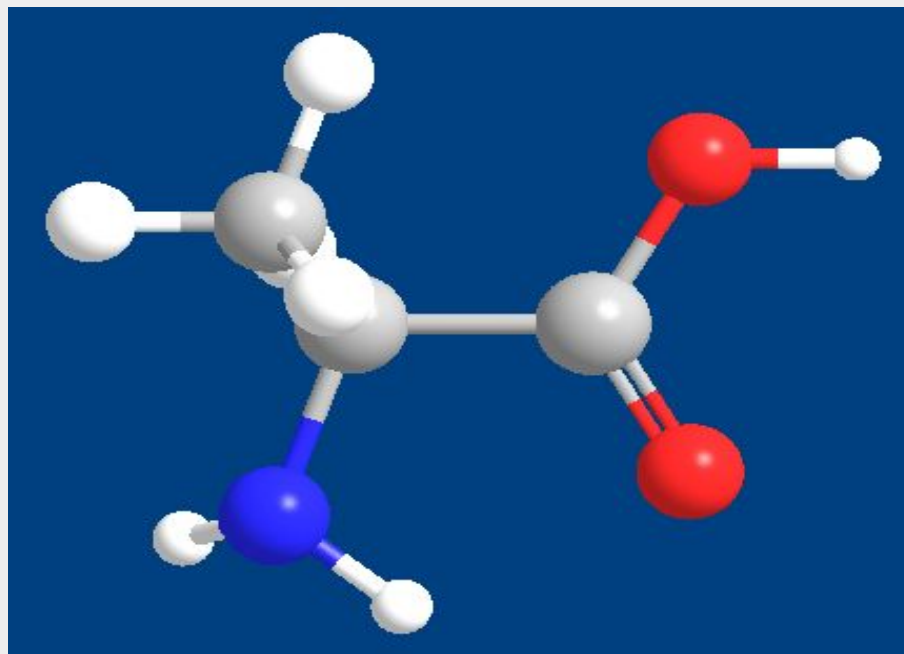




СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

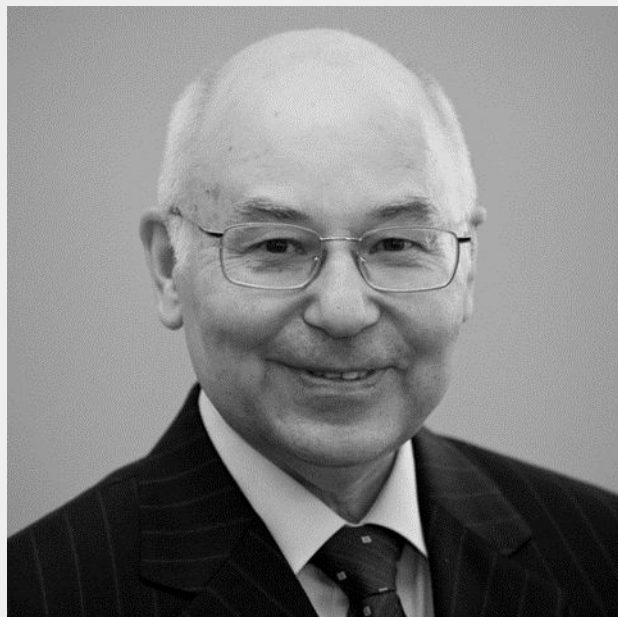
# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



# 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:  $\text{HA}$  (A от англ. acid – кислота)

основание:  $\text{B}$  (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  $pK_{\text{BH}}$ , 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	$H-OH$	} $OH$ - кислоты	15,7
Спирты	$R-OH$		16–18
Фенолы	$Ar-OH$		~10
Карбоновые кислоты	$RCO-OH$		~5
Амины	$R-NH_2$	$NH$ - кислоты	>30
Соединения с $CH$ кислотным центром	$O=C-\underset{\underset{R_1}{ }}{CH_2}-\underset{\underset{R_2}{ }}{C=O}$	$CH$ -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             $C_2H_5O-H$             ( $pK_a 16,0$ )

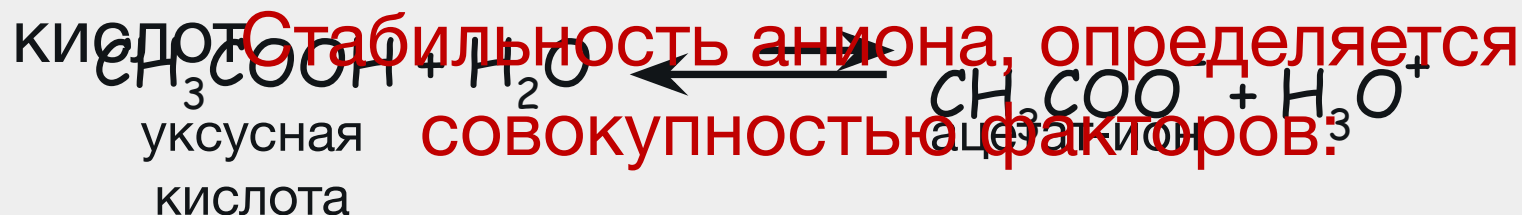
этантиол         $C_2H_5S-H$             ( $pK_a 10,5$ )

# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений



## 1.1. Кислоты Брэнстеда

Качественная оценка силы



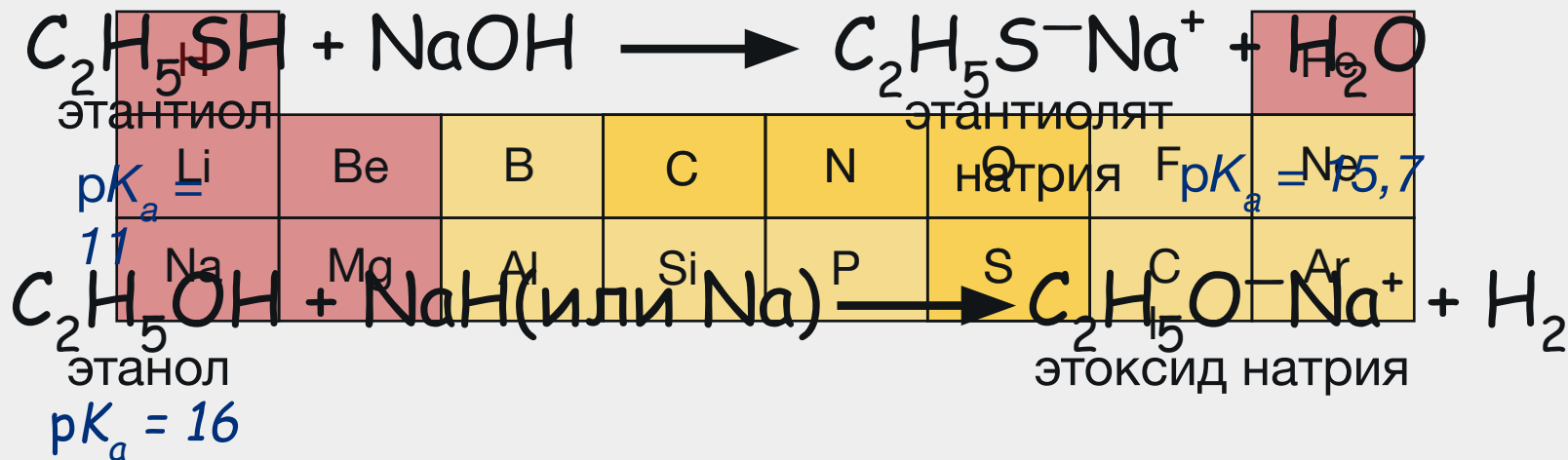
- Сила притяжения атома в кислотном центре, обусловленная его электроотрицательностью и степенью ионизации.
- Степень делокализации отрицательного заряда:
  - стабилизация аниона путем делокализации по сопряженной системе;
  - электронное влияние заместителей, связанных с кислотным центром
- эффектом сольватации

# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений



## 1.1. Кислоты Брэнстеда

Электроотрицательность и поляризуемость



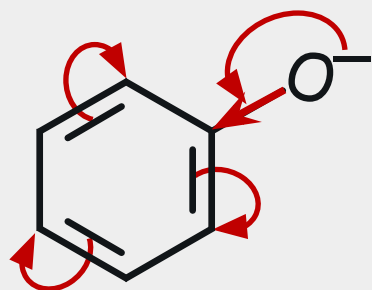
# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 1.1. Кислоты Брэнстеда



Делокализация по сопряженной системе

$$pK_a = 10$$

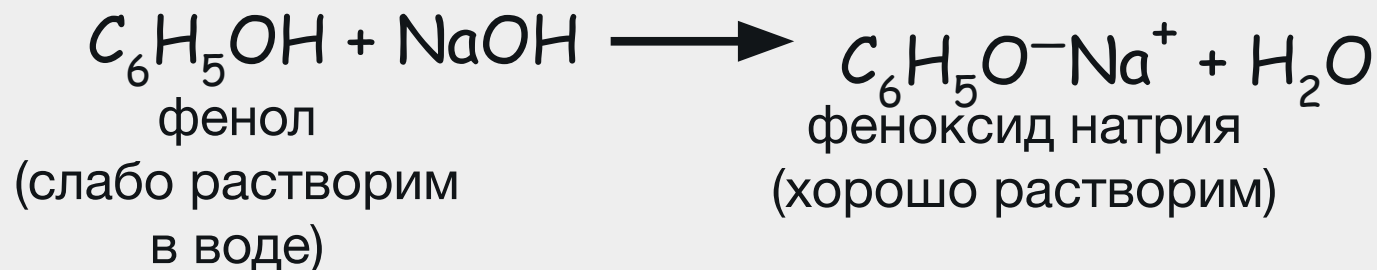


феноксид-  
ион

$$pK_a = 16$$



этоксид-ион  
(нет сопряжения)

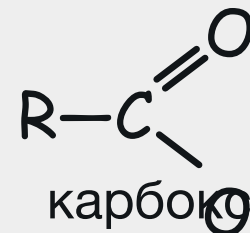
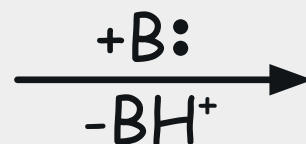
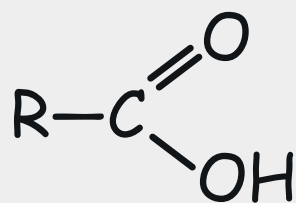
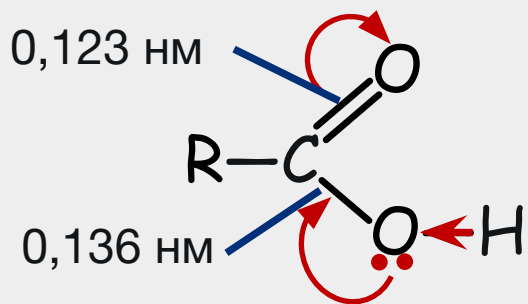




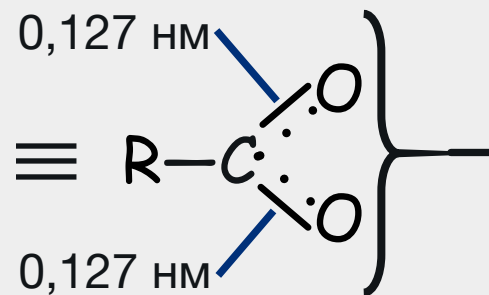
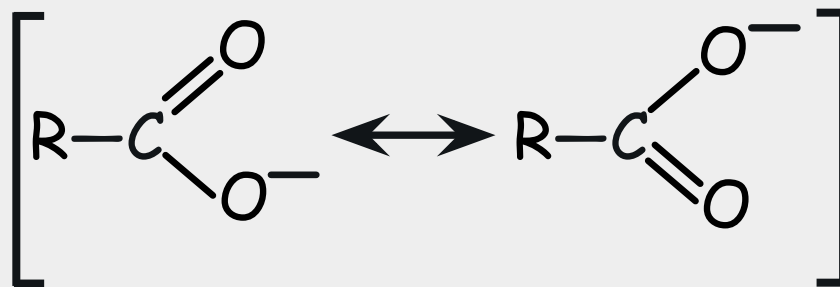
# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 1.1. Кислоты Брэнстеда

Делокализация по сопряженной системе  
Стабильность карбоксилат-иона



карбоксилат-ион



$pK_a$  карбоновых кислот  $\approx 5$

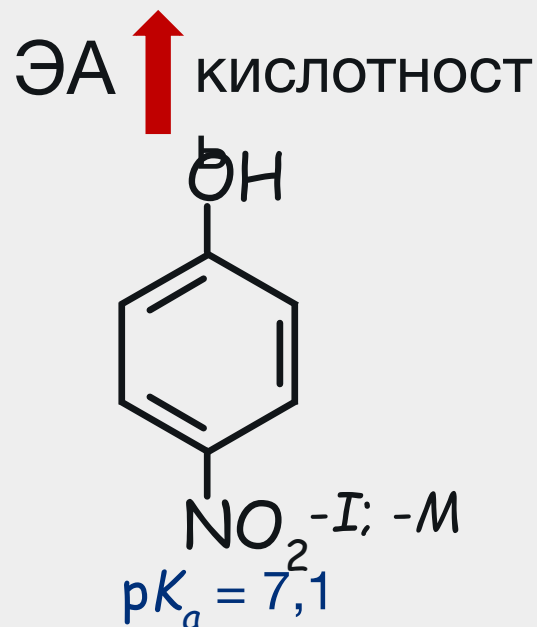
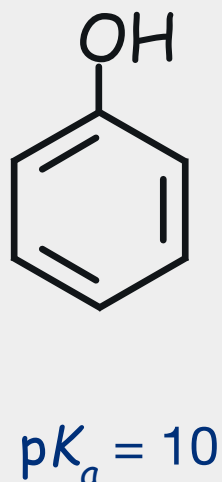
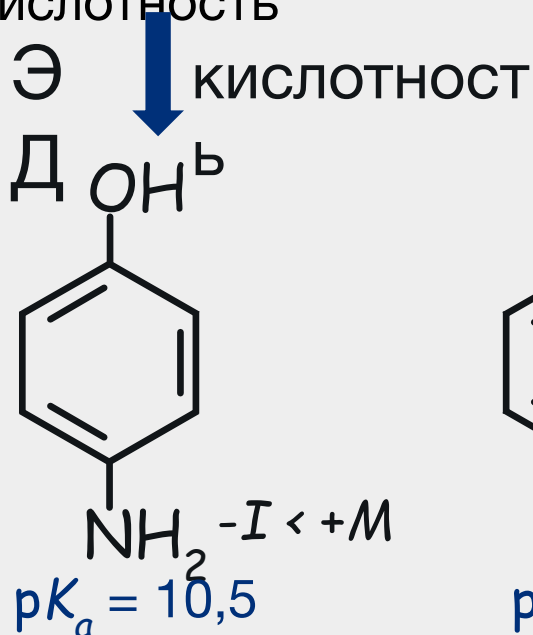


# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 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



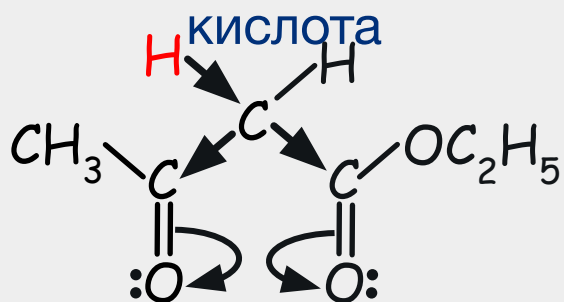
## 1.1. Кислоты Брэнстеда

### Кислотность органических соединений

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

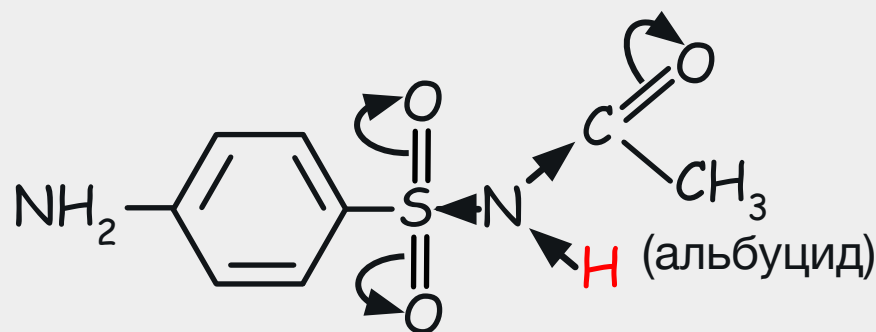
**СН**-кислоты < **NH**-кислоты < **ОН**-кислоты < **SH**-кислоты

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.

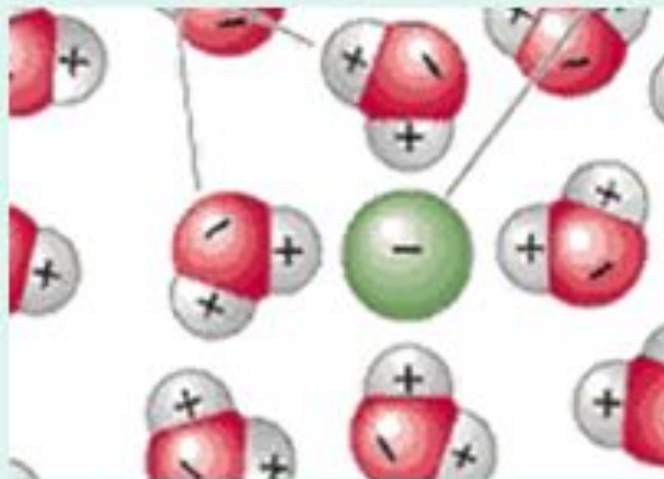
Поскольку всю совокупность взаимодействий между ионом и окружающей его средой учесть чрезвычайно трудно, то обычно пользуются эмпирическим правилом:

□ **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 третбутиловый 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

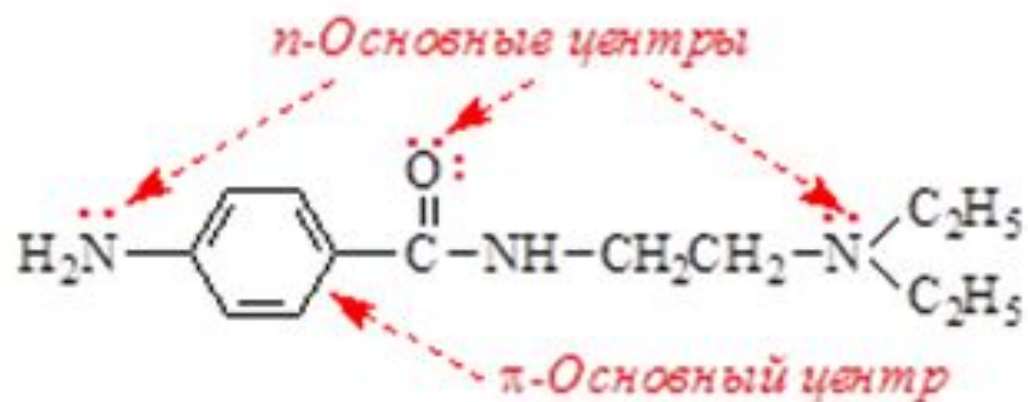
## 1.2. Основания Брэнстеда



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

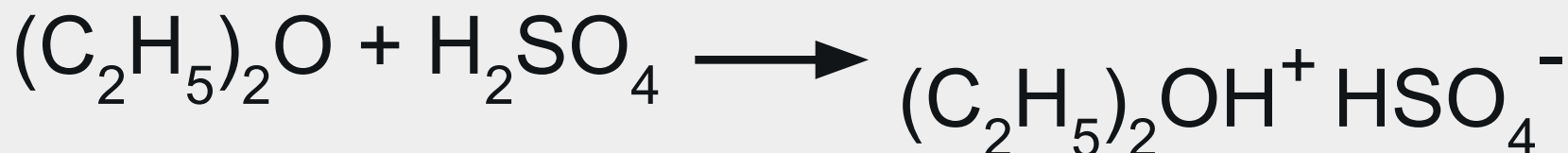


диэтиламин

диэтиламмонийхлорид

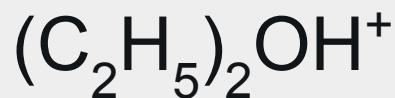
$pK_{\text{BH}^+}$  10,9

3,5



диэтиловый эфир

диэтилоксонийгидросульфат



$pK_{\text{BH}^+}$  - 5

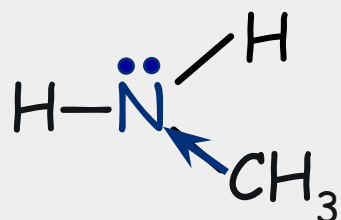
# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 1.2. Основания Брэнстеда



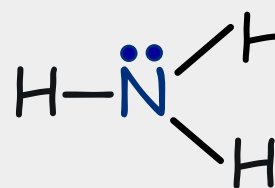
### Основность органических соединений

(с одинаковыми заместителями при гетероатоме)  
увеличивается в ряду:



метиламин

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



аммиак

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

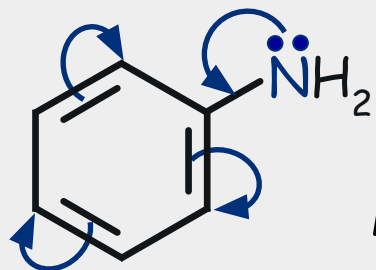
# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 1.2. Основания Брёнстеда



### Влияние сопряжения

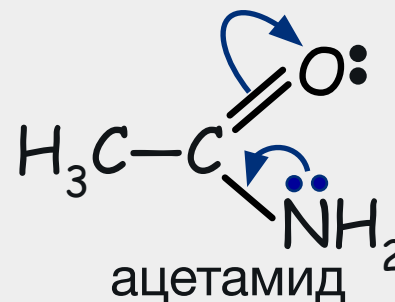
Ароматические амины намного менее основны, что объясняется ***p,π*-сопряжением** неподелённой пары электронов азота с бензольным кольцом



анилин

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

В амидах основным центром является атом кислорода



ацетамид



# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 1.2. Основания Брэнстеда



Реакции солеобразования



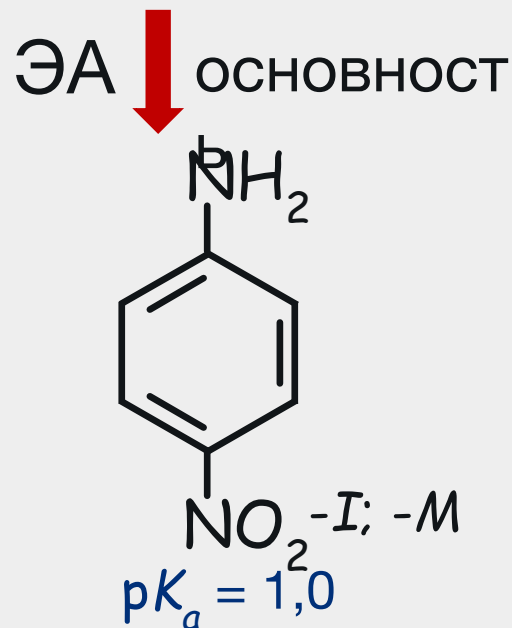
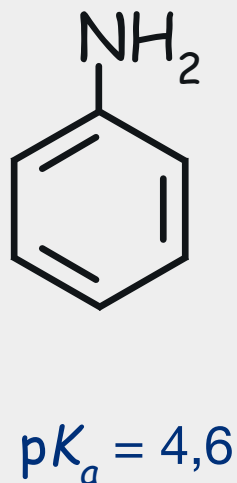
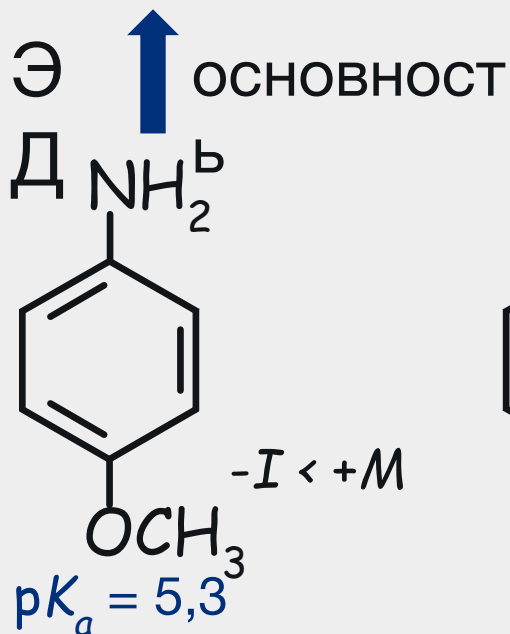
# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

## 1.2. Основания Брэнстеда



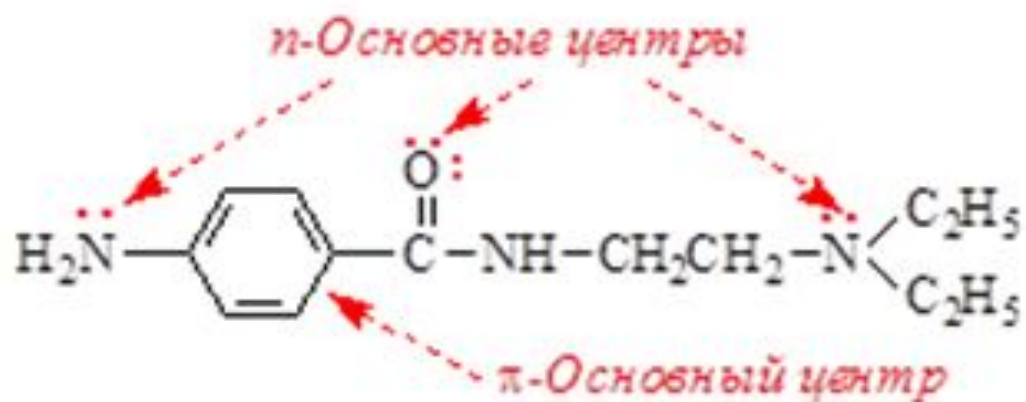
### Электронные эффекты заместителей

Электронодонорные заместители повышают основность, электроноакцепторные – понижают





# Новокаинамид

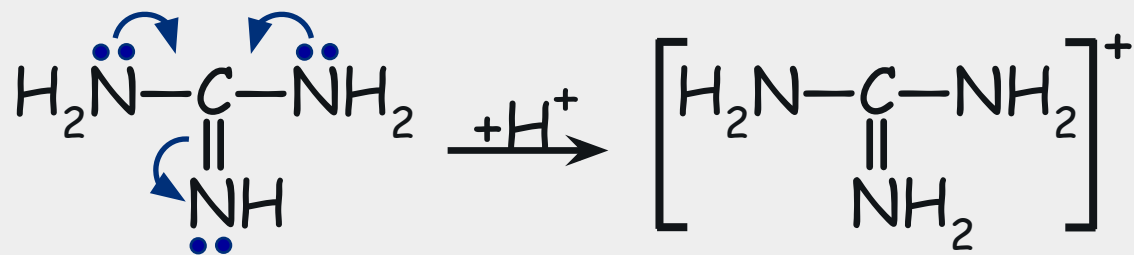


# 1. Кислотные и основные свойства органических соединений

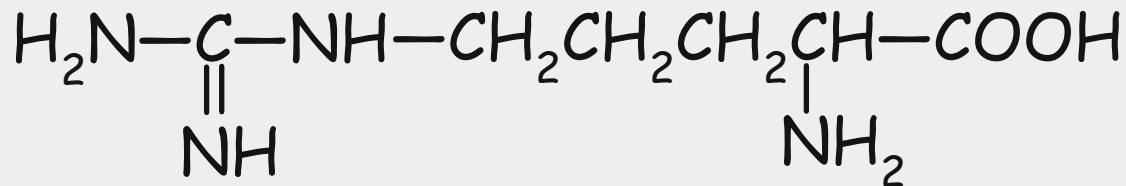
## 1.2. Основания Брэнстеда



Гуанидин – сильное основание



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



α-аминокислота аргинин



# Амфотерные соединения

