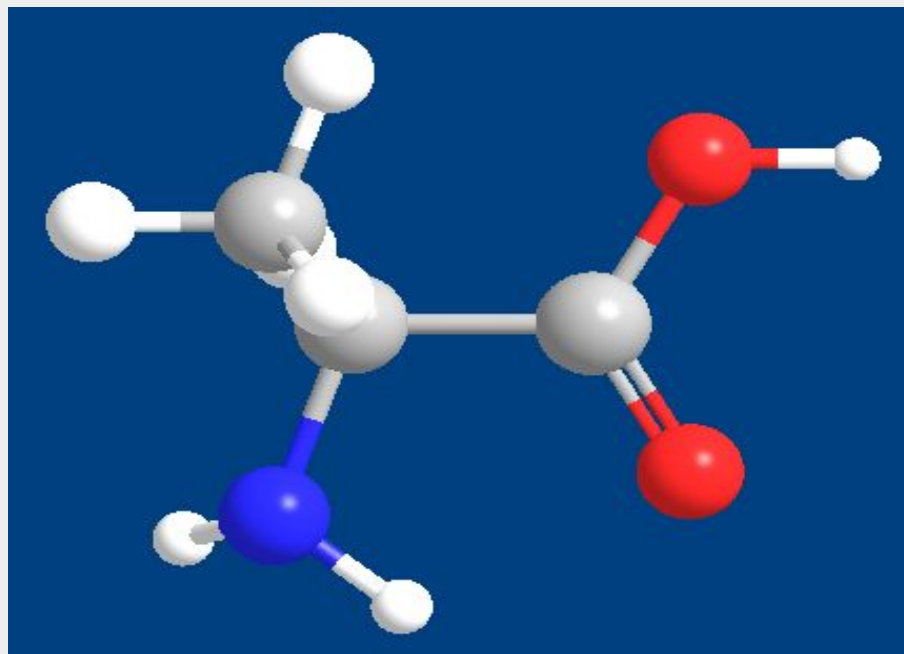




СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

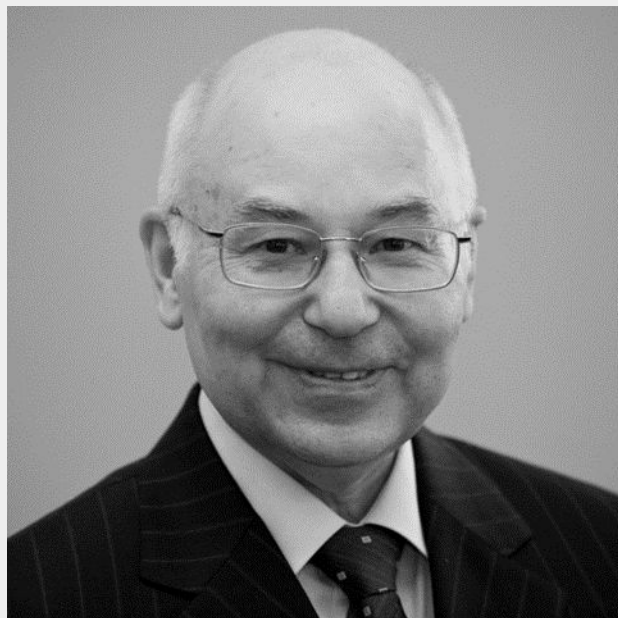
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Органическая химия

- *Лекции для студентов, обучающихся по специальности «Биоинженерия и биоинформатика»*
- Профессор кафедры химии Института Фармации Белобородов Владимир Леонидович, заслуженный работник высшей школы РФ
- Доцент кафедры химии Савватеев Алексей Михайлович

Кислотность и основность органических соединений



1. Кислотные и основные свойства органических соединений



ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Нейтральные молекулы или заряженные частицы, которые способны проявлять как свойства кислот, так и оснований, называются амфотерными

(Теория Бренстеда-Лоури)

По теории Бренстеда-Лоури **кислотой** называют вещество, способное **отдавать протон**, а **основанием** – вещество, способное **связывать (принимать) протон**. Кислота, отдавая протон, превращается в сопряженное основание, а основание, приняв протон, становится сопряженной кислотой

1. Кислотные и основные свойства органических соединений



Кисотно-основное взаимодействие

кислота: HA (A от англ. acid – кислота)

основание: B (от англ. base – основание)



Кислотно-основное равновесие





Количественные характеристики

Константа равновесия K_p

$$pK_{\text{BH}} \equiv -\lg K_p$$

$$K_p = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][H_2O]}$$

Константа кислотности K_a

Чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота

$$K_a = K_p [H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

Чем больше значение pK_{BH} , тем сильнее основание

1. Кислотные и основные свойства органических соединений

Количественные характеристики



$$pK_a = -\lg K_a$$

$$pK_{BH^+}$$

Чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота

Чем больше значение pK_{BH^+} , тем сильнее основание



Количественная оценка КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ

Уксусная кислота $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Уксусная кислота $pK_a = 4,76$

Этанол $pK_a = 16$

кислота проявляет более сильные
кислотные свойства, чем спирт
(примерно на одиннадцать порядков)

1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.1. Кислоты Брэнстеда



Класс соединений		Тип кислоты	pK _a
название	формула		
Тиолы	R-SH	SH-кислоты	11–12
Вода	H-OH		
Спирты	R-OH	OH-кислоты	16–18
Фенолы	Ar-OH		
Карбоновые кислоты	RCO-OH		
Амины	R-NH ₂	NH-кислоты	>30
Соединения с СН кислотным центром	$ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{R}_1 \qquad \qquad \text{R}_2 \end{array} $		
		CH-кислоты	25–45

Кислотность органических соединений

(без учета строения радикала)
возрастает в ряду:



СН-кислоты < **NH**-кислоты < **OH**-кислоты < **SH**-кислоты

пропан $C_2H_5CH_2-H$ ($pK_a \sim 40$)

этиламин C_2H_5NH-H ($pK_a \sim 30$)

этанол C_2H_5O-H ($pK_a 16,0$)

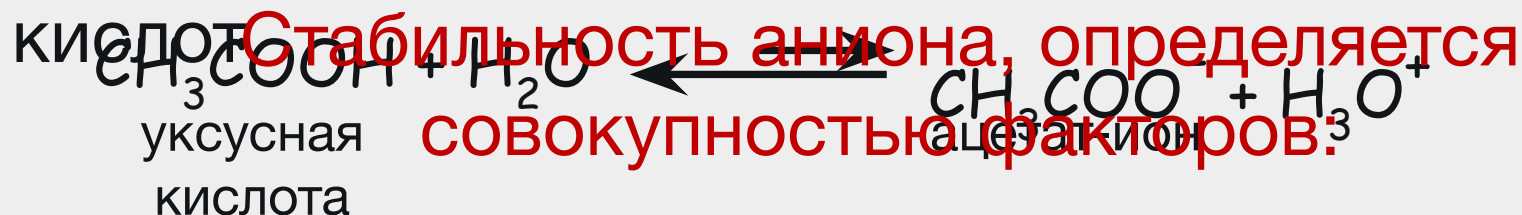
этантиол C_2H_5S-H ($pK_a 10,5$)

1. Кислотные и основные свойства органических соединений



1.1. Кислоты Брэнстеда

Качественная оценка силы



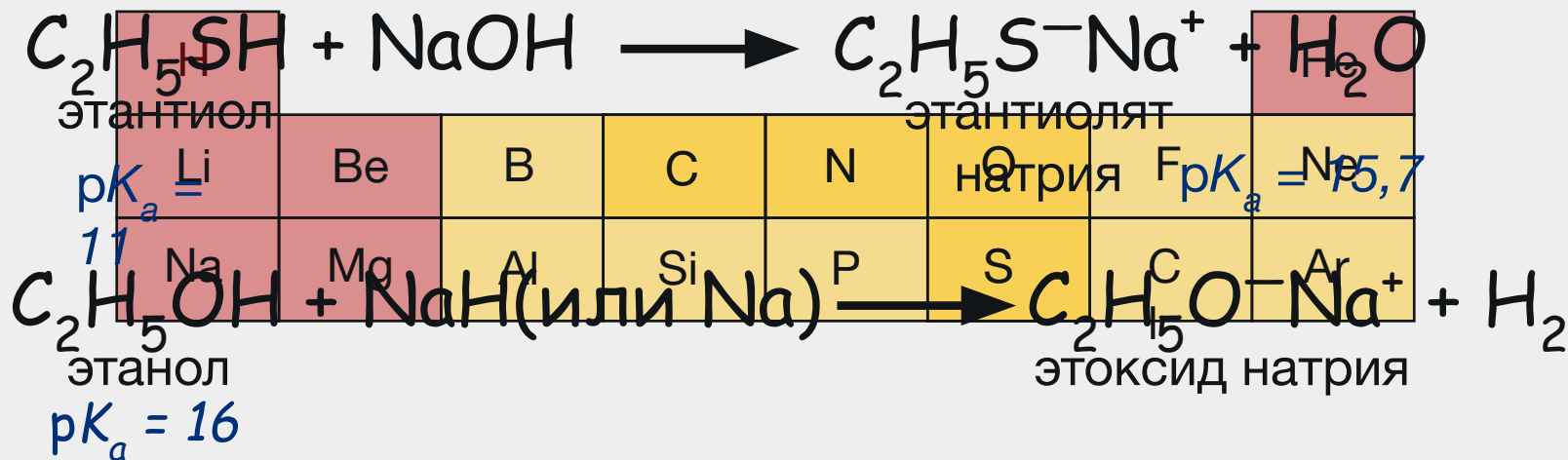
- Сила притяжения атома водорода кислотного центра, обусловленная его осью электроотрицательных связей и электроотрицательностью.
- Чем сильнее делокализация отрицательного заряда: стабилизация аниона путем делокализации по сопряженной системе; электронное влияние заместителей, связанных с кислотным центром
- эффектом сольватации

1. Кислотные и основные свойства органических соединений



1.1. Кислоты Брэнстеда

Электроотрицательность и поляризуемость



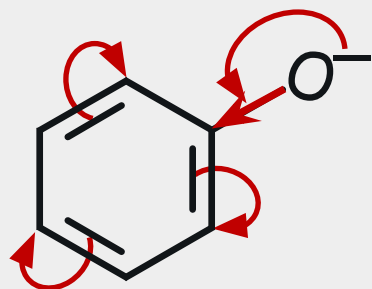
1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.1. Кислоты Брэнстеда



Делокализация по сопряженной системе

$$pK_a = 10$$

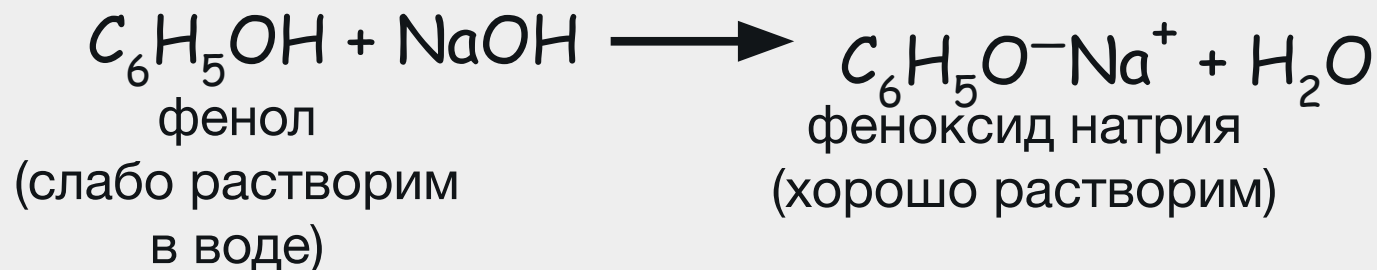


феноксид-
ион

$$pK_a = 16$$



этоксид-ион
(нет сопряжения)

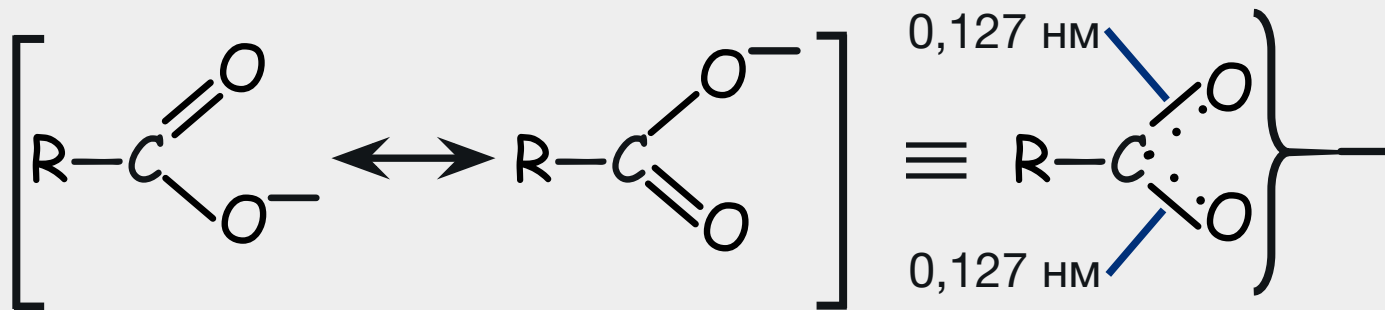
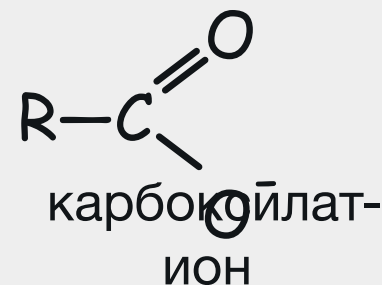
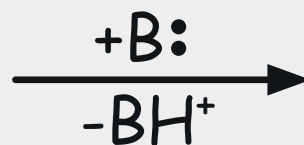
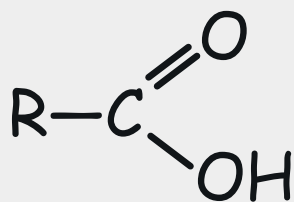
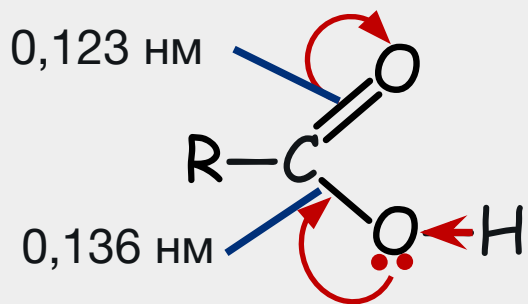




1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.1. Кислоты Брэнстеда

Делокализация по сопряженной системе
Стабильность карбоксилат-иона



pK_a карбоновых кислот ≈ 5

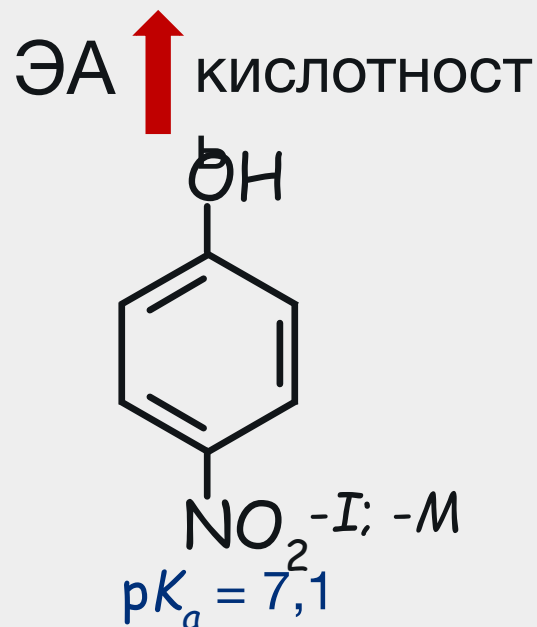
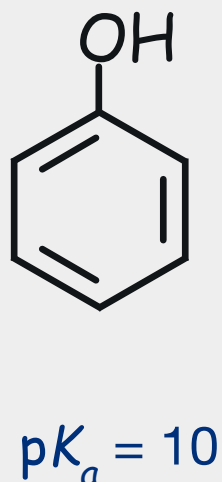
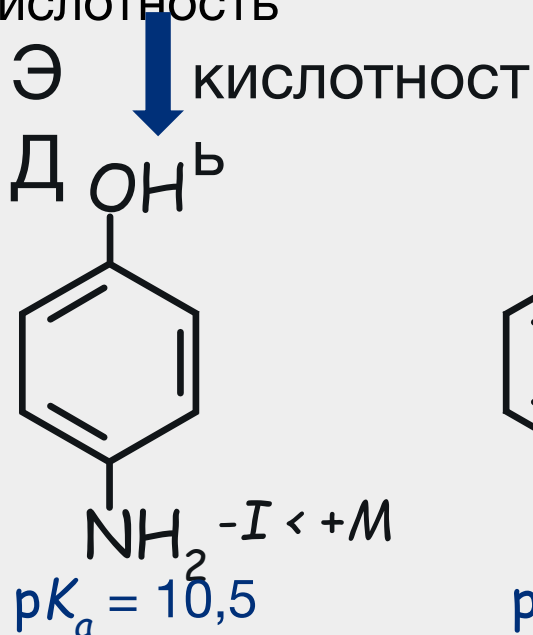


1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.1. Кислоты Брэнстеда

Электронные эффекты заместителей

Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анион и повышают кислотность. Электронодонорные заместители, напротив, понижают кислотность



1. Кислотные и основные свойства органических соединений



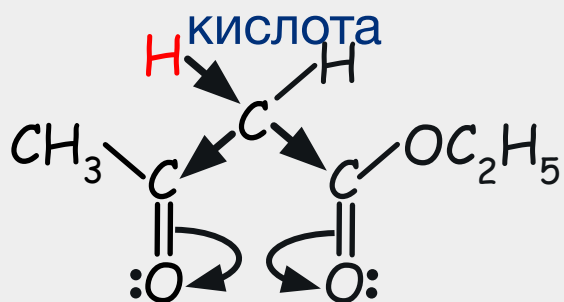
1.1. Кислоты Брэнстеда

Кислотность органических соединений

(при одинаковом вкладе радикала, связанного с кислотным центром)
возрастает в ряду:

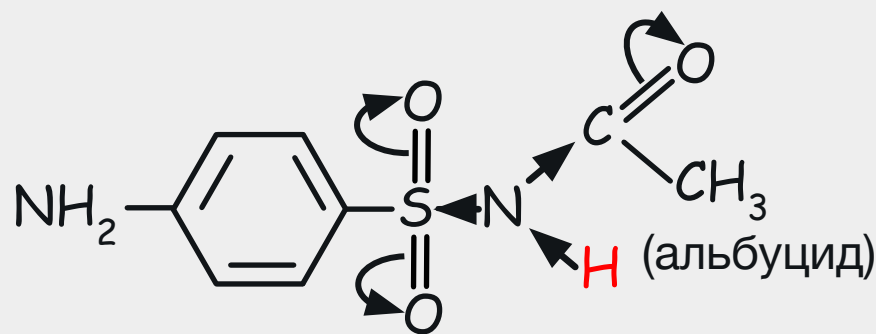
СН-кислоты < **NH**-кислоты < **ОН**-кислоты < **SH**-кислоты

Ацетоуксусный эфир – СН-



$pK_a = 11$

Сульфацетамид – NH-кислота



$pK_a = 8$

сравнимо с pK_a фенола (10)

Эффект сольватации



При сольватации иона происходит перераспределение заряда с участием окружающих его молекул растворителя.

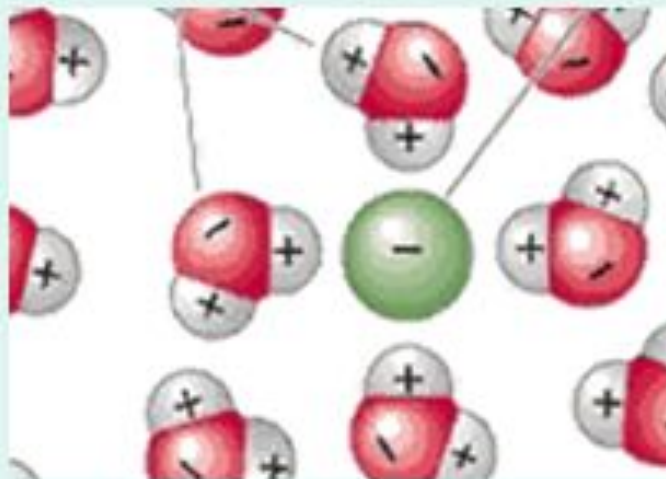
Поскольку всю совокупность взаимодействий между ионом и окружающей его средой учесть чрезвычайно трудно, то обычно пользуются эмпирическим правилом:

□ **Чем меньше размер иона и чем больше локализован в нём заряд, тем он лучше сольватируется.**

метилловый спирт на 2,5 порядка более сильная кислота, чем трет-бутиловый спирт, содержащий гидрофобные объёмные алкильные группы у кислотного центра.



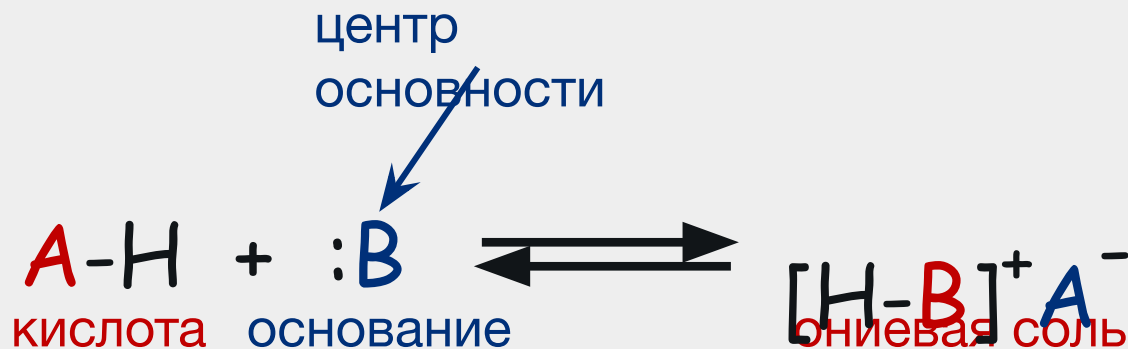
Эффект сольватации



Чем меньше размер иона и чем больше локализован в нем заряд, тем он лучше сольватируется

1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.2. Основания Брэнстеда



1. Кислотные и основные свойства органических соединений

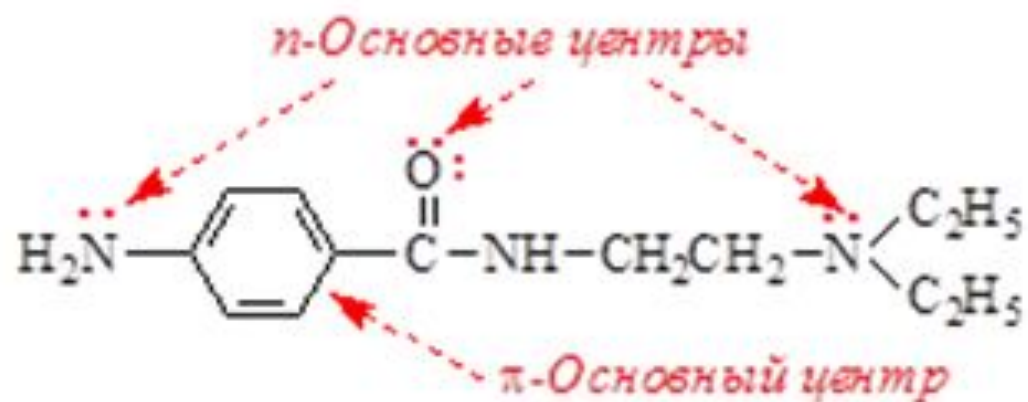
1.2. Основания Брэнстеда



Класс соединений		Соответствующие ониевые соединения	pK_{BH^+}
название	формула		
Амины алифатические	RNH_2	$R\overset{+}{N}H_3$ } аммониевые	10–11
Амины ароматические	$ArNH_2$		$Ar\overset{+}{N}H_3$ } 4–5
Спирты	ROH	$R\overset{+}{O}H_2$ } оксониевые	от –2 до –5
Фенолы	$ArOH$		$Ar\overset{+}{O}H_2$ } –6
Простые эфиры	ROR		$R\overset{+}{O}R$ } от –3 до –6
Тиолы	RSH	$R\overset{+}{S}H_2$ } сульфониевые	–7



Новокаинамид



Реакции солеобразования



3,0

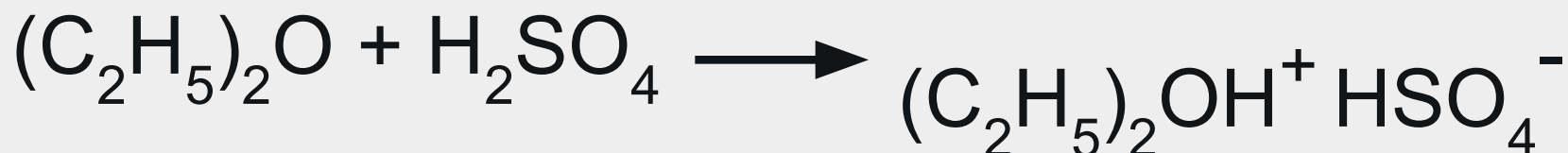


диэтиламин

диэтиламмонийхлорид

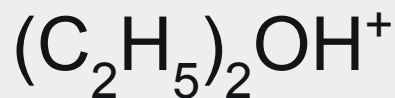
pK_{BH^+} 10,9

3,5



диэтиловый эфир

диэтилоксонийгидросульфат



pK_{BH^+} - 5

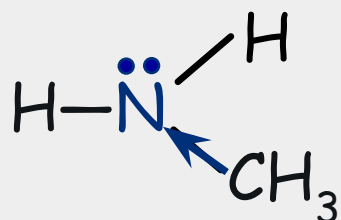
1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.2. Основания Брэнстеда



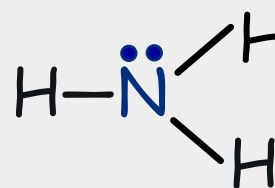
Основность органических соединений

(с одинаковыми заместителями при гетероатоме)
увеличивается в ряду:



метиламин

$$pK_{\text{BH}^+} = 10,6$$



аммиак

$$pK_{\text{BH}^+} = 9,3$$

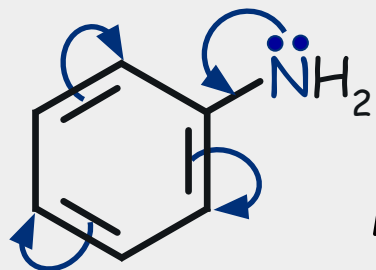
1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.2. Основания Брёнстеда



Влияние сопряжения

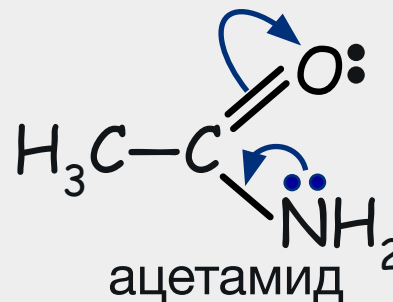
Ароматические амины намного менее основны, что объясняется ***p,π*-сопряжением** неподелённой пары электронов азота с бензольным кольцом



анилин

$$pK_{BH^+} = 4,6$$

В амидах основным центром является атом кислорода



1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.2. Основания Брэнстеда



Реакции солеобразования



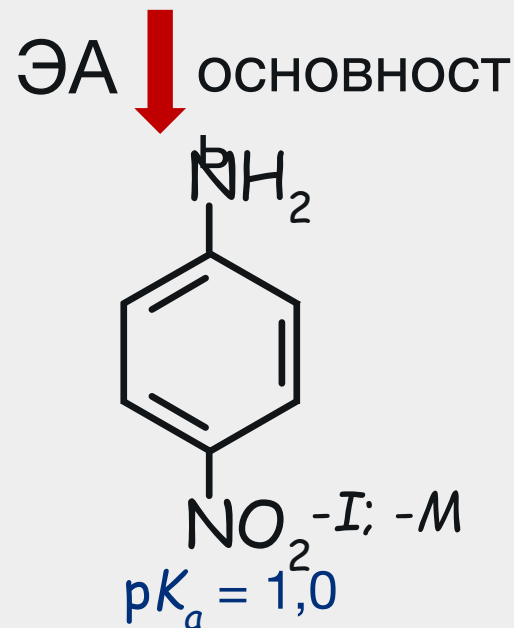
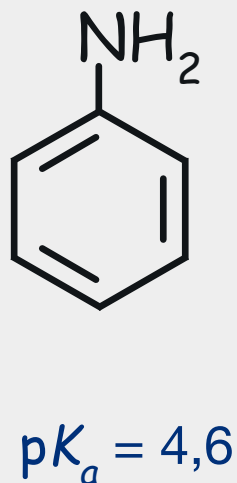
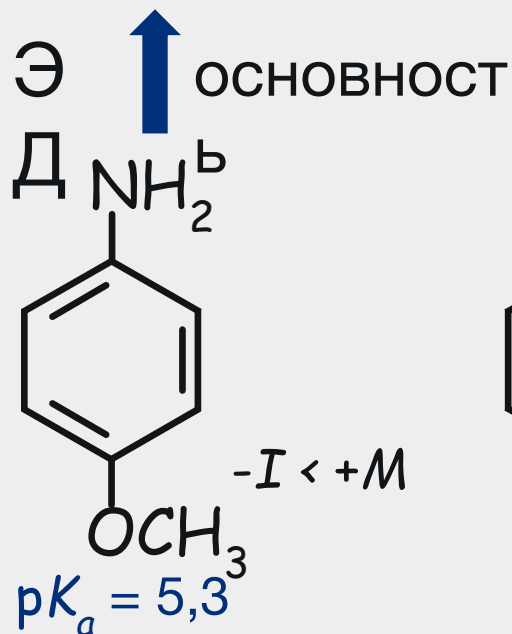
1. Кислотные и основные свойства органических соединений

1.2. Основания Брэнстеда



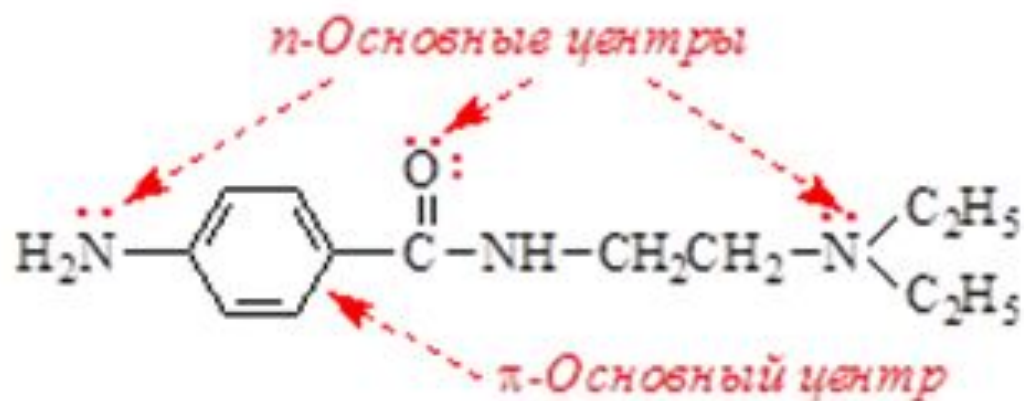
Электронные эффекты заместителей

Электронодонорные заместители повышают основность, электроноакцепторные – понижают





Новокаинамид

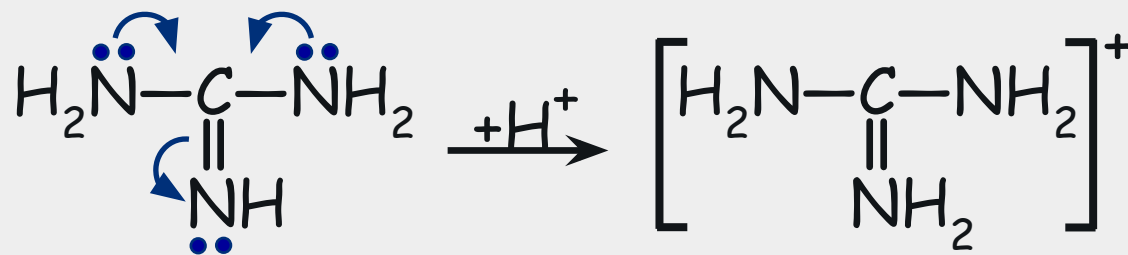


1. Кислотные и основные свойства органических соединений

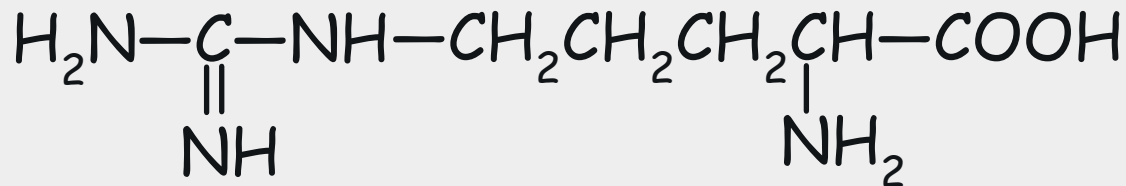
1.2. Основания Брэнстеда



Гуанидин – сильное основание



$$pK_{\text{BH}^+} = 13,5$$



α-аминокислота аргинин



Амфотерные соединения

