

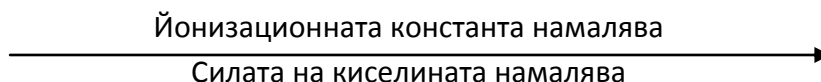
Задача 42 Коя от киселините: пропионова, млечна, оцетна, моно-, ди- и трихлороцетна, е най-силна? Обосновете отговора си.

Решение:

Най-силна измежду дадените киселини е трихлороцетната киселина.

Изброените карбоксилни киселини се подреждат по сила (по величината на йонизационната си константа във вода):

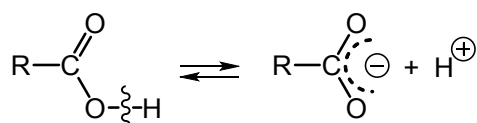
трихлороцетна > дихлороцетна > хлороцетна > млечна > оцетна > пропионова.



Този ред може да се изведе следвайки два подхода:

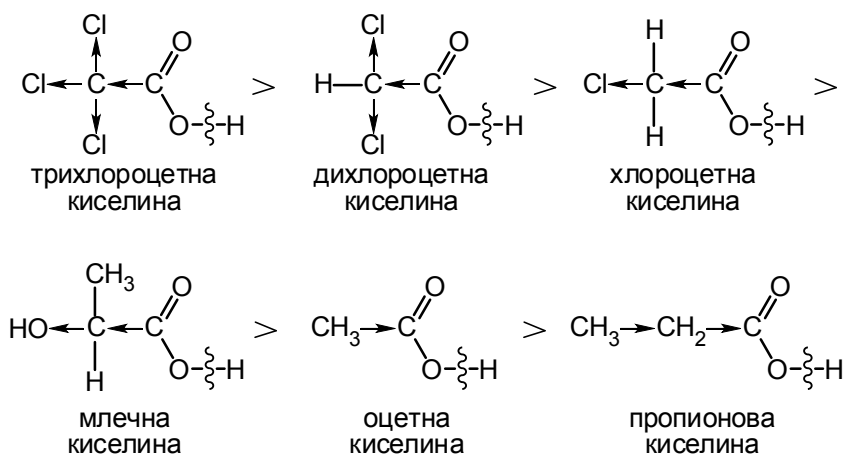
- чрез преценка на полярността на връзката O–H в карбоксилната група;
- чрез преценка на стабилността на карбоксилатния анион.

Карбоксилни киселини се наричат производни на въглеводородите, които съдържат в молекулата си карбоксилна група (-COOH). Силно полярната връзка O–H в групата се разкъсва във воден разтвор с образуване на водороден катион H⁺ и карбоксилатен анион RCOO⁻, както е показано в схемата:



Съгласно теорията на Брьонстед-Лоури, в дисоциационното равновесие участва и втора киселинно-основна двойка, непоказана за прегледност по-горе, чиято база (основа) приема водородния катион.

Силата на киселините се определя от здравината на връзката O–H, от която зависи колко лесно се дисоциира водородният катион. Колкото връзката е по-поляризирана, толкова дисоциацията на водороден катион е по-лесна и от там – силата на киселината е по-голяма. Следователно, подреждането по сила на киселините, дадени в условието се извършва след анализ на факторите, които влияят на здравината на O–H връзката, както е показано с електронния ефект на заместителя R:



Карбоксилната група е изградена от карбонилна и хидроксилна групи, които взаимно си влияят. Двойната връзка в карбонилната група в $-\text{COOH}$ е поляризирана. По-електроотрицателният кислороден атом в $\text{C}=\text{O}$ групата изтегля частично подвижните π -електрони към себе си и при него възниква частичен отрицателен заряд δ^- , а при карбоксилния въглероден атом – частичен положителен заряд δ^+ . Спрежението между една от неподделените електронни двойки на хидроксилния кислороден атом и π -връзката в карбонилната група води до следните два ефекта:

- допълнително увеличава частичния положителен заряд при водородния атом в OH групата;
- намалява (погасява) частичния положителен заряд на карбоксилния въглероден атом.

В резултат $\text{O}-\text{H}$ връзката е значително поляризирана. Всяка група R , която увеличава тази поляризация води до повишаване на киселинността и обратно: всяка група R , която намалява поляризацията, намалява и киселинността. Следователно, силата на една карбоксилна киселина зависи от вида на въглеводородната група R -, с която е свързана $-\text{COOH}$. Когато R - е електроннодонорен заместител (има положителен индукционен ефект $+I$) киселинността е по-малка. Когато R - е електронноакцепторен заместител (с отрицателен индукционен ефект $-I$) – киселинността е по-голяма в сравнение с мравчената киселина (HCOOH), където $\text{R}=\text{H}$ и индукционният ефект на водорода е $I = 0$.

Киселинността на хлорзаместените карбоксилни киселини е по-голяма спрямо незаместените такива. Фактът се обяснява със значителния отрицателен индукционен ефект ($-I$) на хлорния атом. Този ефект увеличава частичния положителен заряд δ^+ на карбоксилния въглероден атом, а от там се получава и допълнителна поляризация на връзката $\text{O}-\text{H}$. Полярността δ е най-голяма в трихлороцетната киселина, по-малка в дихлороцетната и най-малка – в хлороцетната киселина. Следователно, в този порядък намалява и киселинността на хлорзаместените карбоксилни киселини.

α -Хидроксилната група в млечната киселина е с $-I$ и също увеличава частичния положителен заряд δ^+ на карбоксилния въглероден атом. Това въздействие увеличава поляризацията на връзката $\text{O}-\text{H}$ в карбоксилната група (допълнително, спрямо CH_3COOH), което прави млечната киселина по-силна от оцетната, но по-слаба от хлороцетната.

Метилната група в оцетната киселина има положителен индукционен ефект. Подавайки електронна плътност към карбоксилния въглероден атом, метилната група намалява (погасява) неговия частичен положителен заряд δ^+ . От това следва, че връзката $\text{O}-\text{H}$ е поляризирана в по-малка степен и, следователно, се йонизира в по-малка степен. Оцетната киселината е по-слаба от по-горе разгледаните киселини.

Най-слаба киселина от посочените е пропионовата киселина, тъй като етиловата група, свързана с карбоксилната група, има по-голям +I от метиловата група в оцетната киселина. Гореописаният електронен ефект на въглеродородния остатък върху полярността на връзката O–H е по-голям в пропионовата, отколкото в оцетната киселина. Следователно, дисоциирането на водороден катион от пропионовата киселина е най-трудно и съответно, дисоциационната K_a константа – най-малка.

Подреждането по сила на киселините RCOOH в условието може да се извърши и чрез втори подход. Според него се преценява относителната стабилност на карбоксилатния анион, който се образува след дисоциация на водороден катион от карбоксилната група. Колкото по-стабилен е анионът RCOO⁻ толкова по-голяма е равновесната константа за неговото образуване, следователно – по-силна е киселината.

Химичните връзки C–O в карбоксилатния анион са изравнени по дължина и енергия, което стабилизира йона. Сравнявайки стабилността на два карбоксилатни йона RCOO⁻, всяка група R, която допълнително стабилизира аниона чрез разсредоточаване на отрицателния заряд води до повишена киселинност и обратното. Следователно, електронноакцепторни групи R повишават киселинността, а електроннодонорни заместители R я понижават.

За трите хлорзаместените оцетни киселини индуктивната стабилизация на карбоксилатния анион расте с увеличаване броя на хлорните атоми. Тя е най-голяма в трихлороцетната киселина, по-малка при дихлороцетната и най-малка при хлороцетната киселина. Това определя същото, вече посочено подреждане на хлорзаместените оцетни киселини по сила.

Лактатният анион, получен от млечна киселина, е допълнително стабилизирани под действието на електронноакцепторната α -ОН група. Стабилизацията прави млечната киселина по-силна от оцетната, но по-слаба от хлороцетната, защото хидроксилната група има по-малък –I от хлора.

Ацетатният анион е дестабилизиран от +I на метиловата група CH₃, което води до същия извод за относителното място на оцетната киселина в подреждането по киселинност – по-слаба от млечната, но по-силна от пропионовата.

Пропионатният анион е дестабилизиран повече от ацетатния. Това се дължи на по-големия +I на етиловата група спрямо +I на метиловата група. Резултатът от този ефект определя пропионовата киселина като най-слаба.