (weak pi donor)	—F —Cl —Br —I	—C(=O)—R —C(=O)—OH —C(=O)—OR	—SO_3H —C≡N —NO_2 —$\overset{+}{N}R_3$

9. Što je kiselije? Objasnite svoj odgovor.

a) Voda

b) Etanol

c) Amonijak