

Οργανική Χημεία της συντήρησης (ή γενική οργανική χημεία για συντηρητές)

Ενότητα 5

Δομές συντονισμού

Οργανικά οξέα και βάσεις (Α' μέρος)

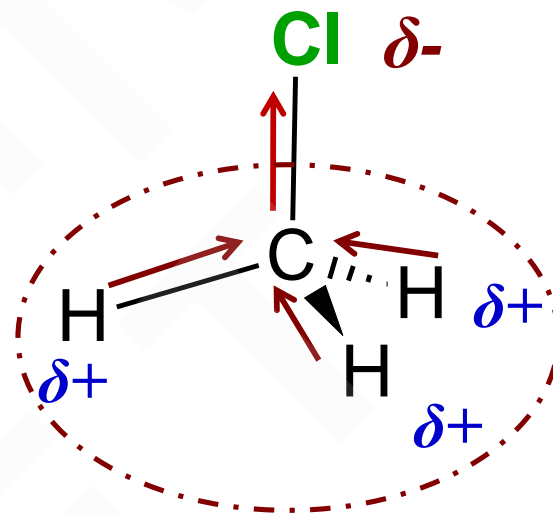
McMurry σελ. 57-73

Διδάσκων: Στ. Μπογιατζής

Επίκουρος καθηγητής ΤΕΙ Αθήνας

Το επαγωγικό φαινόμενο

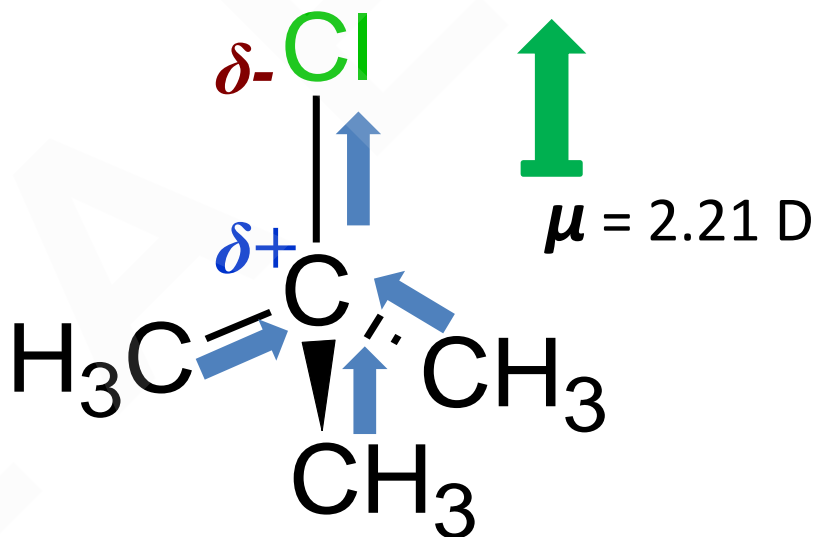
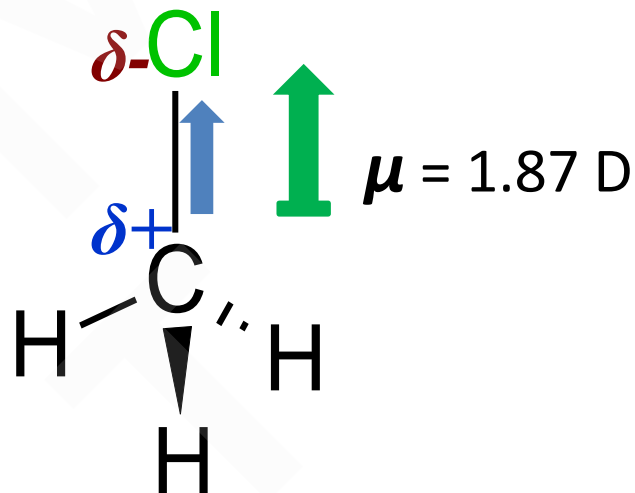
- Οι δεσμοί σ εμφανίζουν πόλωση που εξαρτάται από τη **διαφορά ηλεκτραρνητικότητας** μεταξύ των 2 ατόμων.
- Όταν το μόριο έχει κατάλληλη γεωμετρία, τότε οι πολικότητες των δεσμών είτε **ενισχύονται** μεταξύ τους είτε **αναιρούνται**.



Οι 3 δεσμοί **C-H** έχουν κατάλληλη πόλωση ώστε να συνεισφέρουν ευνοϊκά στην πόλωση του τέταρτου δεσμού **C-Cl**

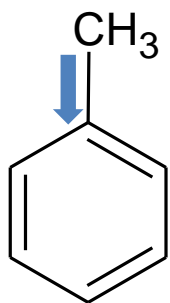
Ενίσχυση της πολικότητας του μορίου

- Αποτέλεσμα: το συνολικό μόριο εμφανίζεται ως δίπολο.
- Η ισχύς του διπόλου (ενός μεμονωμένου δεσμού, ή και συνολικού μορίου εκφράζεται με το μέγεθος της **διπολικής ροπής**.

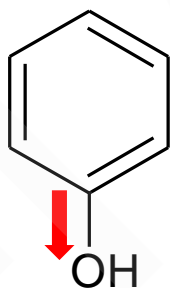


Παραδείγματα διπολικών ροπών

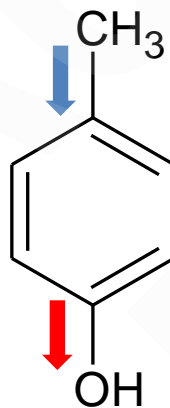
Ενίσχυση της πολικότητας του μορίου μέσω σ-δεσμών



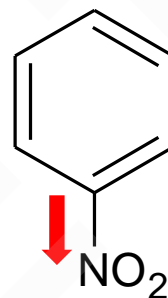
0.43 D



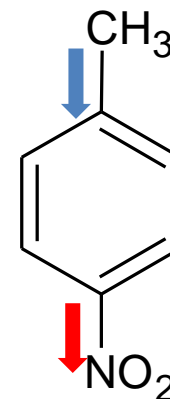
1.54 D



1.57 D



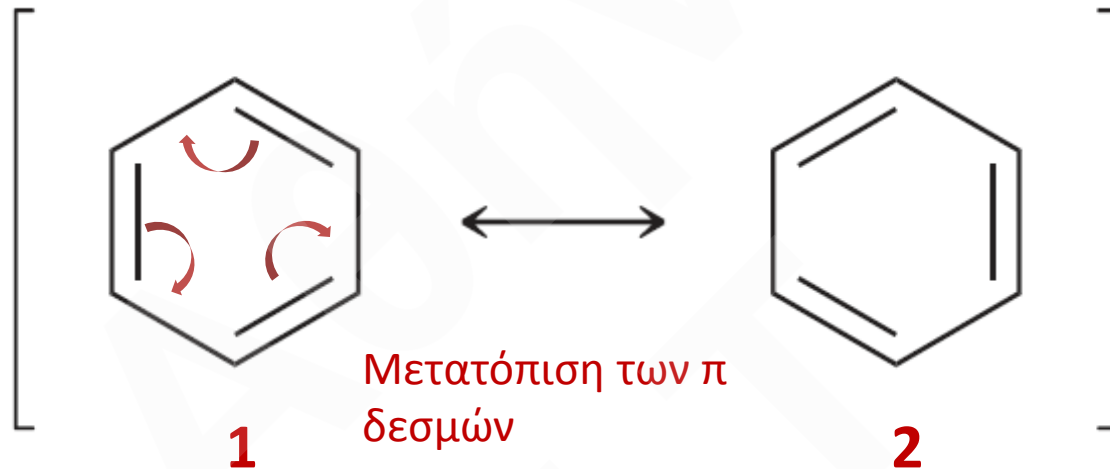
3.93 D



4.39 D

Συντονισμός

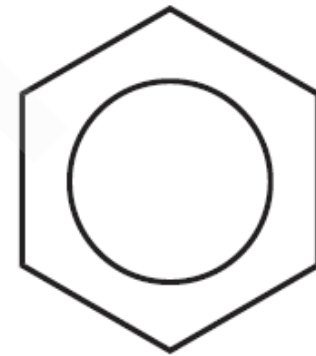
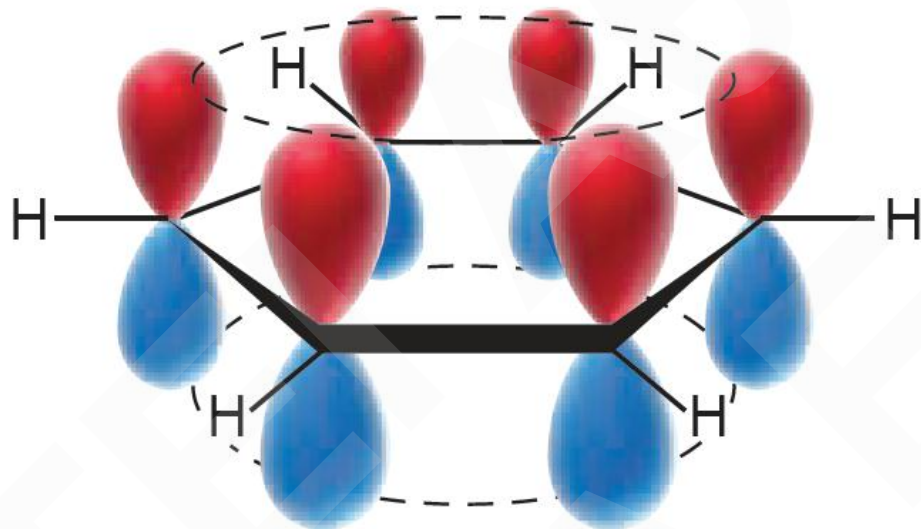
- Βενζόλιο



Κάθε μια από τις δομές 1 και 2 είναι
φανταστική (όχι πραγματική)

- Καμία από τις δυο μορφές δεν αντιστοιχεί στην πραγματικότητα
- Πραγματική δομή: υβρίδιο συντονισμού μεταξύ των δύο διαφορετικών δομών

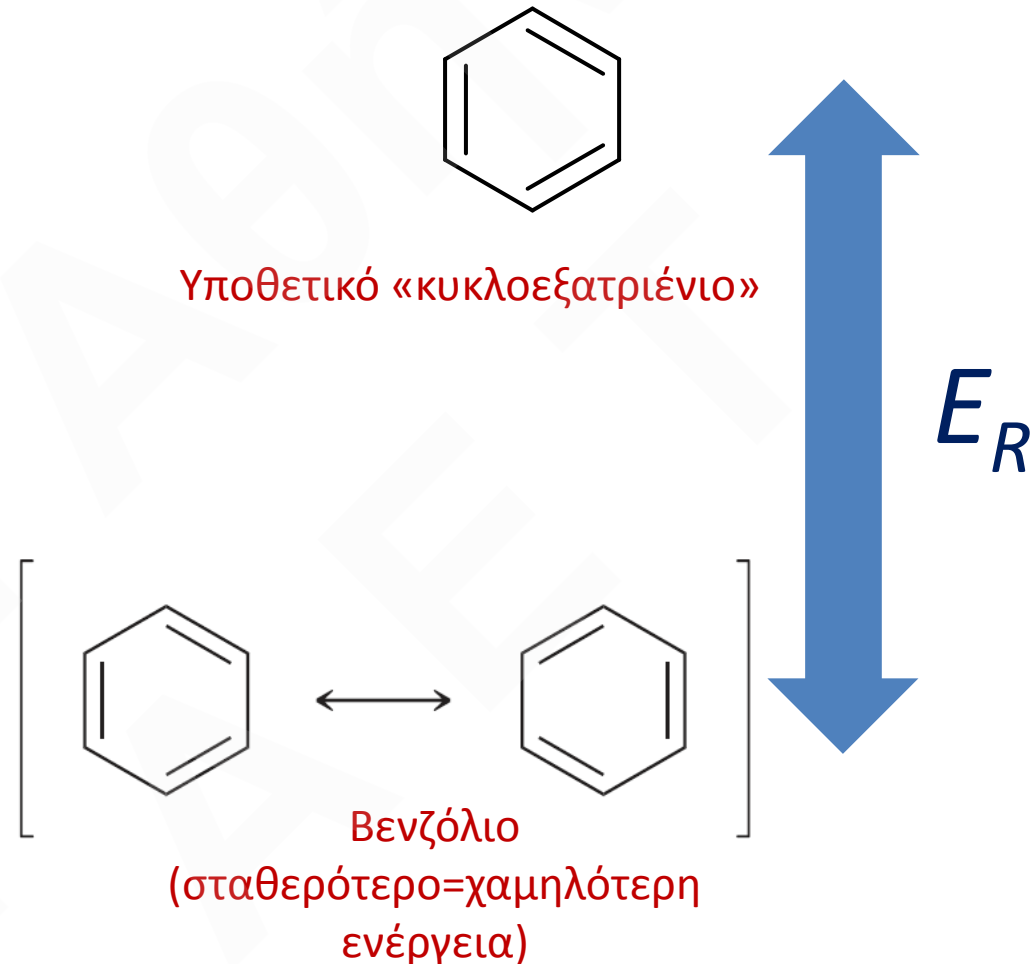
Συντονισμός στο βενζόλιο



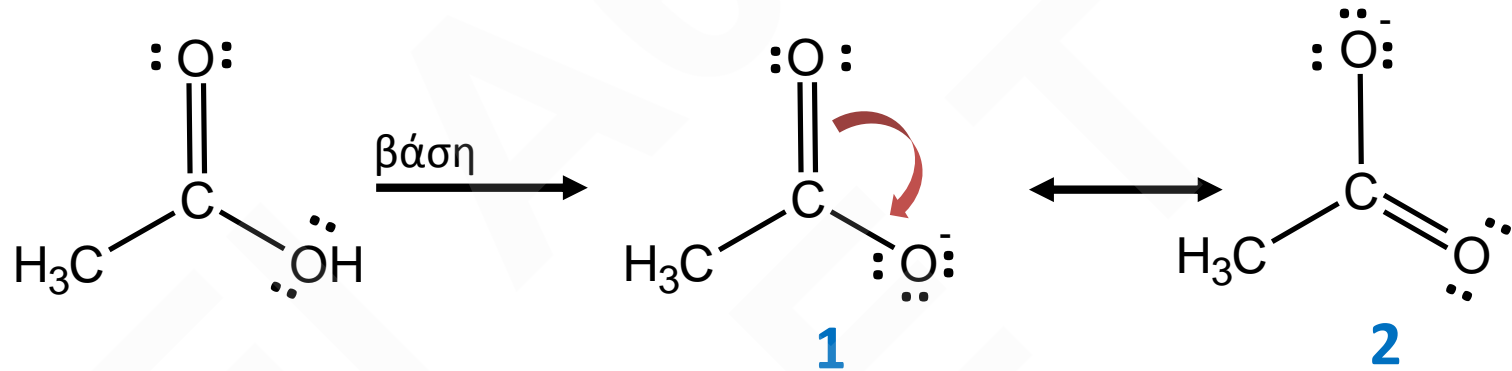
Υποθετική
αναπαράσταση του
υβρίδιου συντονισμού

Ενέργεια συντονισμού

- Το υβρίδιο συντονισμού είναι σταθερότερο από οποιαδήποτε μεμονωμένη μορφή που συνεισφέρει σε αυτό.



Δομές συντονισμού



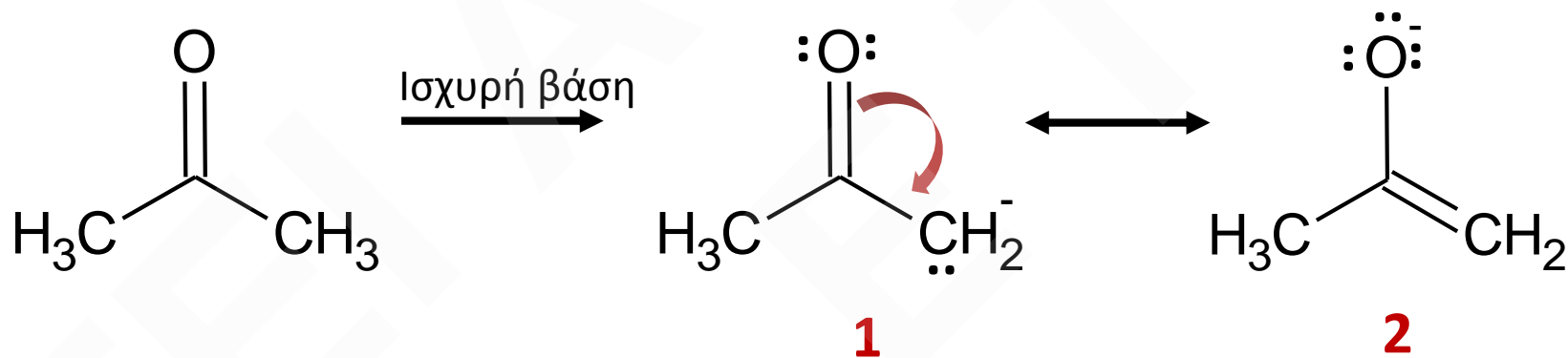
Οξικό οξύ

Οξικό Ανιόν

Οι διαφορετικές δομές συντονισμού
δεν είναι απαραίτητα ισοδύναμες

Δομές συντονισμού: Ανιόν ακετόνης

Οι δομές συντονισμού διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την κατανομή των π και των μη δεσμικών (n) ηλεκτρονίων

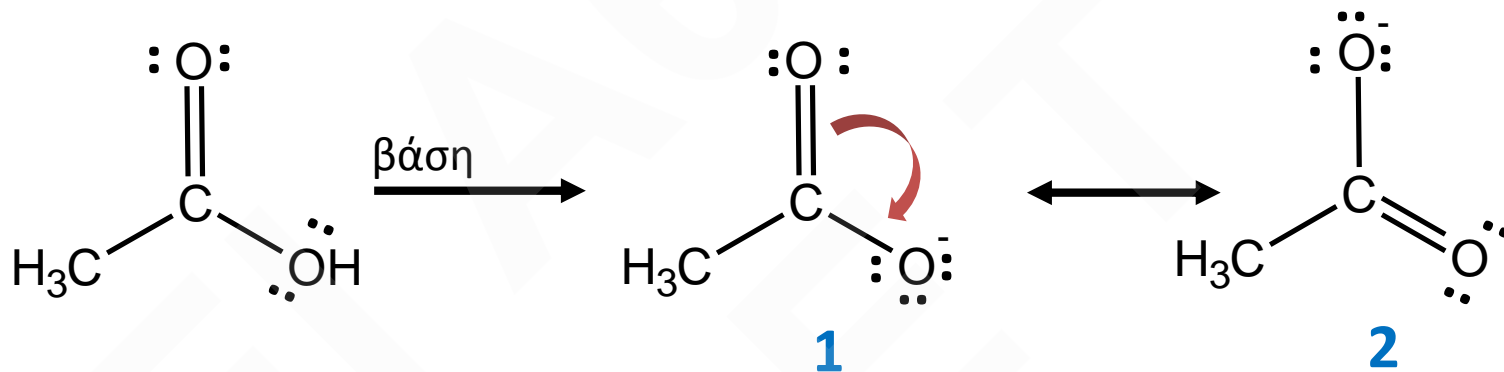


Ακετόνη

Ανιόν ακετόνης

Οι διαφορετικές δομές συντονισμού δεν είναι απαραίτητα ισοδύναμες

Δομές συντονισμού: οξικό ανιόν

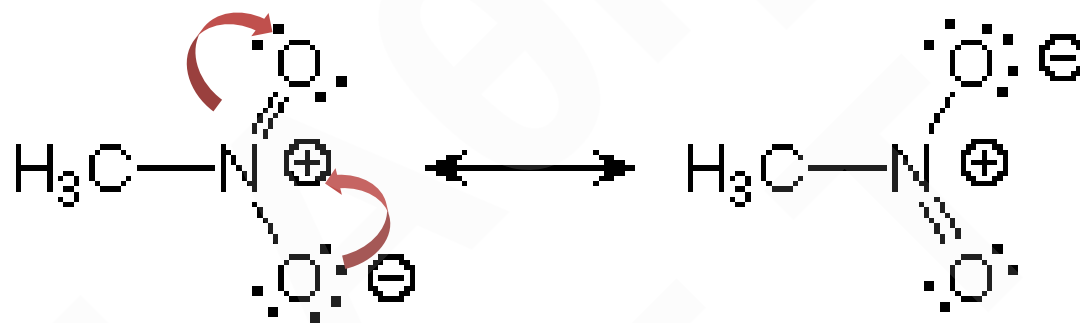


Οξικό οξύ

Οξικό Ανιόν

Οι διαφορετικές δομές συντονισμού
δεν είναι απαραίτητα ισοδύναμες

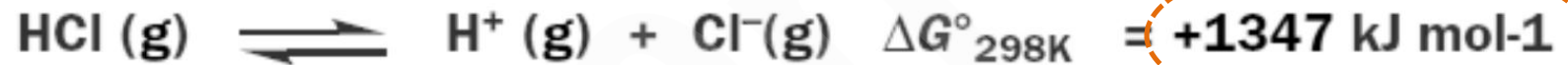
Δομές συντονισμού: νιτροενώσεις



νιτρομεθάνιο

2 δομές συντονισμού

Οξέα στην αέρια φάση και στο νερό



- Διάσταση στην αέρια φάση

Ενδεργονική (Απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας για να πραγματοποιηθεί)



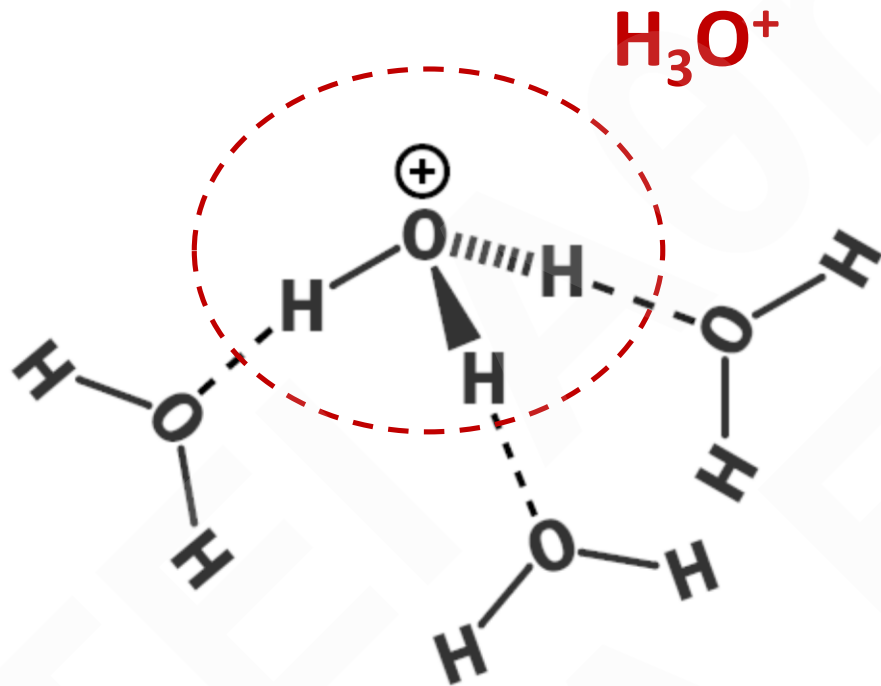
- Διάσταση σε υδατικό διάλυμα

Εξεργονική (εκλύει ενέργεια)



- Ενυδάτωση του πρωτονίου

Ενυδατωμένο πρωτόνιο



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Σταθεροποίηση του H^+ από το διαλύτη (νερό)

Εξουδετέρωση

- Για κάθε οξύ **HA** υπάρχει μια βάση **B** που θα του προσφέρει ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων (:)



- Π.χ.



Σταθερά διάστασης



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \longrightarrow \quad K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$$

Ποια είναι η σημασία του pK_a ;

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[AH]}{[A^-]}$$



$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

- Όταν **$[HA] = [A^-]$**
τότε $[H_3O^+] = K_a$, δηλαδή:

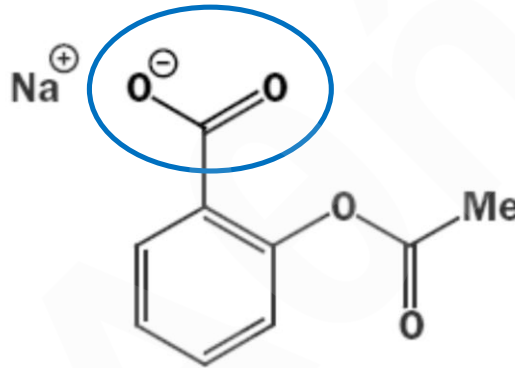
$$pH = pK_a$$

- Άρα, όταν το **$pH = pK_a$** ,
δηλαδή το **50%** του οξέος
βρίσκεται σε διάσταση.

pH και pK_a

Παράδειγμα: ασπιρίνη (ακετυλο-σαλικυλικό οξύ)

pH > pK_a



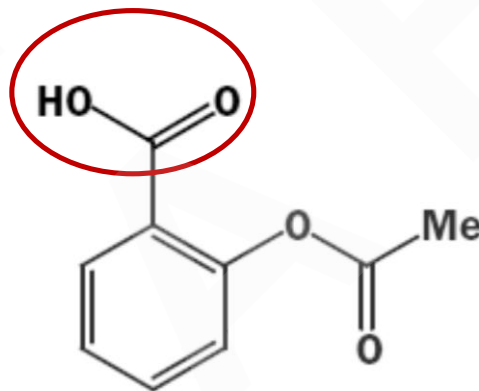
Διαλυτή στο νερό

- Όταν $[HA] > [A^-]$, η ένωση βρίσκεται περισσότερο στην **εν διαστάσει** μορφή της

pK_a

pH = pK_a ($[HA] = [A^-]$)

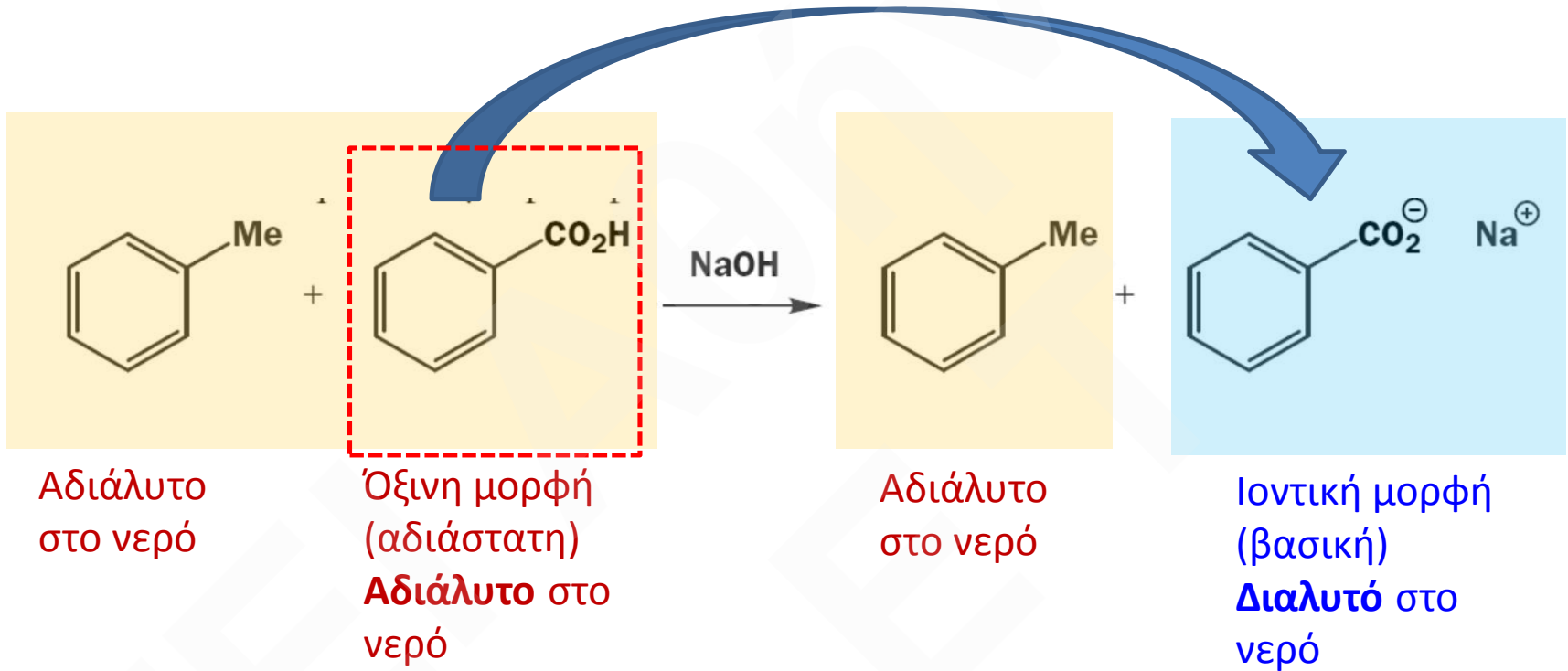
pH < pK_a



Αδιάλυτη στο νερό

- Όταν $[HA] < [A^-]$, η ένωση βρίσκεται περισσότερο στην **αδιάστατη** μορφή της

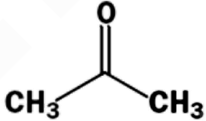
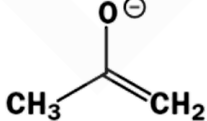
Οξεοβασική εκχύλιση (διαχωρισμός)



- Το μίγμα των δυο ενώσεων (αριστερά) είναι αδιάλυτο στο νερό.
- Εάν θέλουμε να τις **διαχωρίσουμε** μετατρέπουμε τη μια από τις δυο σε υδατοδιαλυτή
- Συνεπώς, επιδρώντας στο μίγμα με υδ. διάλυμα NaOH, μετατρέπουμε το καρβοξυλικό οξύ σε άλας που είναι ευδιάλυτο στο νερό.

Οξέα και συζυγείς βάσεις

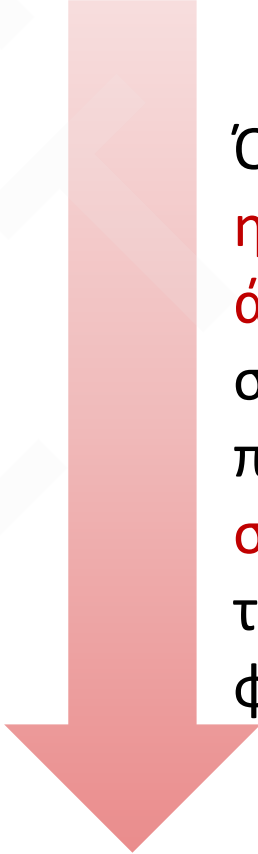
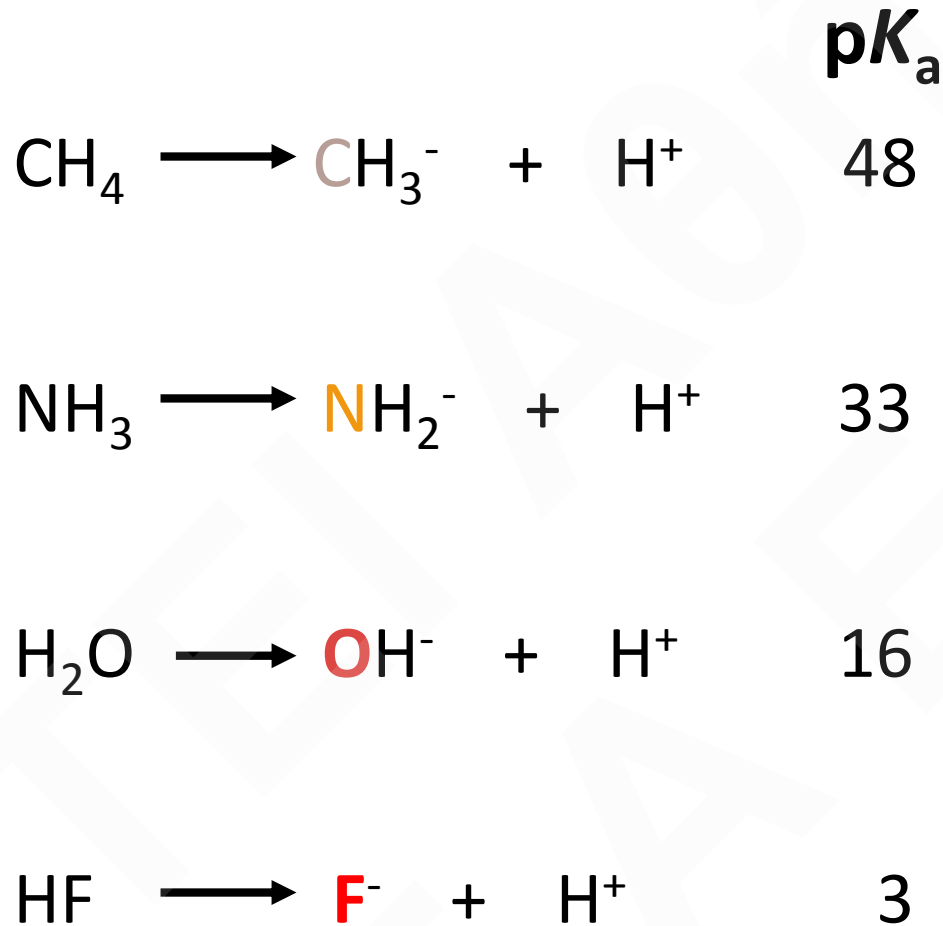
pK_a

HI	ca. -10	I^-
HCl	ca. -7	Cl^-
H_2SO_4	ca. -3	HSO_4^-
HSO_4^-	2.0	SO_4^{2-}
CH_3COOH	4.8	CH_3COO^-
H_2S	7.0	HS^-
NH_4^+	9.2	NH_3
C_6H_5OH	10.0	$C_6H_5O^-$
CH_3OH	15.5	CH_3O^-
	20.0	
$CH\equiv C-H$	25	$CH\equiv C^-$
NH_3	33	NH_2^-
C_6H_6	ca. 43	$C_6H_5^-$
CH_4	ca. 48	CH_3^-

Πότε ένα οξύ είναι ισχυρό;

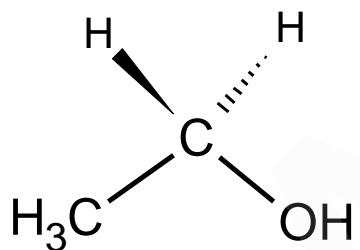
1. Όταν ο δεσμός **A-H** σπάει εύκολα (δηλαδή είναι ασθενής)
2. Όταν η συζυγής βάση είναι σταθεροποιημένη
 - Όταν το ηλεκτρονιακό **φορτίο** βρίσκεται σε **ηλεκτραρνητικό** άτομο (N, O, F)
 - Όταν το ηλεκτρονιακό **φορτίο** της **διαχέεται** σε όλο το μόριο
 - Όταν ο **διαλύτης** σταθεροποιεί τη συζυγή βάση (**ανιόν**)

Σταθεροποιημένη συζυγής βάση: το φορτίο σε ηλεκτραρνητικό άτομο

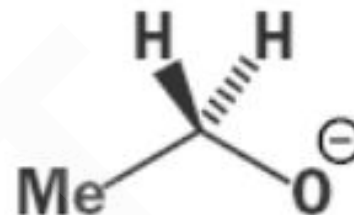


Όσο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο υπάρχει στο ανιόν, τόσο περισσότερο σταθεροποιείται το αρνητικό φορτίο.

Σταθεροποιημένη συζυγής βάση: το φορτίο διαχέεται στο μόριο



Ισχυρή βάση



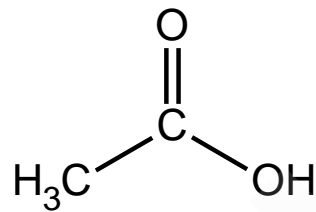
Αιθανόλη (CH₃CH₂OH)
Πόσο ισχυρό οξύ είναι;

Ιόν αιθοξειδίου
(καμία δομή
συντονισμού,
ασταθές)

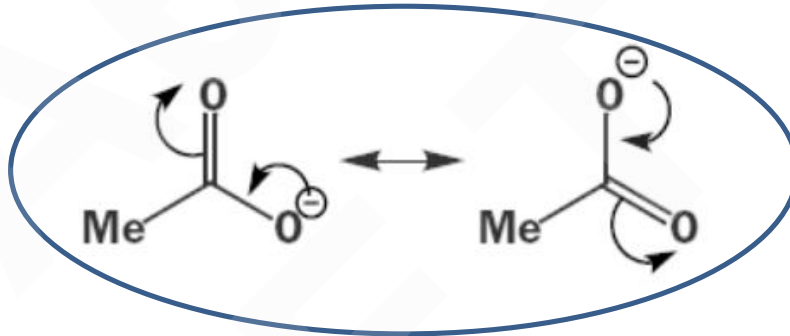
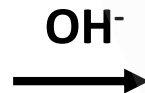
Συνεπώς: η αιθανόλη είναι
(πολύ) **ασθενές οξύ (pK_a 18)**

- Το ανιόν είναι σταθερότερο όταν το φορτίο του «διαχέεται» (η **απεντοπίζεται**) μέσω δομών συντονισμού σε μεγάλο τμήμα του μορίου

Σταθεροποιημένη συζυγής βάση: το φορτίο διαχέεται στο μόριο



Οξικό οξύ
(CH₃COOH)

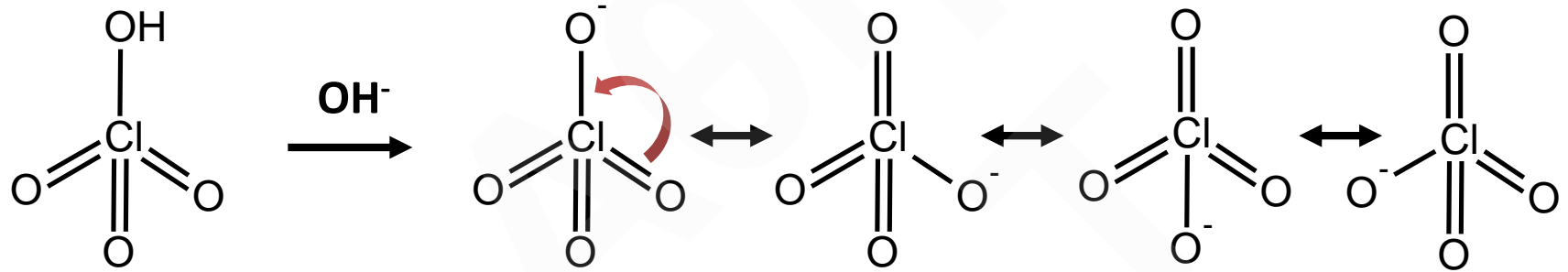


Οξικό ανιόν
(2 δομές συντονισμού,
σταθεροποιείται!)

Συνεπώς: το οξικό οξύ είναι
(σχετικά) **ισχυρό οξύ (pK_a 4.5)**

- Το ανιόν είναι σταθερότερο όταν το φορτίο του «διαχέεται» (η **απεντοπίζεται**) μέσω δομών συντονισμού σε μεγάλο τμήμα του μορίου

Σταθεροποιημένη συζυγής βάση: το φορτίο διαχέεται στο μόριο



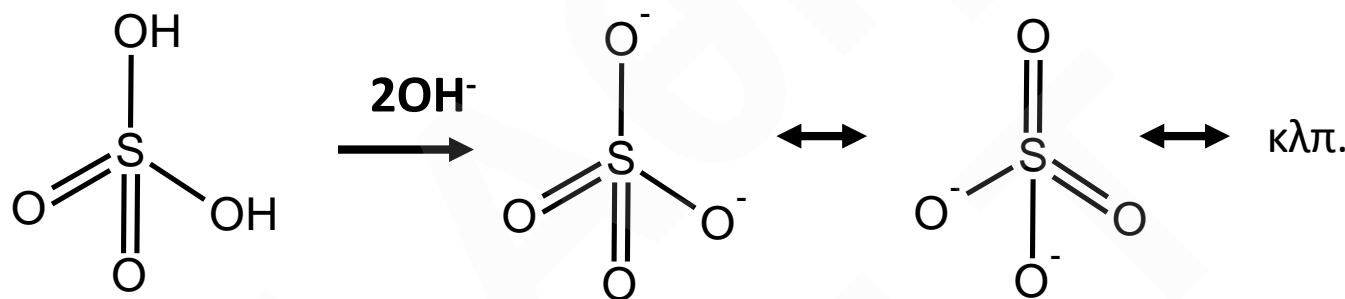
Υπερχλωρικό οξύ
(HClO_4)

Συνεπώς: το υπερχλωρικό οξύ είναι
(πολύ) **ισχυρό οξύ** ($\text{p}K_a -10$)

υπερχλωρικό ανιόν: 4 δομές συντονισμού
(πολύ σημαντική σταθεροποίηση!)

- Το ανιόν είναι **σταθερότερο** όταν το φορτίο του «διαχέεται» (η **απεντοπίζεται**) μέσω του **π** συστήματος δεσμών σε μεγάλο τμήμα του μορίου

Περισσότερο σταθεροποιημένο ανιόν μέσω πολλών δομών συντονισμού



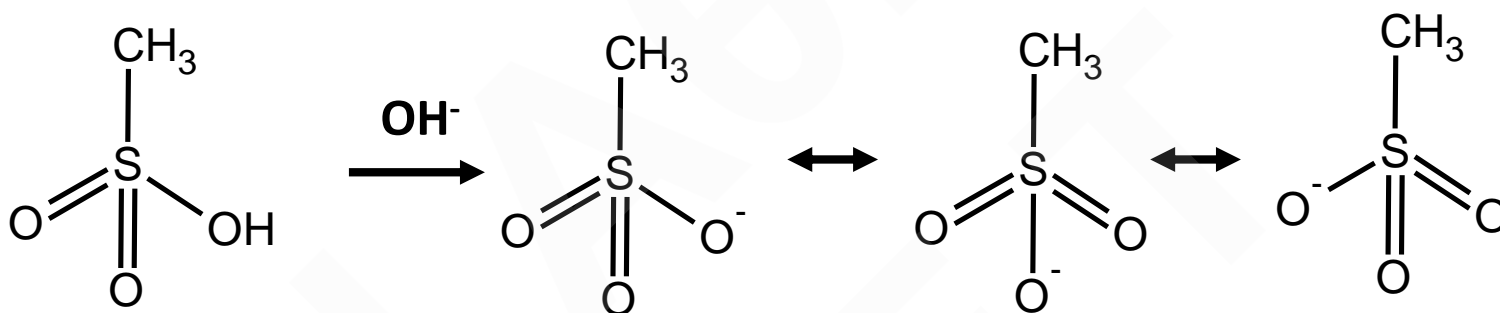
Θειικό οξύ
(H_2SO_4)

Θειικό ανιόν

(4 δομές συντονισμού, πολύ σταθερό)

Συνεπώς: το θειικό οξύ είναι
(πολύ) **ισχυρό** οξύ ($\text{pK}_a -3$)

Περισσότερο σταθεροποιημένο ανιόν μέσω πολλών δομών συντονισμού



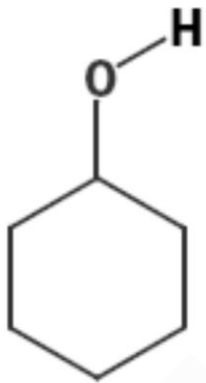
Μεθυλ-σουλφονικό οξύ

Μεθυλ-σουλφονικό ανιόν

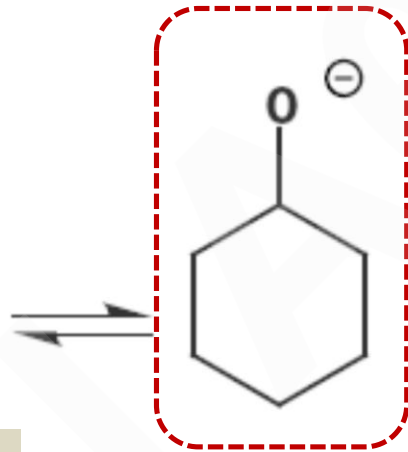
(**3 δομές συντονισμού, πολύ σταθερό**)

Συνεπώς: το μεθυσουλφονικό οξύ
είναι (πολύ) **ισχυρό οξύ** ($\text{p}K_a -1.9$)

Κυκλοεξανόλη

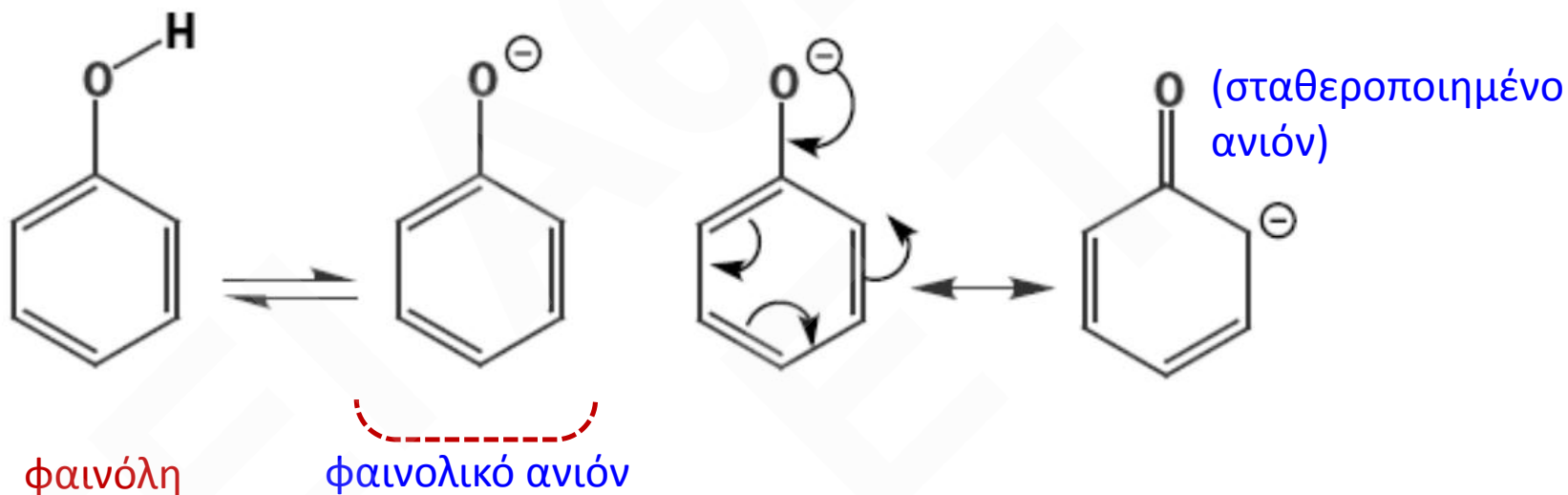


(πολύ)
ασθενές οξύ
 pK_a 16



- Καμία δομή συντονισμού στο ανιόν (ασταθές) αφού δεν υπάρχει π σύστημα δεσμών

Αρωματικές αλκοόλες (φαινόλες)



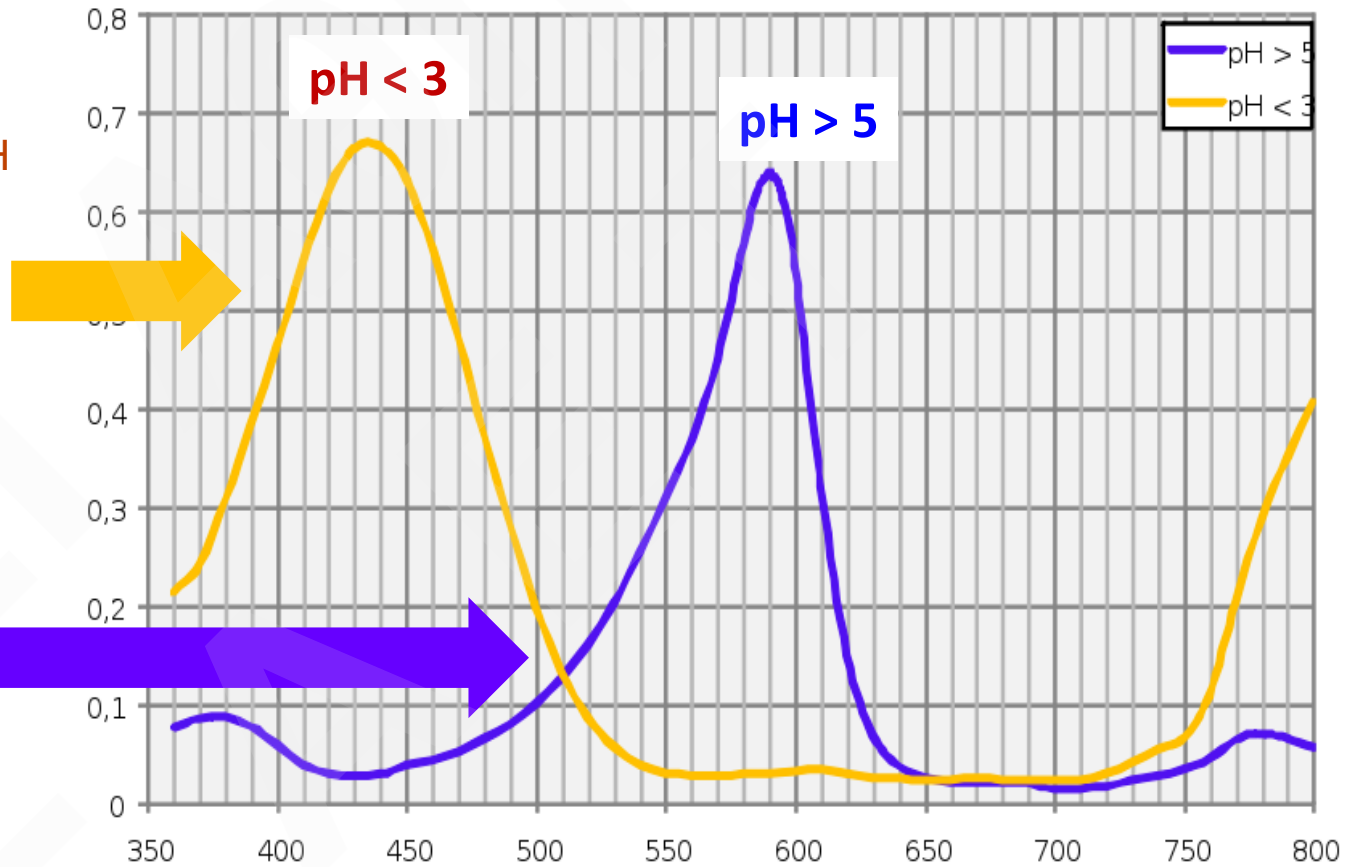
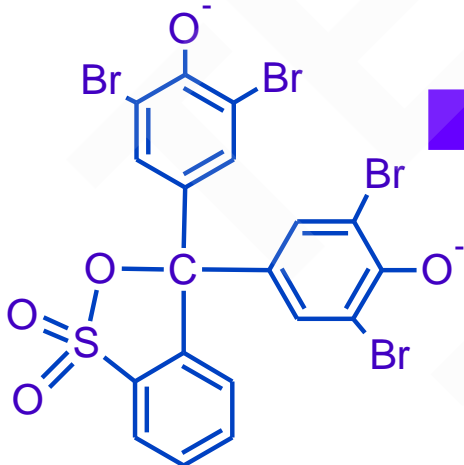
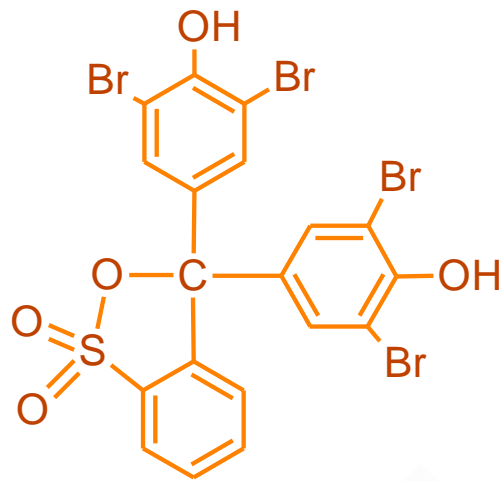
Ισχυρότερο οξύ

pK_a 10

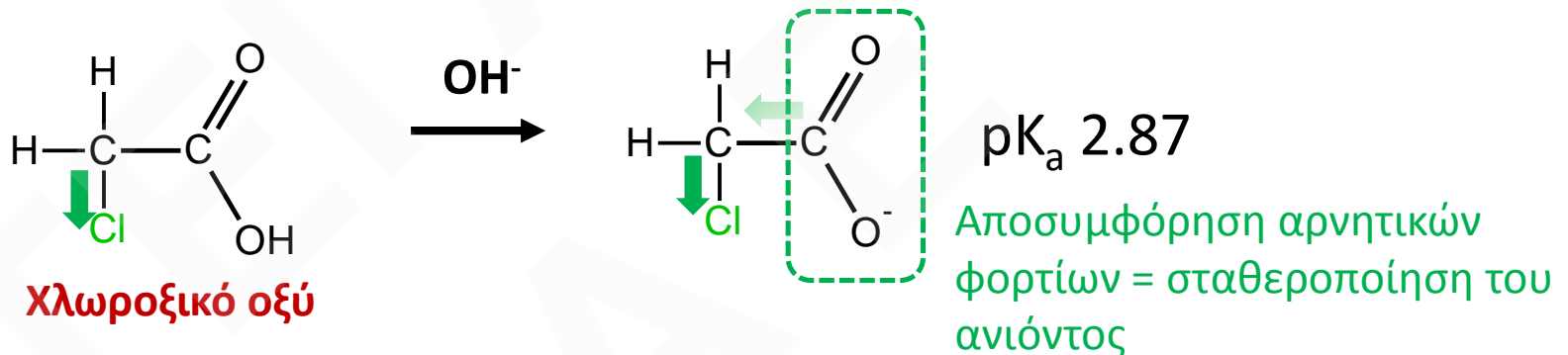
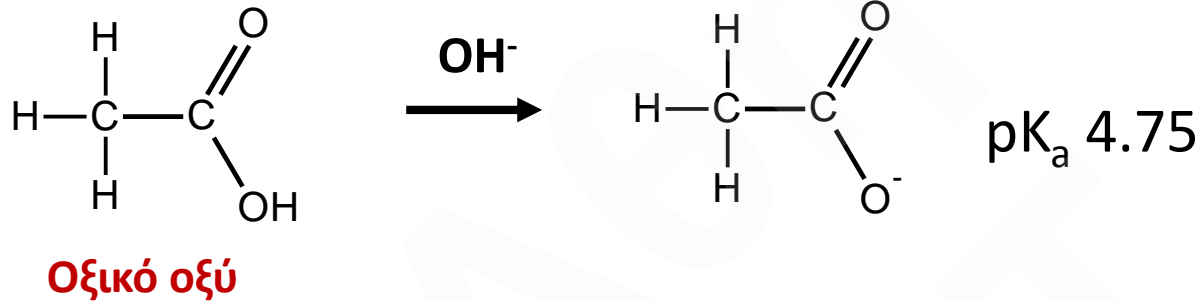
- 2 δομές συντονισμού μέσω του **π** συστήματος δεσμών

Το χρώμα των δεικτών

Το μπλε της βρωμοφαινόλης.



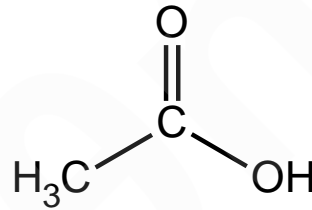
Σταθεροποίηση μέσω δεσμών σ: επαγωγικό φαινόμενο (-I)



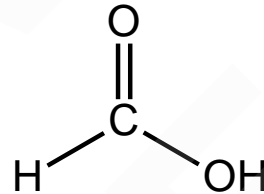
- Τα άτομα **χλωρίου** (ηλεκτραρνητικά) **έλκουν** ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω σ δεσμών (-I φαινόμενο)

Ερωτήσεις

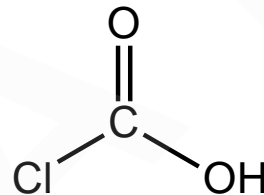
- Ποιο οξύ είναι ισχυρότερο;



Οξικό οξύ



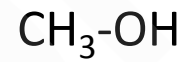
Μυρμηκικό οξύ



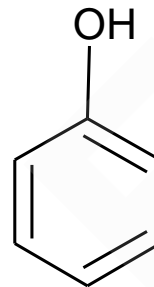
Χλωρο-μυρμηκικό
(χλωροφορμικό) οξύ

Ερωτήσεις

- Ποια ένωση έχει μικρότερο pK_a (δηλ. είναι ισχυρότερη ως οξύ;



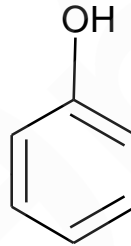
μεθανόλη



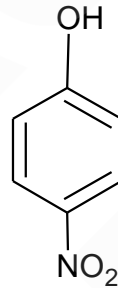
φαινόλη

Ερωτήσεις

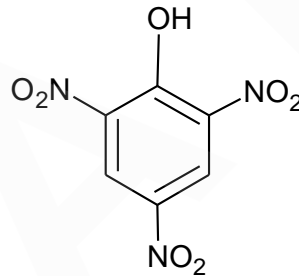
- Ποια ένωση έχει μικρότερο pK_a (δηλ. είναι ισχυρότερη ως οξύ);



φαινόλη



4-νιτροφαινόλη



2,4,6-τρινιτροφαινόλη
(πικρικό οξύ)