

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

Ενότητα 6

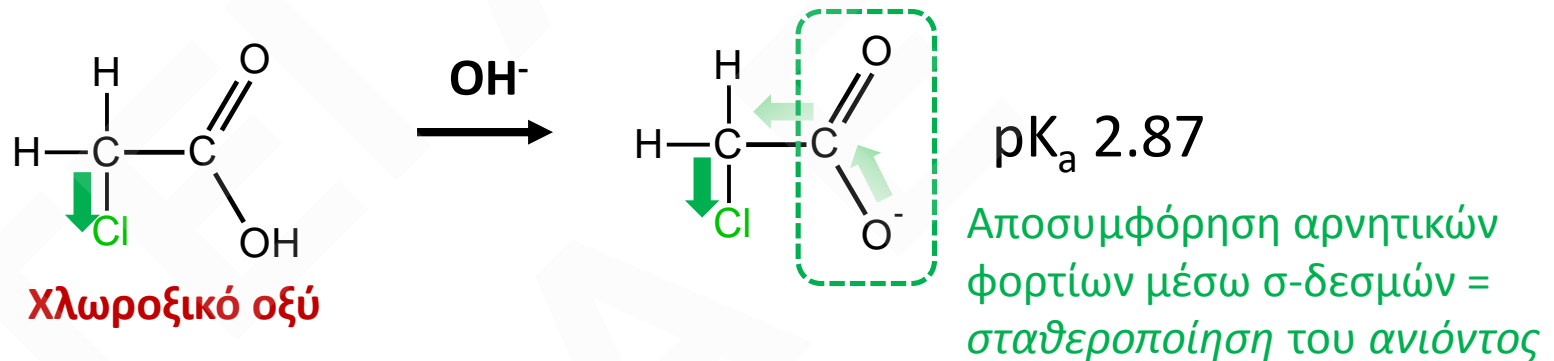
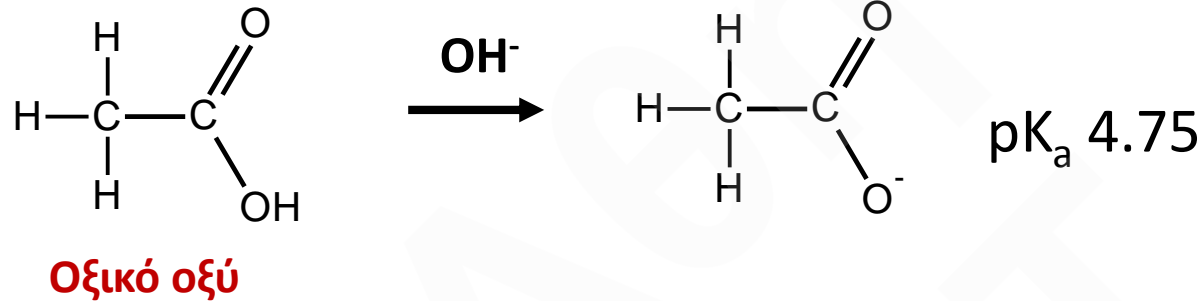
Οργανικά οξέα και βάσεις (Β' μέρος)

McMurry σελ. 62-73, 943-957, 1139-1144, 1148-1153, 1190-1195, 1207-1210

Διδάσκων: Στ. Μπογιατζής

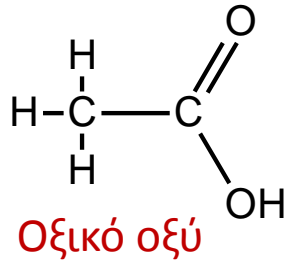
Επίκουρος καθηγητής ΤΕΙ Αθήνας

Σταθεροποίηση μέσω δεσμών σ: επαγωγικό φαινόμενο (-I)

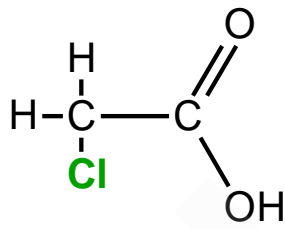


- Τα άτομα **χλωρίου** (ηλεκτραρνητικά) **έλκουν** ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω σ δεσμών (-I φαινόμενο)

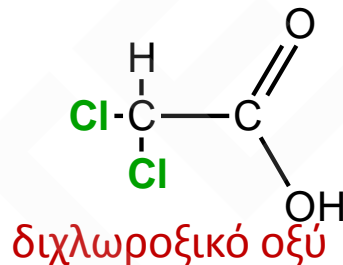
Σταθεροποίηση μέσω δεσμών σ: επαγωγικό φαινόμενο (-I)



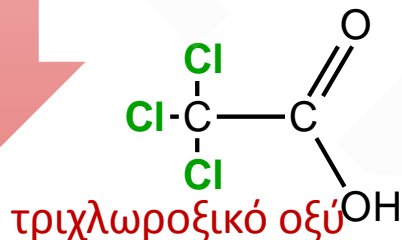
pK_a 4.75



pK_a 2.87



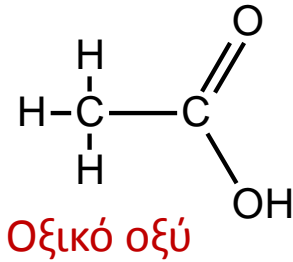
pK_a 1.25



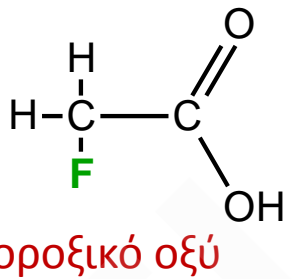
pK_a 0.70

- Τα άτομα χλωρίου (ηλεκτραρνητικά) **έλκουν** ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω σ δεσμών (-I φαινόμενο)
- Περισσότερα άτομα Cl, ισχυρότερο οξύ

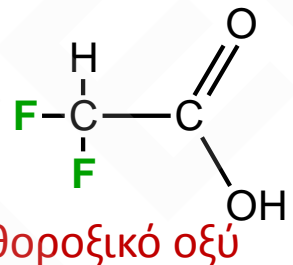
Σταθεροποίηση μέσω δεσμών σ: επαγωγικό φαινόμενο (-I)



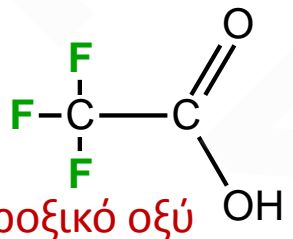
pK_a 4.75



pK_a 2.6



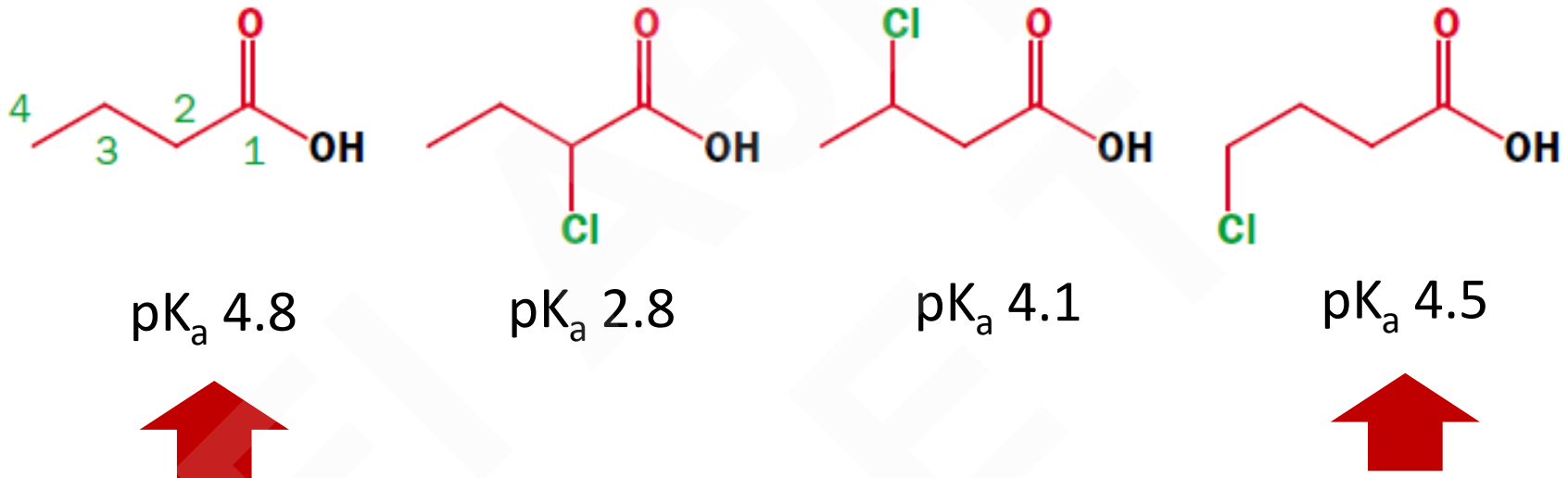
pK_a 1.1



pK_a 0.23

- Τα άτομα φθορίου (ακόμα περισσότερο ηλεκτραρνητικά) **έλκουν** ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω σ δεσμών (-I φαινόμενο)

Σταθεροποίηση μέσω δεσμών σ : επαγωγικό φαινόμενο (-I)



- Όσο πιο μακριά από την ιονιζόμενη ομάδα (π.χ. καρβοξύλιο) είναι το ηλεκτραρνητικό άτομο, τόσο ασθενέστερη η συνεισφορά του

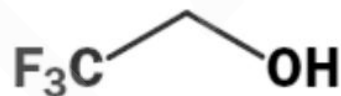
Η παρουσία ατόμων φθορίου στις αλκοόλες

- Σταθεροποίηση του αρνητικού φορτίου στο ανιόν μπορεί να επιτευχθεί μέσω του σ συστήματος δεσμών



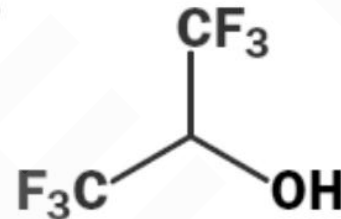
$\text{p}K_{\text{a}}$ 15.5

μεθανόλη



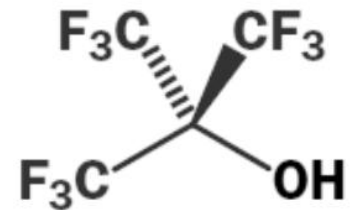
$\text{p}K_{\text{a}}$ 12.4

2,2,2-τριφθορο-αιθανόλη



$\text{p}K_{\text{a}}$ 9.3

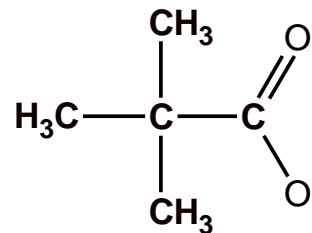
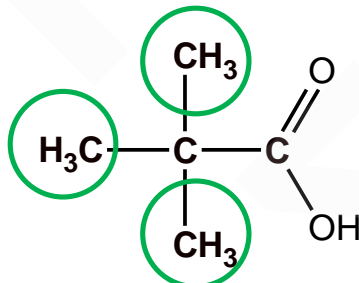
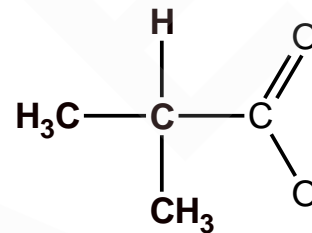
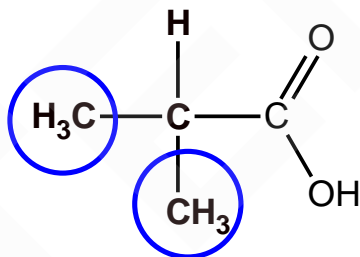
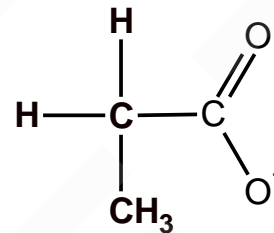
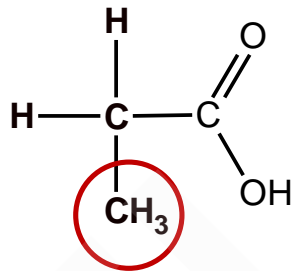
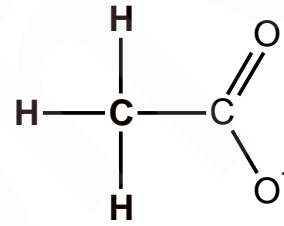
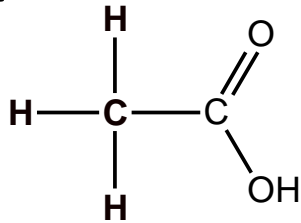
2,2,2, 3,3,3-εξαφθορο-2-προπανόλη



$\text{p}K_{\text{a}}$ 5.4

υπερφθορο-*t*-βουτανόλη

Αποσταθεροποίηση του ανιόντος με +I επαγωγικό φαινόμενο



- Οι μεθυλομάδες προσφέρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω σ δεσμών (+I φαινόμενο)

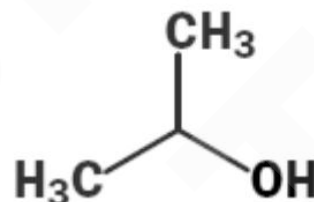
Αποσταθεροποίηση του ανιόντος με +I επαγωγικό φαινόμενο



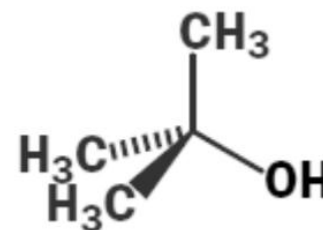
$\text{p}K_{\text{a}}$ 15.5



$\text{p}K_{\text{a}}$ 16.0

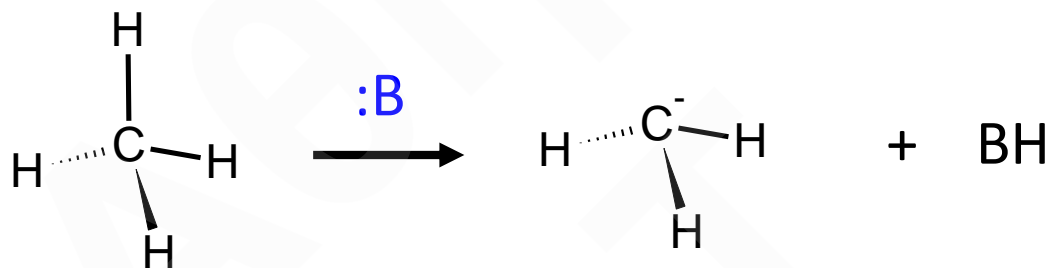


$\text{p}K_{\text{a}}$ 17.1



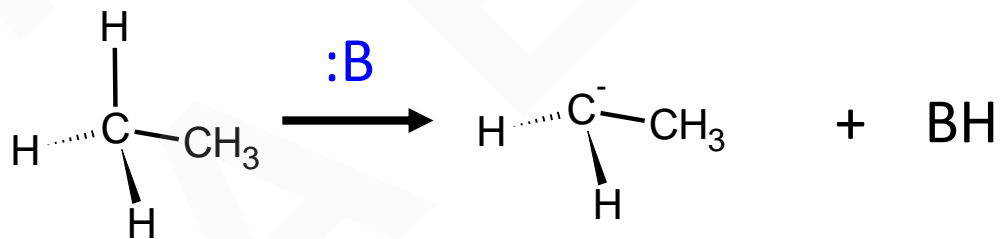
$\text{p}K_{\text{a}}$ 19.2

Καρβανιόντα



μεθάνιο

Μεθυλικό καρβανιόν

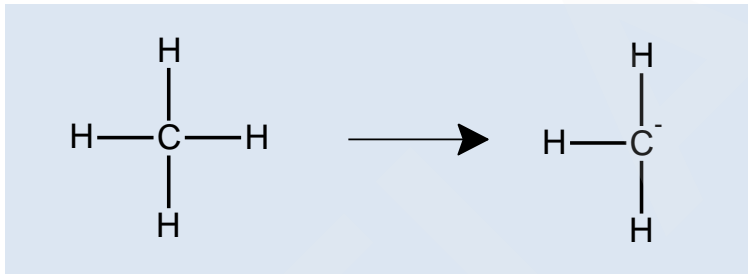


αιθάνιο

αιθυλικό καρβανιόν

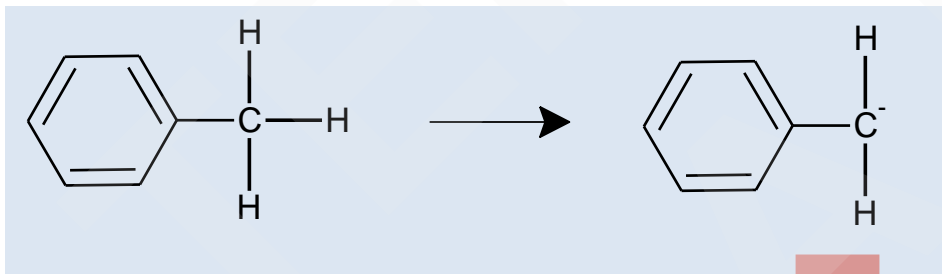
Σταθεροποίηση καρβανιόντος με δομές συντονισμού

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



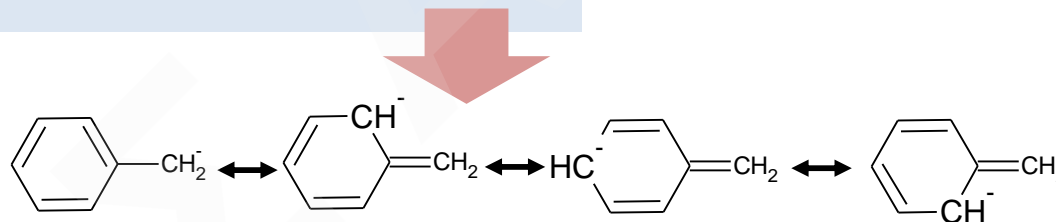
Μεθυλικό καρβανιόν
(Πολύ ασταθές!)

$$pK_a = 48$$



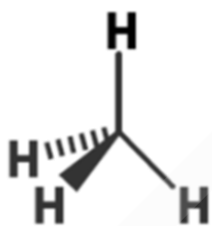
τολουυλικό καρβανιόν
(λιγότερο ασταθές!)

$$pK_a = 40$$



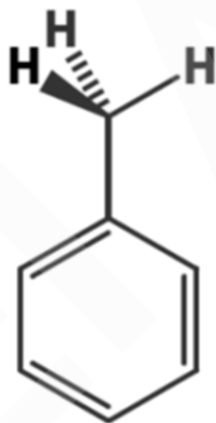
Σταθεροποίηση καρβανιόντος με δομές συντονισμού

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



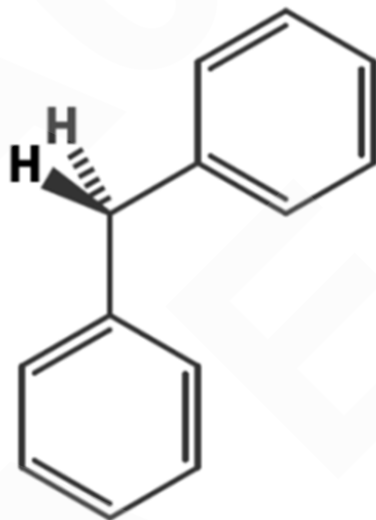
Μεθάνιο

48



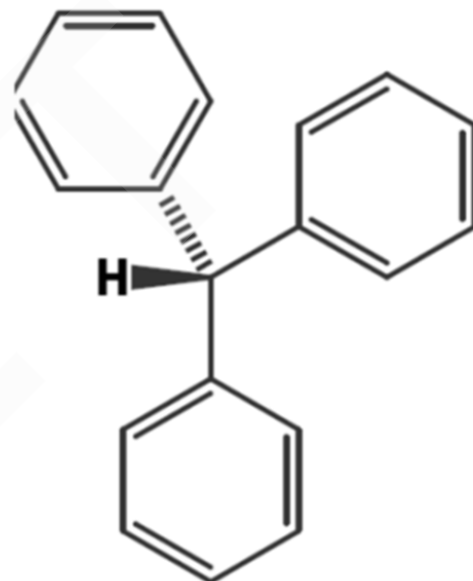
Μεθυλ-μεθάνιο
(τολουόλιο)

40



Διμεθυλ-μεθάνιο

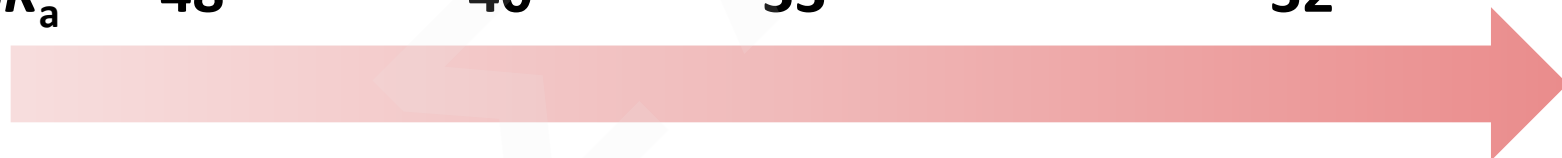
33

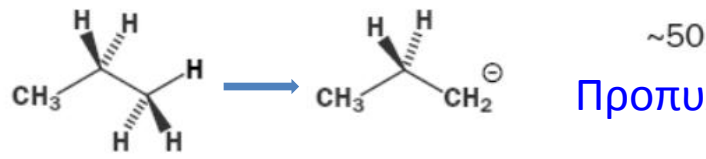


Τριμεθυλ-μεθάνιο

32

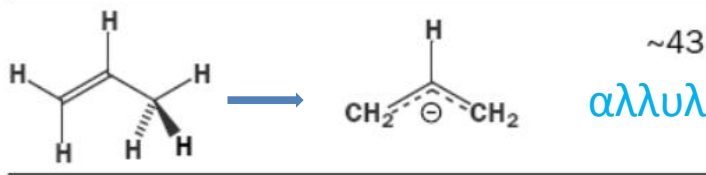
pK_a





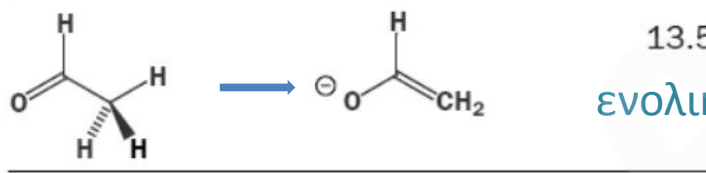
~50

Προπυλικό καρβανιόν



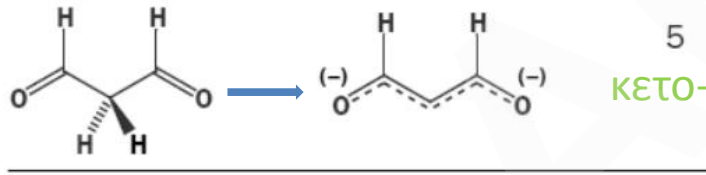
~43

αλλυλικό



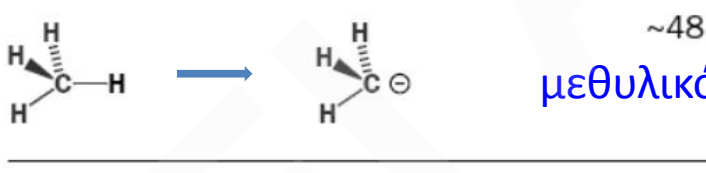
13.5

ενολικό



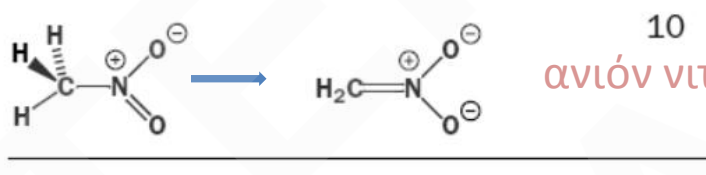
5

κετο-ενολικό



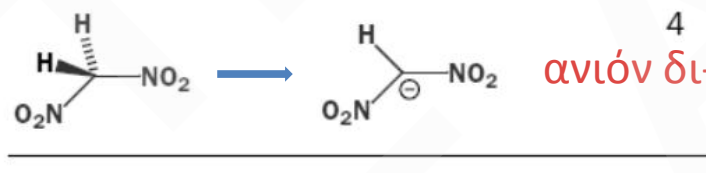
~48

μεθυλικό καρβανιόν



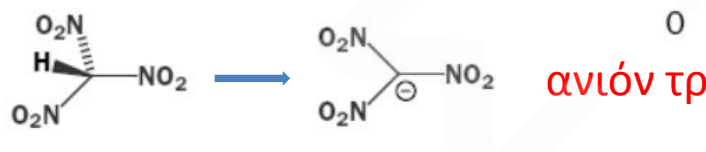
10

ανιόν νιτρομεθανίου



4

ανιόν δι-νιτρομεθανίου



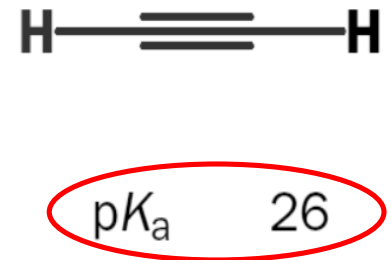
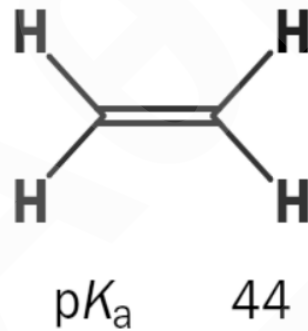
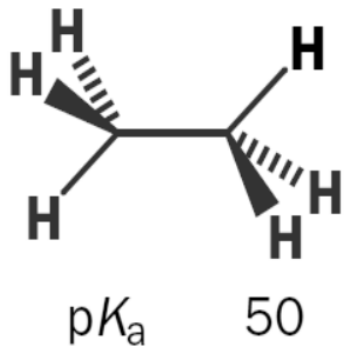
0

ανιόν τρι-νιτρομεθανίου

Ισχύς των οξέων μέσω της σταθεροποίησης του ανιόντος τους

- Η διάχυση του αρνητικού φορτίου (απεντοπισμός) μέσω δομών συντονισμού του π συστήματος δεσμών δημιουργεί σταθερό ανιόν

Επίδραση του υβριδισμού στην οξύτητα των οργανικών ενώσεων



sp^3

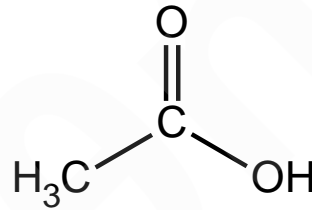
sp^2

sp

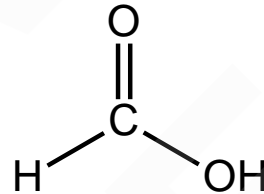


Ερωτήσεις

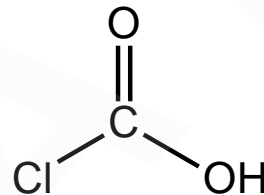
- Ποιο οξύ είναι ισχυρότερο;



Οξικό οξύ



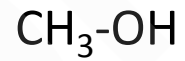
Μυρμηκικό οξύ



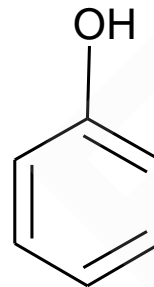
Χλωρο-μυρμηκικό
(χλωροφορμικό) οξύ

Ερωτήσεις

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



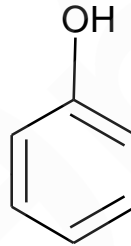
μεθανόλη



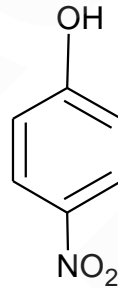
φαινόλη

Ερωτήσεις

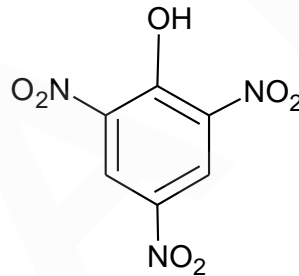
- Ποια ένωση έχει μικρότερο pK_a (δηλ. είναι ισχυρότερη ως οξύ);



φαινόλη

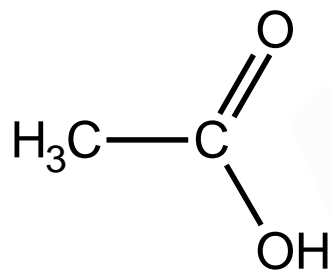


4-νιτροφαινόλη

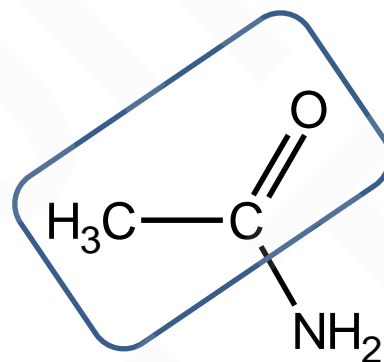


2,4,6-τρινιτροφαινόλη
(πικρικό οξύ)

Η οξύτητα στις αζωτούχες ενώσεις



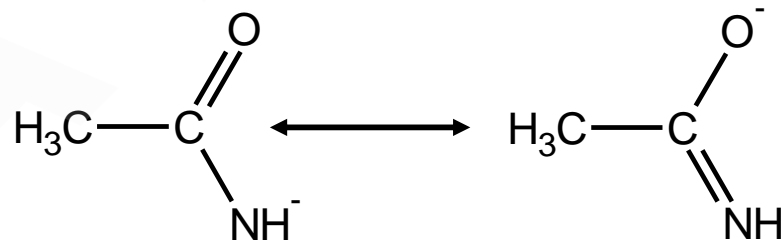
Οξικό οξύ



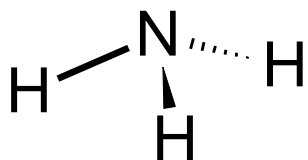
ακετυλ-ομάδα

Ακεταμίδιο

Το ανιόν σταθεροποιείται με δομές συντονισμού

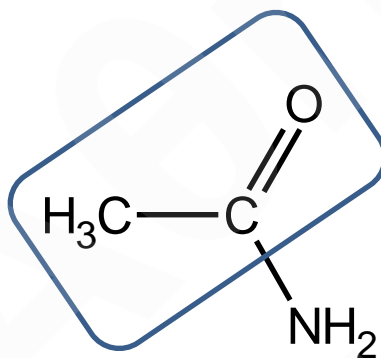


Η οξύτητα στις αζωτούχες ενώσεις



Αμμωνία

$$pK_a = 33$$

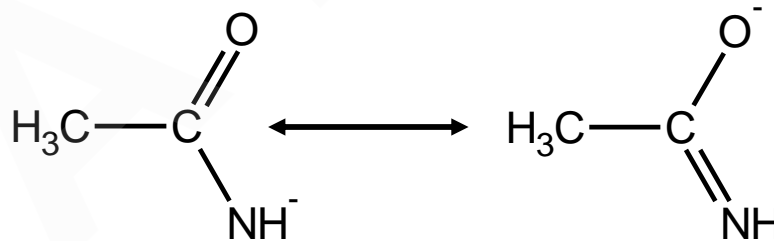


ακετυλ-ομάδα

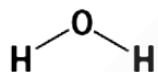
Ακεταμίδιο

$$pK_a = 17$$

Το ανιόν σταθεροποιείται με
δομές συντονισμού

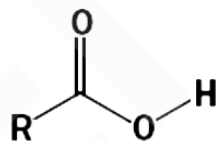


Η οξύτητα στις αζωτούχες ενώσεις



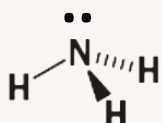
pK_a 15.74

νερό



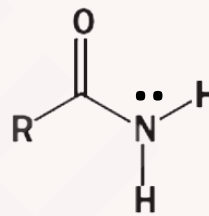
pK_a ca. 5

Καρβοξυλικό
οξύ



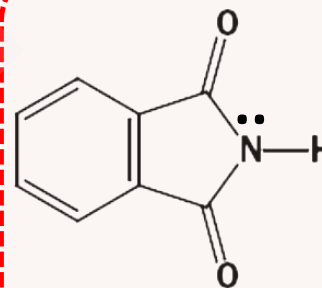
pK_a ca. 33

αμμωνία



pK_a ca. 17

πρωτοταγές
αμίδιο



pK_a 8.3

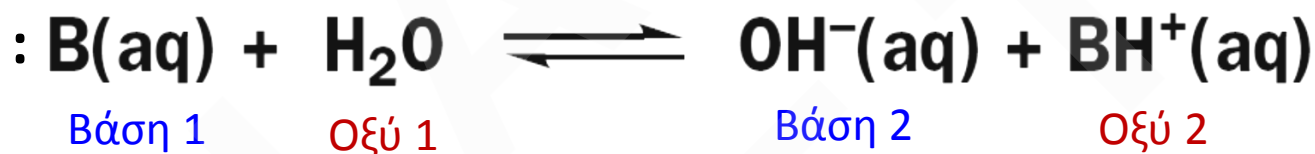
φθαλιμίδιο

Το ανιόν σταθεροποιείται με
δομές συντονισμού



Βάσεις στην οργανική χημεία

- Οι βάσεις κατά Bronsted-Lowry μπορούν να δεχτούν ένα πρωτόνιο (H^+) από ένα οξύ
- διαθέτουν μη δεσμικό ζευγάρι ηλεκτρονίων έτοιμο να δοθεί σε κατάλληλο δέκτη (δηλ. οξύ)



$$K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \quad \rightarrow \quad pK_B$$

Μηχανισμός: ροή ηλεκτρονίων



Βάσεις στην οργανική χημεία

- Από την πλευρά του συζυγούς οξέος:



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

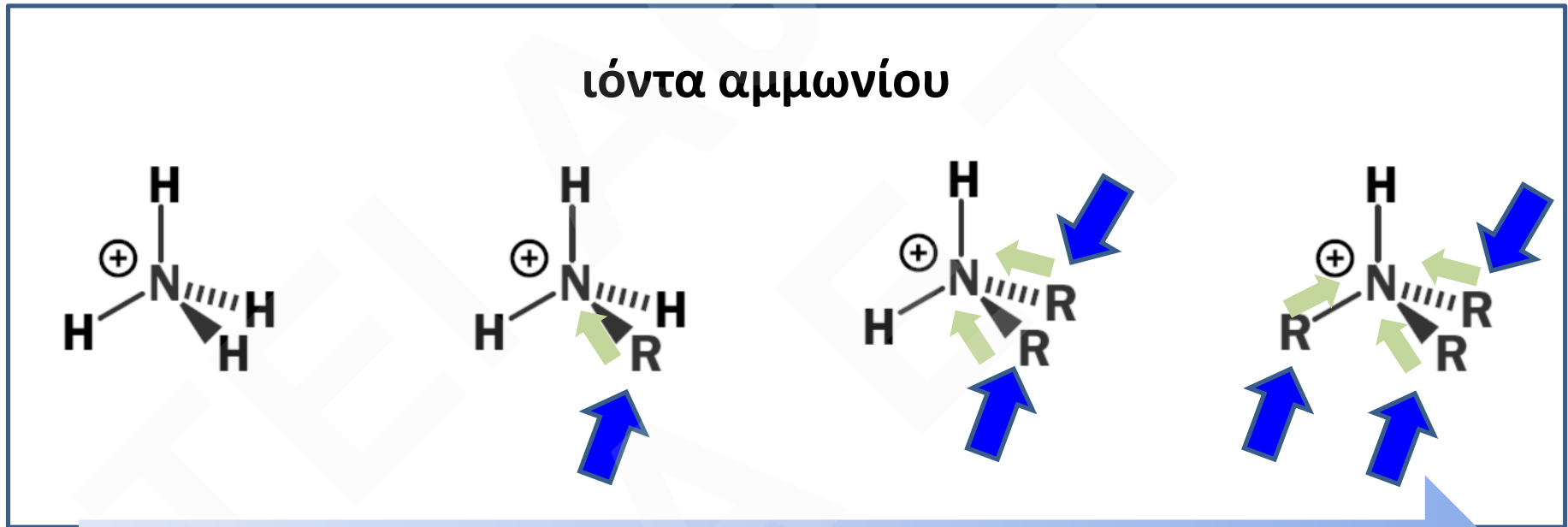
$$pK_{aH} = -\log K_a$$

του συζυγούς οξέος

Όσο μεγαλύτερο το pK_{aH} τόσο ισχυρότερη η βάση!

Αμίνες [πότε οι βάσεις γίνονται ισχυρότερες;]

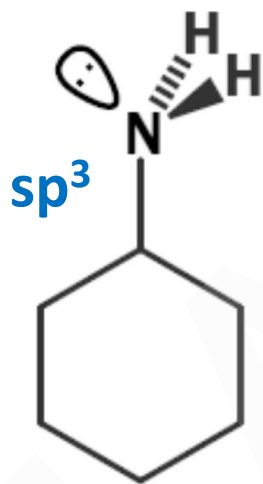
- Μια βάση γίνεται ισχυρότερη όταν αυξάνεται η **πυκνότητα φορτίου** στο άτομο με το ζεύγος ηλεκτρονίων
- Ή αποσταθεροποιείται το θετικό φορτίο στο συζυγές κατιόν



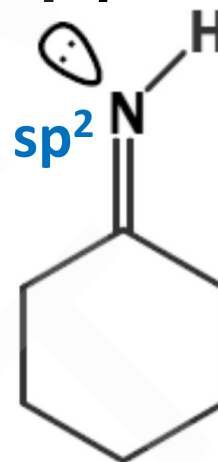
σταθεροποιείται το κατιόν αμμωνίου

Αυξάνεται η ισχύς των βάσεων (Αέρια φάση)

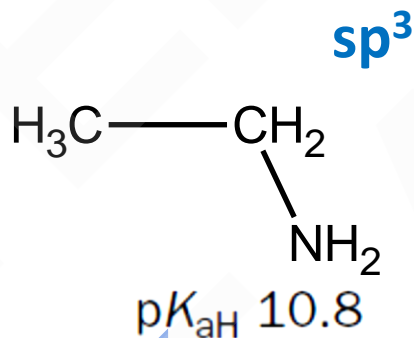
Επίδραση του υβριδισμού στην ισχύ της βάσης



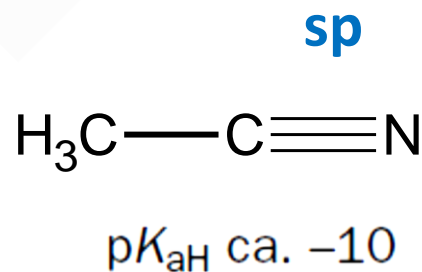
pK_{aH} 10.7



pK_{aH} 9.2



pK_{aH} 10.8

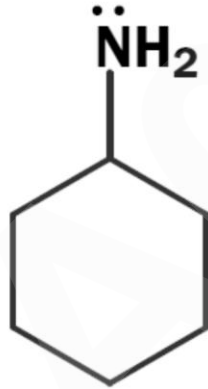


pK_{aH} ca. -10

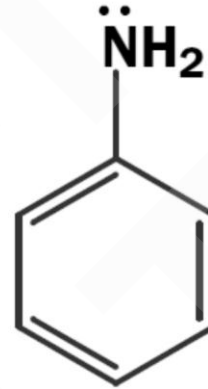
Πολύ
ασθενής
βάση!



Ο απεντοπισμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων μέσω δομών συντονισμού



$\text{p}K_{\text{aH}} 10.7$

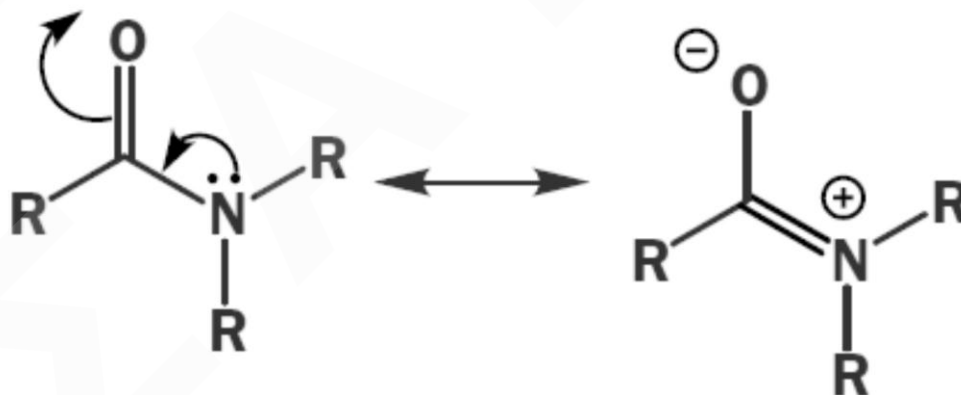


$\text{p}K_{\text{aH}} 4.6$

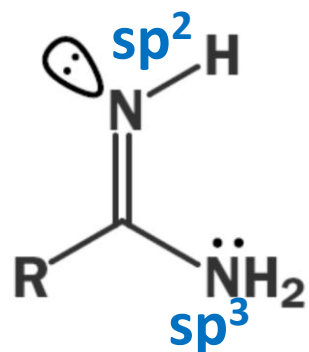
Αμίδια: πολύ ασθενείς βάσεις



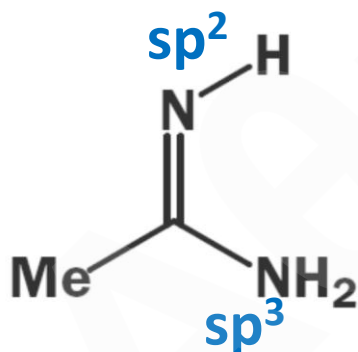
- Το άζωτο είναι sp^2 , με το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων να ανήκει σε p (ατομικό) τροχιακό.



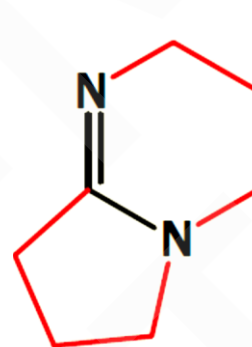
Αμιδίνες: σχετικά ισχυρές βάσεις



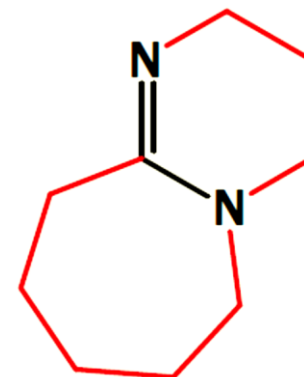
αμιδίνες



pK_{aH} 12.4



DBN

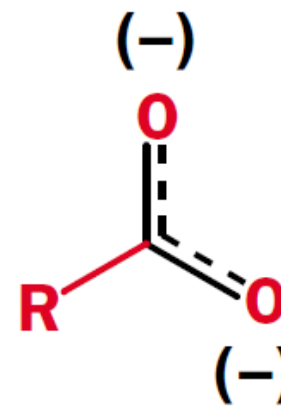
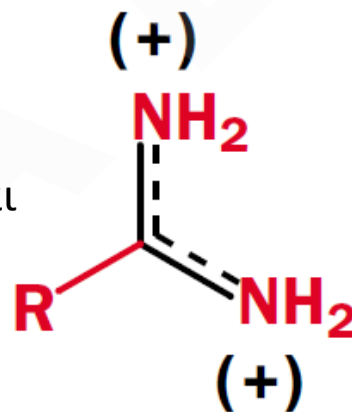


DBU

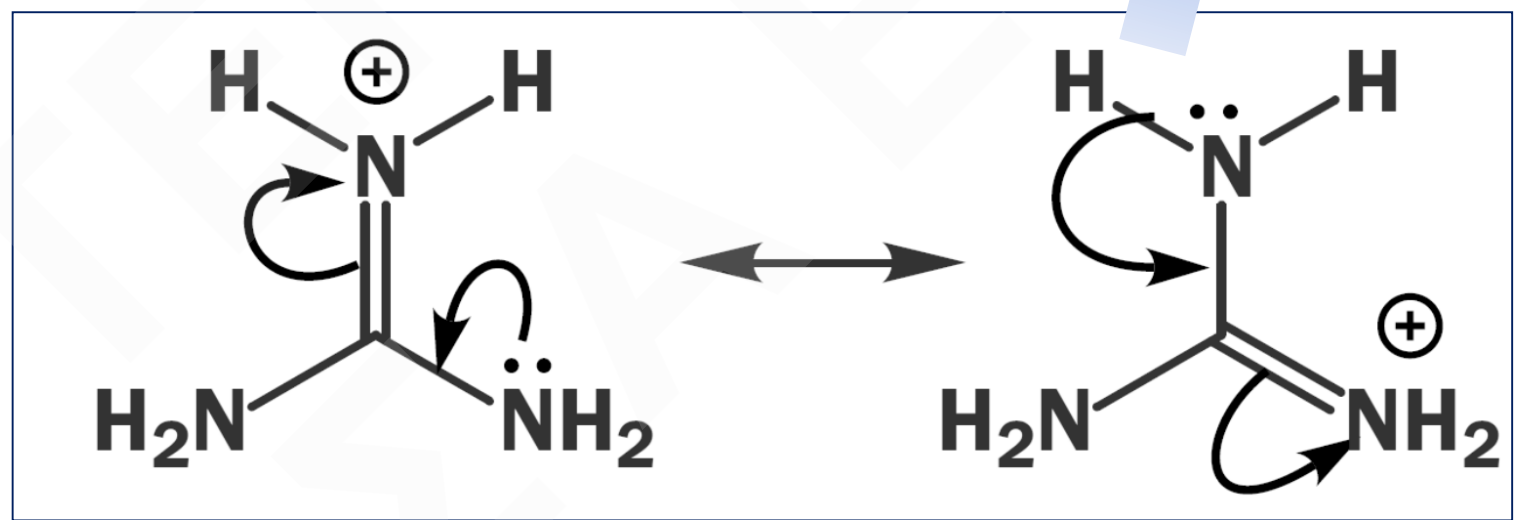
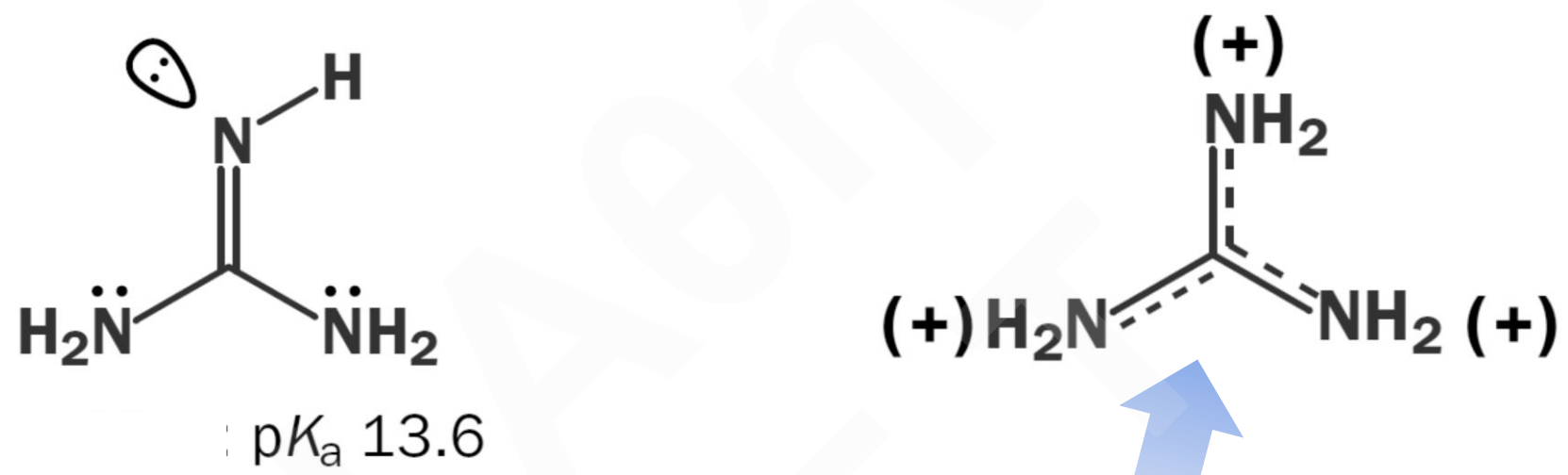
DBN (1,5-*diazabicyclo*[3.4.0]*nonene*-5)

DBU (1,8-*diazabicyclo*[5.4.0]*undecene*-7)

Το αμιδινικό κατιόν σταθεροποιείται



Γουανιδίνες: πολύ ισχυρές βάσεις



Τέλος ενότητας

ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ