

Лекция 6

Кислотно-основные свойства органических соединений

П л а н

6.1. Кислотность органических соединений

6.2. Основность органических соединений

6.3. Амфотерность органических соединений

6.1 Кислотность органических соединений

**В соответствии с
протолитической теорией
Бренстеда**

**Кислота-соединение, спо-
собное отдавать протоны,
Кислота - донор протонов**

**Основание-соединение,
способное принимать
протон,**

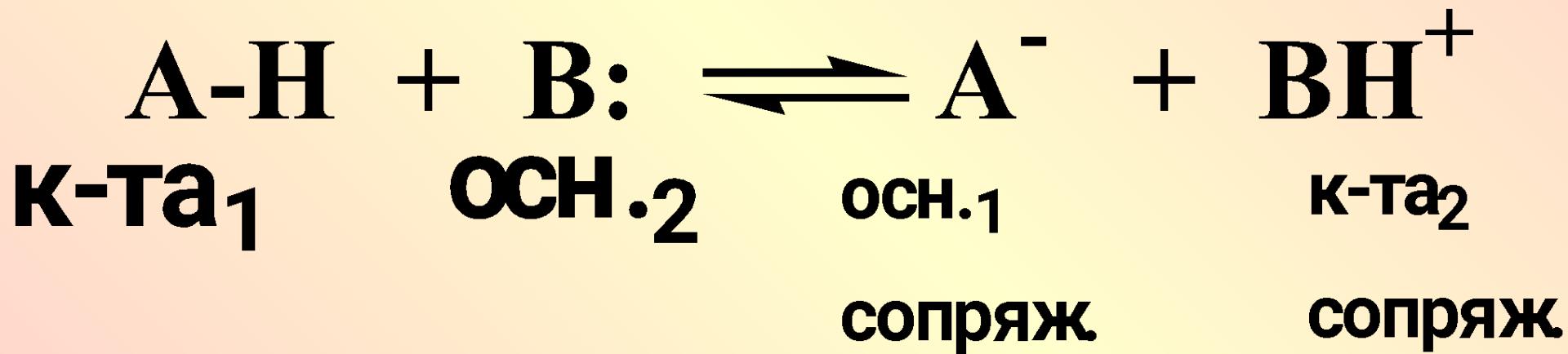
**Основание -акцептор
протонов**

Из множества функциональных групп, входящих в состав органических соединений наиболее важны в биологическом плане - группы -ОН, -SH, -NH₂, -COOH, которые обуславливают кислотно-основные свойства органических соединений

**Многие соединения, участвующие
в процессах жизнедеятельности
(белки, липиды, нуклеиновые
кислоты, углеводы) являются
полифункциональными
соединениями, т.е. проявляют
слабые кислотные и основные
свойства**

**Донорами и акцепторами
протонов могут быть как
нейтральные молекулы,
так и заряженные ионы**

**Кислотно-основной процесс может
быть представлен следующей
схемой:**



**Кислота-1 и сопряженное ей
основание-1, а также основание-2
с сопряженной кислотой-2
образуют две кислотно-основные
пары. В кислотно-основном
равновесии существует важная
закономерность: чем сильнее
кислота, тем слабее сопряженное
ей основание и наоборот**

**Кислотность и основность -
понятия относительные, эти
свойства взаимосвязаны между
собой и проявляются
одновременно, т.е. соединение
способно проявлять кислотные
свойства только в присутствии
основания и наоборот**

**Количественно дать оценку кислот
через K_a и pK_a для многих
биологических веществ невозможно,
поэтому сравнительный анализ силы
кислот проводят путем
сопоставления стабильности
(устойчивости) анионов,
образующихся из кислоты: **чем
стабильнее анион, образующийся
из кислоты, тем сильнее кислота****

Стабильность аниона определяется рядом факторов:

1. Делокализацией отрицательного заряда: чем выше степень делокализации отрицательного заряда в анионе, тем устойчивее образующийся анион, тем сильнее кислотные свойства. Эффект сопряжения способствует стабилизации аниона

**2. Электроотрицательностью
элемента в кислотном центре.**

Чем больше

**электроотрицательность, тем
сильнее кислотные свойства
(ЭО обычно сравнивают для
элементов одного периода)**

3. Поляризуемостью атома в кислотном центре.

Чем больше поляризуемость атома в кислотном центре, тем сильнее кислотные свойства

**4. Сольватационные
эффекты оказывают
влияние на устойчивость
аниона. Чем больше
эффект сольватации, тем
сильнее кислотные
свойства**

5. Электронная природа заместителя, связанного с кислотным центром влияет на устойчивость аниона.

Электроакцепторные (ЭА) заместители усиливают кислотные свойства

Электродонорные (ЭД) заместители уменьшают кислотные свойства

Классификация кислот

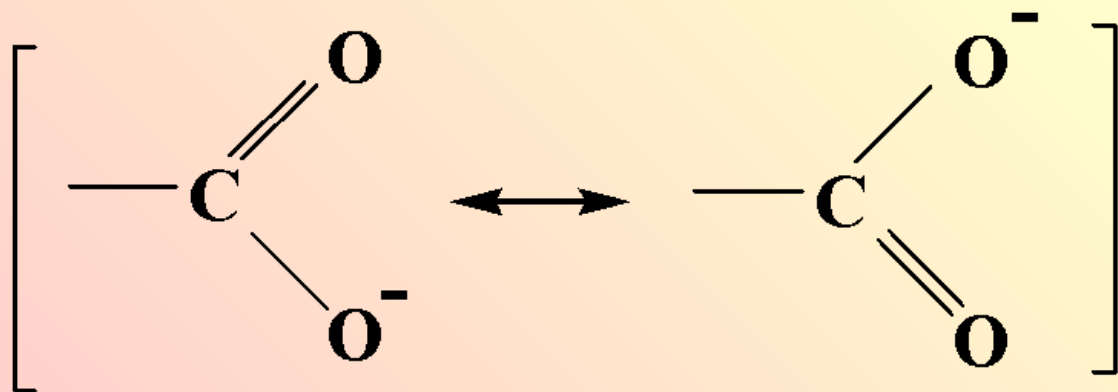
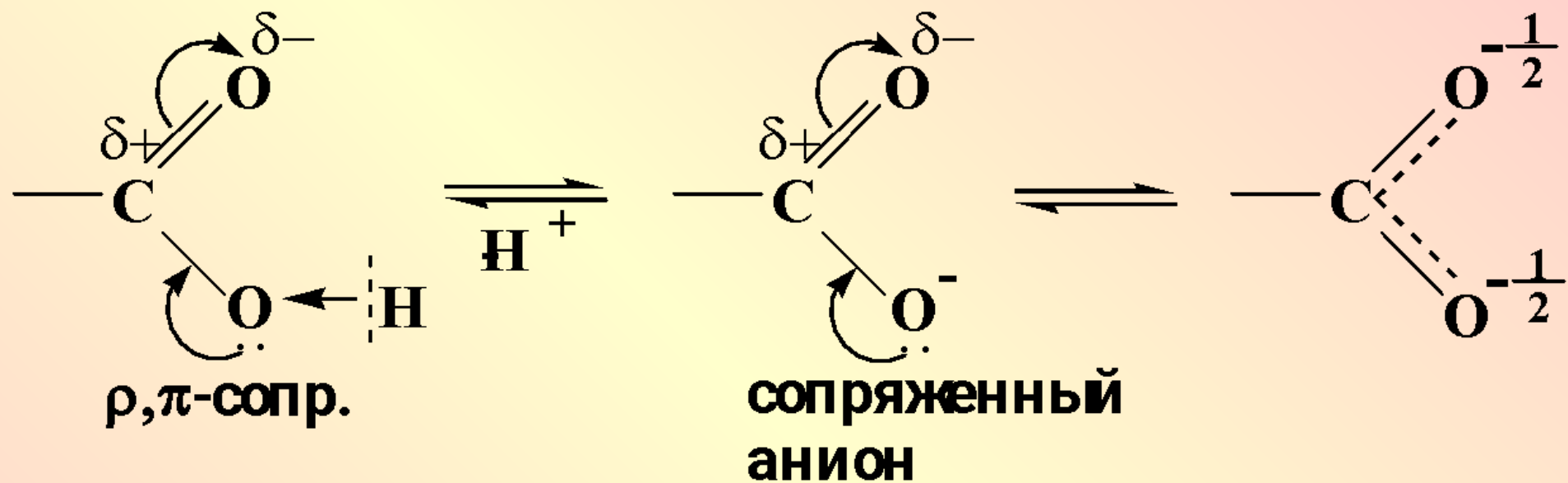
ОН - кислоты: карбоновые кислоты, спирты, фенолы

SH - кислоты: тиолы, тиоловые кислоты

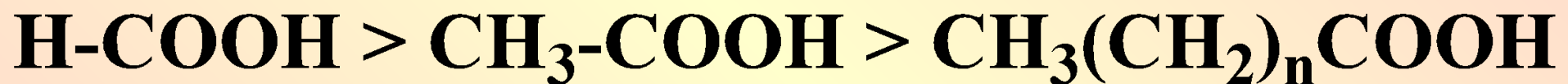
NH - кислоты: амины, амиды, имиды, гетероциклические азотсодержащие соединения

СН - кислоты: углеводороды и их производные

ОН-кислоты

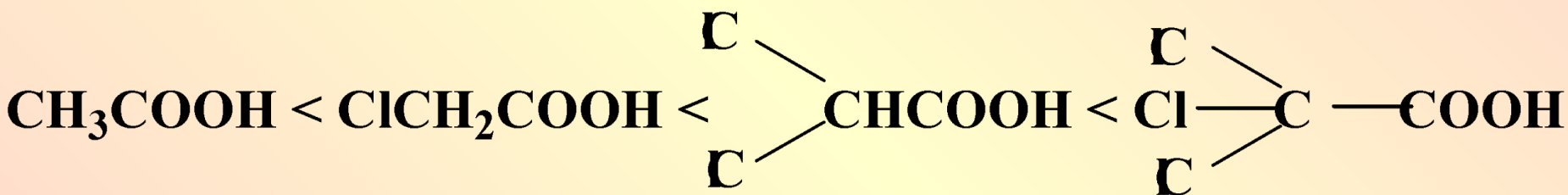


**Введение электродонорных
заместителей приводит к
уменьшению кислотности**

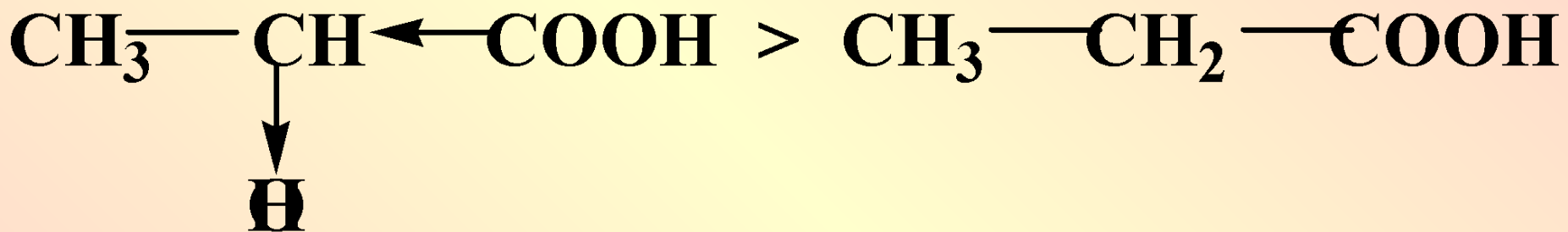


уменьшение кислотности

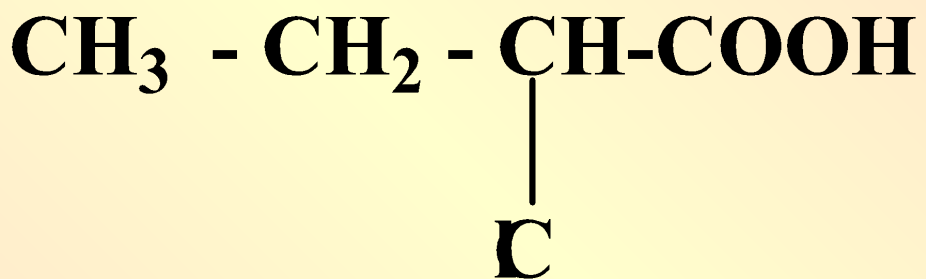
ЭА заместители (-I; -M) приводят к
увеличению стабильности
соответствующего аниона и
увеличению силы кислот



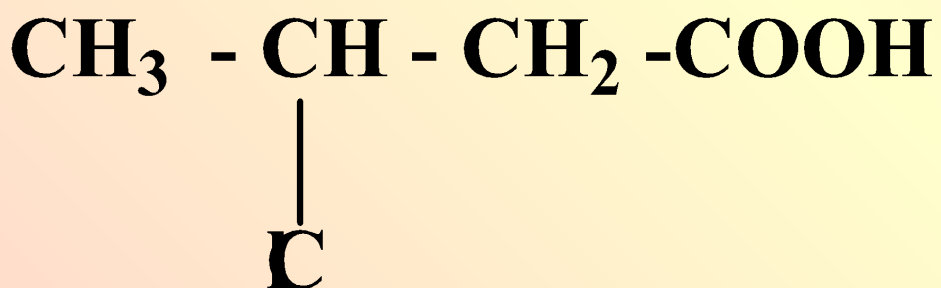
Усиление кислотности



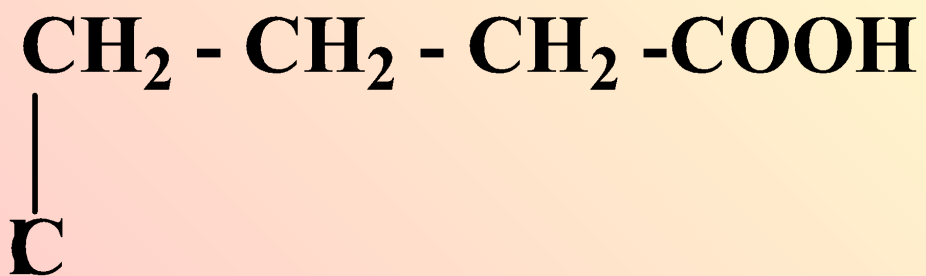
→
уменьшение кислотности



**Уменьше-
ние**

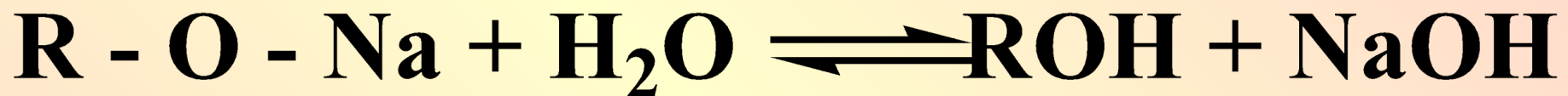


**КИСЛОТ-
ности**

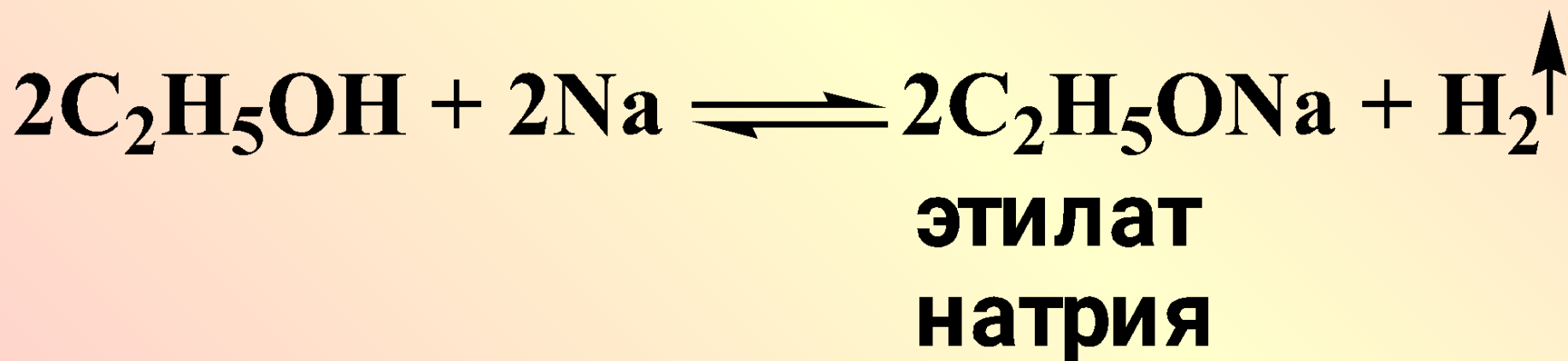


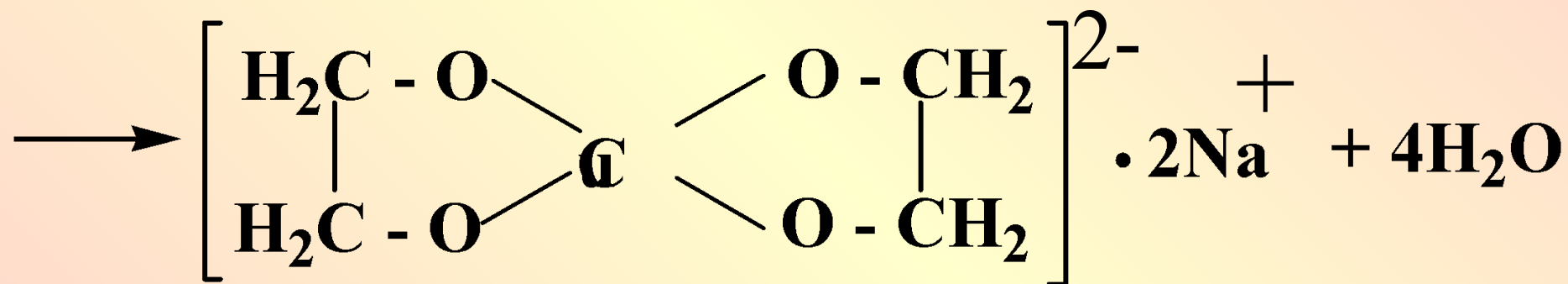
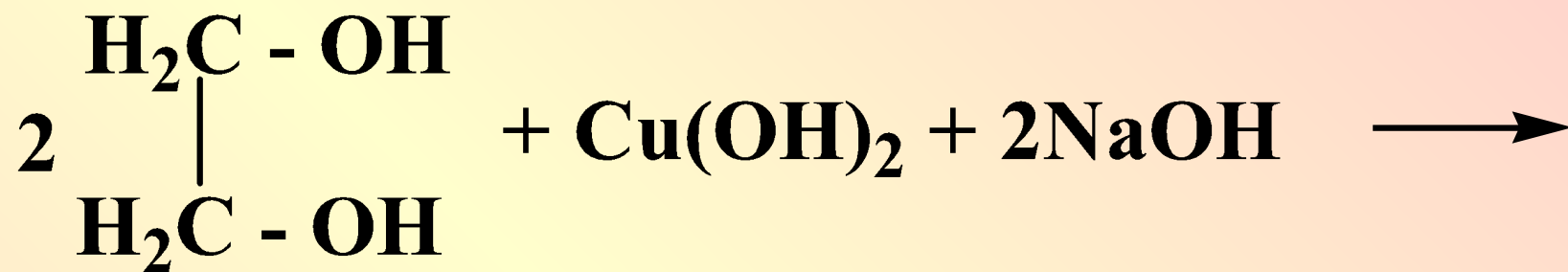
Соединение	pKa
H₂O	15,74
CH₃OH	15,56
C₂H₅OH	16,6
Cl₃CSH₂OH	12,24

Вода легко вытесняет спирты из их алкоголятов



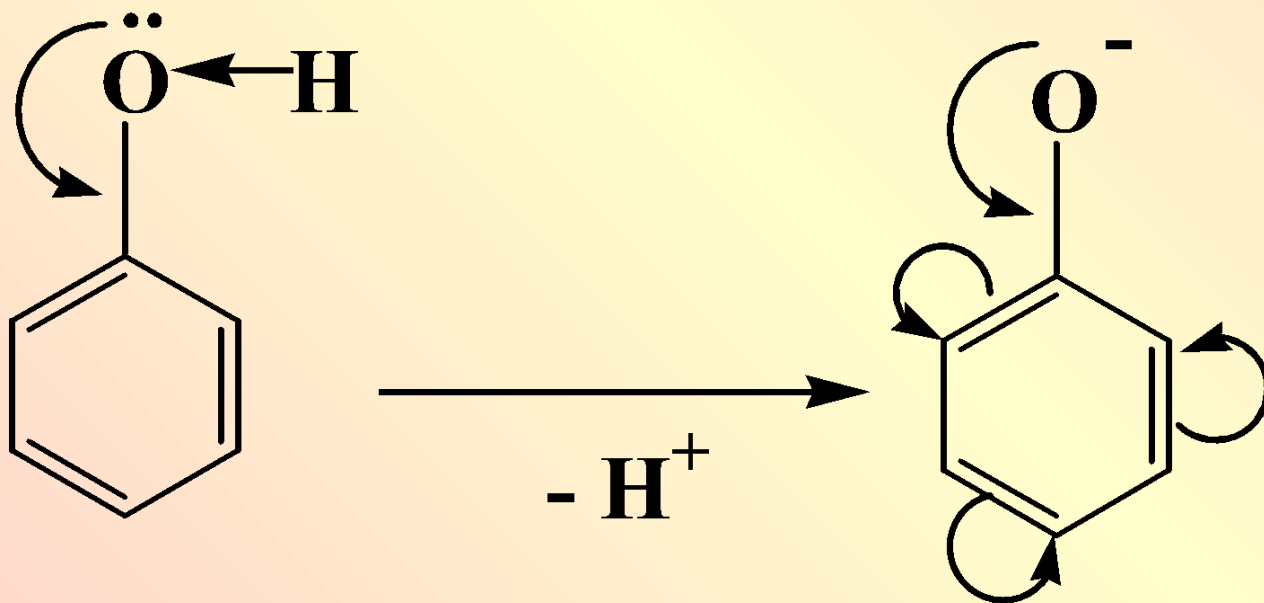
**Слабые кислотные свойства
спиртов подтверждаются реакцией
с активными щелочными
металлами**



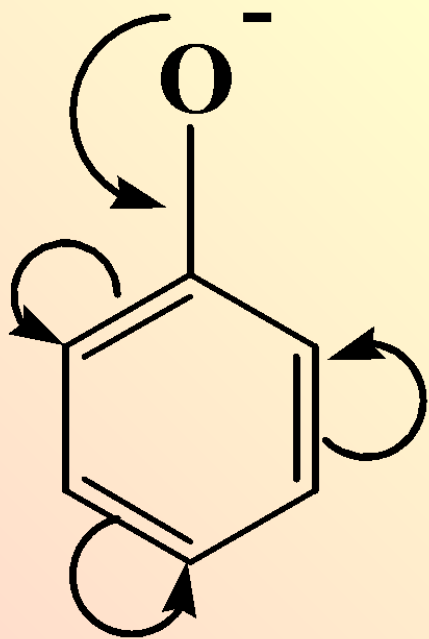


гликолят меди(II)

Фенолы проявляют по сравнению со спиртами, более сильные кислотные свойства. Это объясняется ЭА влиянием бензольного кольца (-M) и устойчивостью образующегося аниона за счет делокализации отрицательного заряда (p,π-сопряжение)

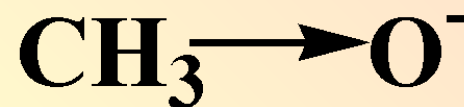


Феноксид ион более устойчив, чем алкоксид ион



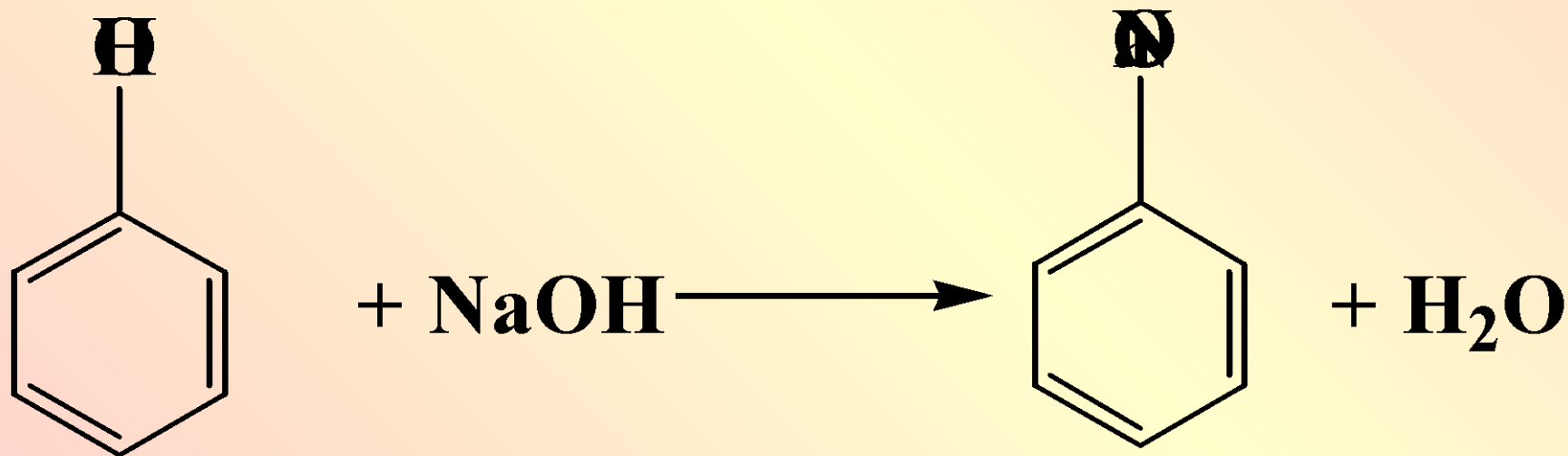
-C₆H₅: -M(ЭА)

>

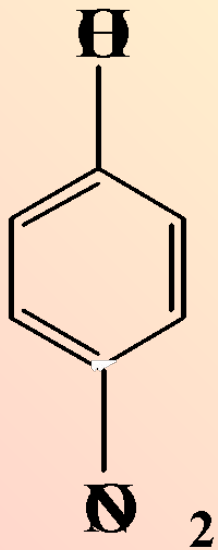


-CH₃: +I(ЭД)

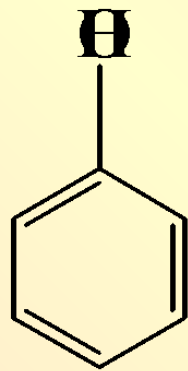
**Фенолы, в отличие от спиртов, легко
взаимодействуют со щелочами, с
образованием достаточно устойчивых
фенолятов**



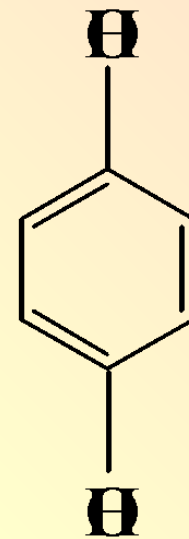
Влияние заместителей на кислотность фенолов наиболее сильно, если заместители находятся в п-положении. ЭА заместители усиливают кислотность, а ЭД – уменьшают



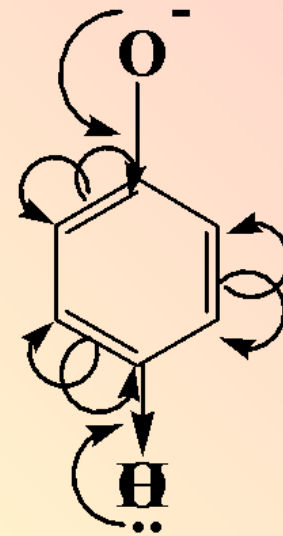
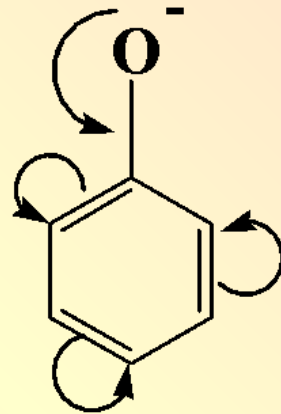
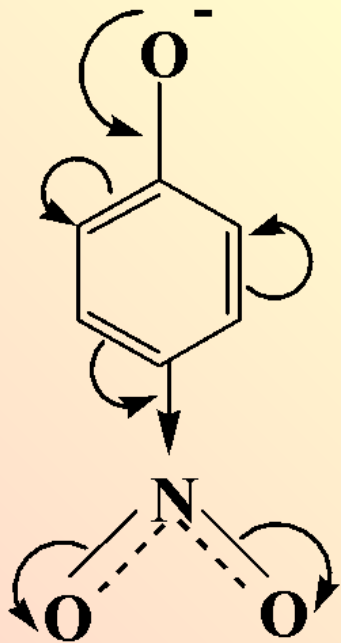
п-нитрофенол



фенол



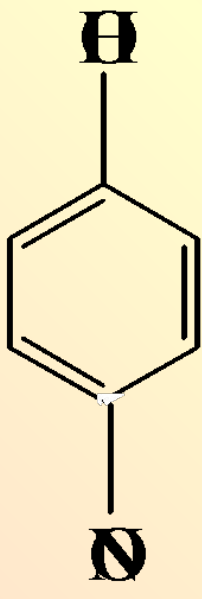
гидрохинон



-NO₂: -I, -M (ЭА)

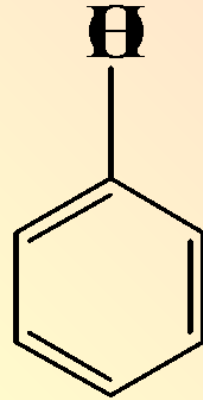
-OH: -I << +M (ЭД)

уменьшение устойчивости



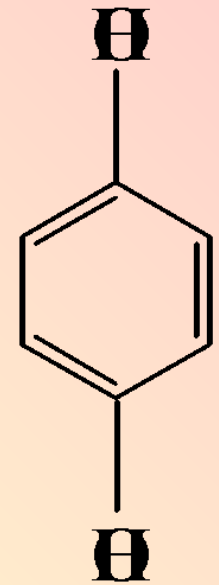
п-нитрофенол

>



фенол

>

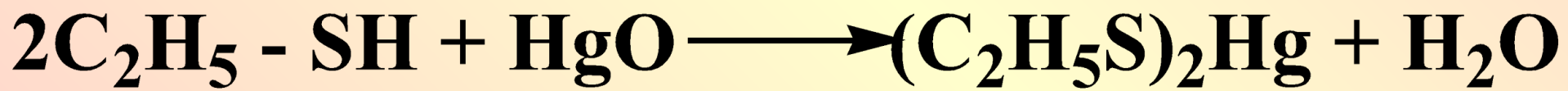
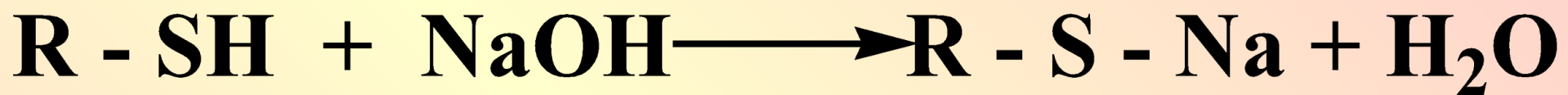


гидрохинон

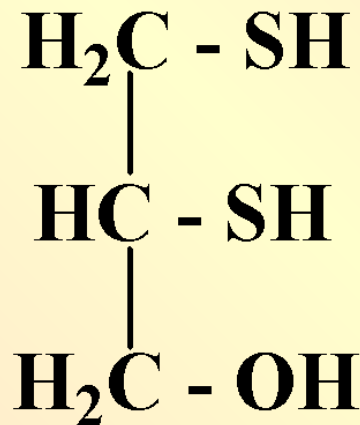
Уменьшение кислотности

SH-кислоты

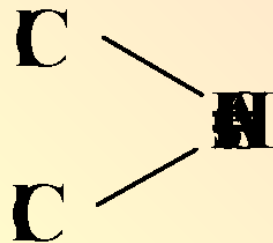
SH-кислоты – являются более сильными кислотами по сравнению с соответствующими OH-кислотами (спирты, фенолы). Для оценки их кислотности преобладающим фактором является поляризуемость. Атом S больше по размеру, чем атом O и имеет вакантные d-орбитали. Следовательно, отрицательный заряд способен делокализоваться большим объемом, что и приводит к большей стабильности аниона по сравнению с алкоксид ионами



**Тиоловые соединения – сильные
кислоты, легко окисляются в
организме и выполняют роль
антиоксидантов, их широко
используют в химии
лекарственных средств при
острых и хронических
отравлениях соединениями As,
Hg, Cr, Bi**



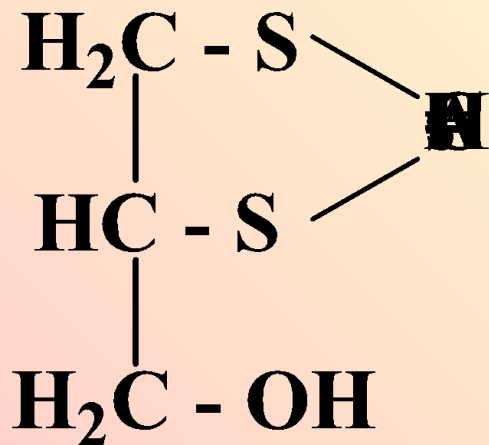
+



ЛЮЦИТ

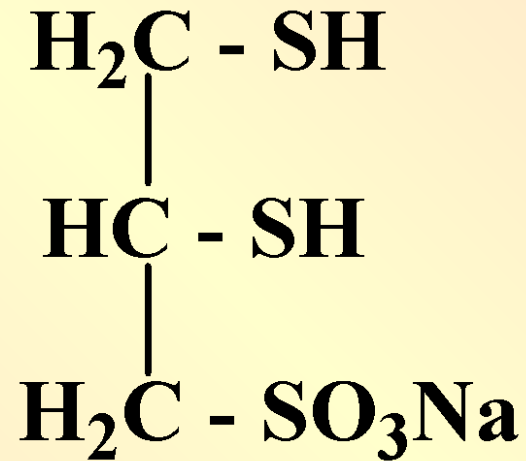
**2,3-димеркапто-
пропанол-1**

БАЛ



+ 2HCl

**В настоящее время в
лекарственной практике
широко применяется унитиол
для лечения острых и
хронических отравлений
соединениями As, Hg, Cr и т.д.
(«тиоловые яды»), при
лечении алкоголизма**

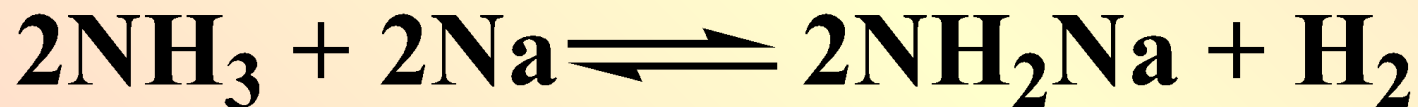


**2,3-димеркапто-
пропансульфонат натрия**

УНИТИОЛ

NH-кислоты

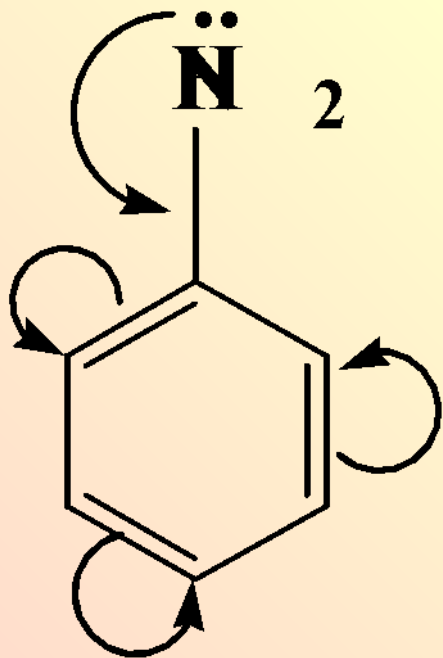
NH-кислоты значительно слабее соответствующих OH- и SH-кислот, что связано с меньшей ЭО азота. К NH-кислотам относят амины, амиды, имиды и гетероциклические соединения, содержащие пиррольный азот



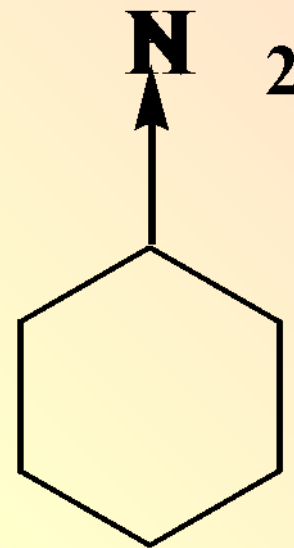
$\text{pK}_a=34$

амид
натрия

**Ароматические амины проявляют более
сильные кислотные свойства, чем
алициклические**



>



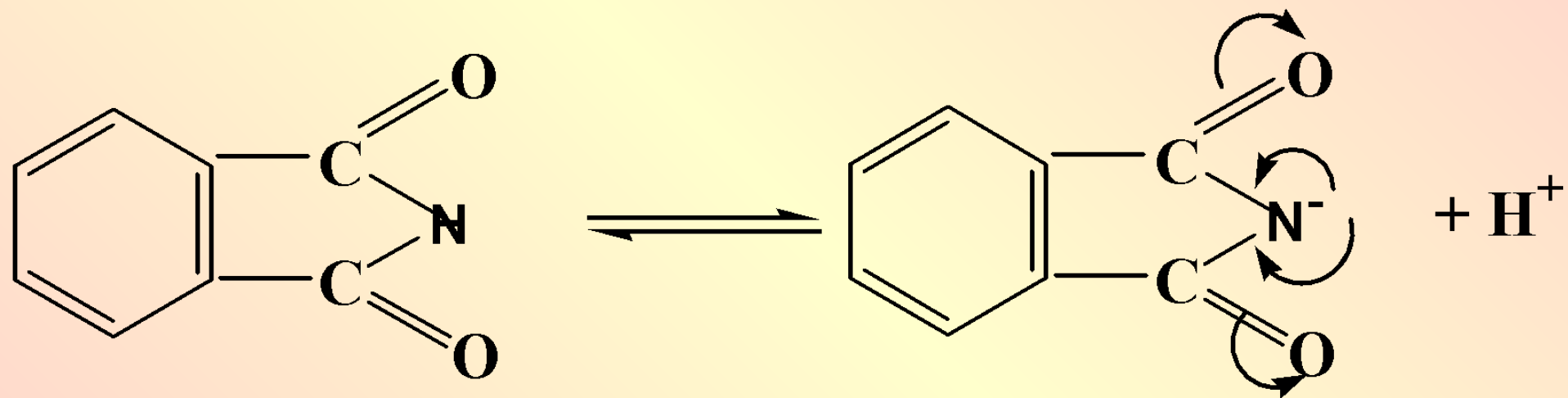
-C₆H₅: -M (ЭА)

pK_a=27

-C₆H₁₁: +I(ЭД)

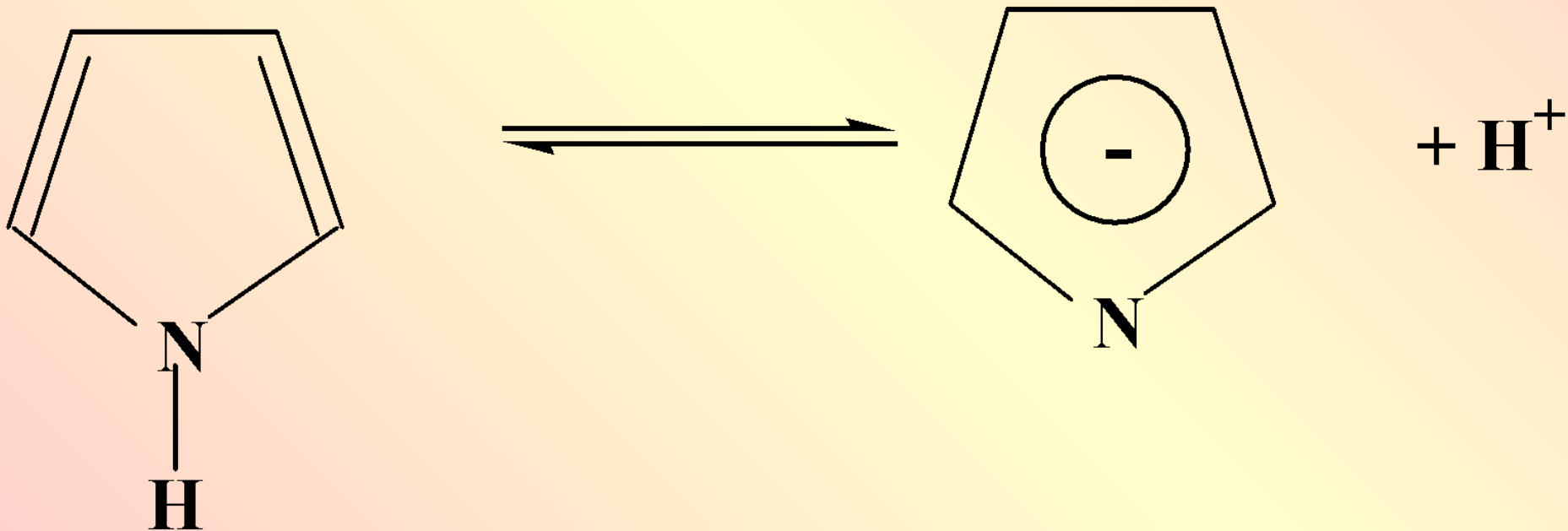
pK_a=35

**Из NH-кислот выраженными
кислотными свойствами обладают имиды
двухосновных кислот**

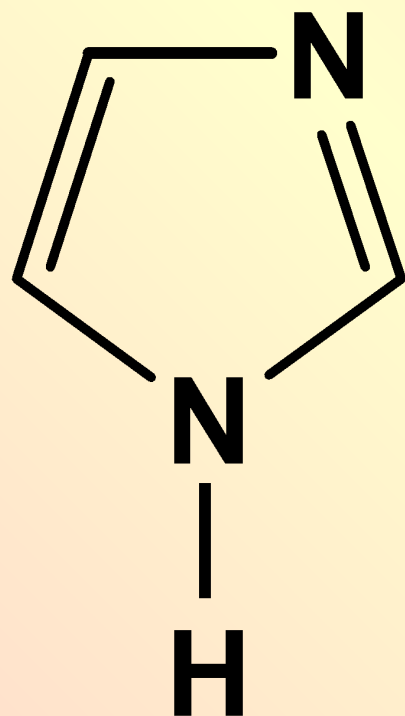


фталимид

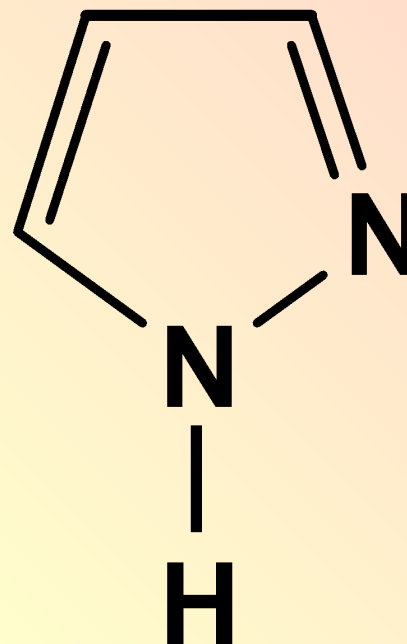
Сильными NH-кислотами являются азотсодержащие гетероциклы: пиррол, пиразол, имидазол, индол, у которых отрицательный заряд в анионе делокализован по всему ароматическому циклу



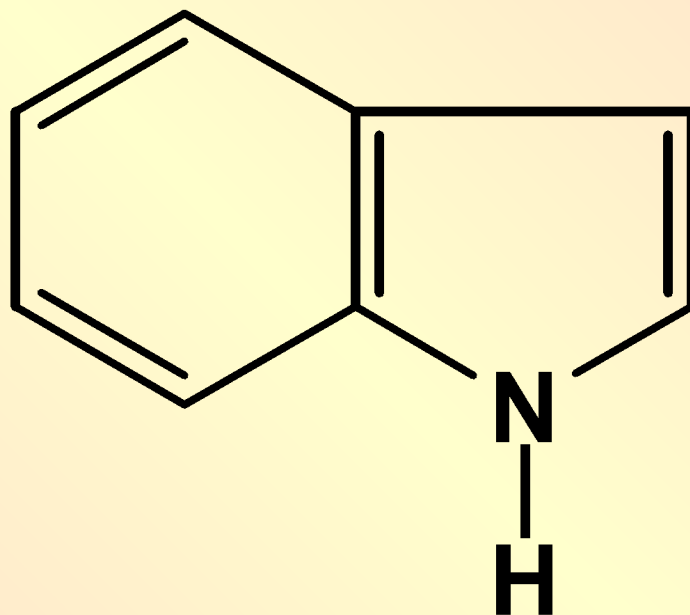
пиррол



Имидазол



Пиразол

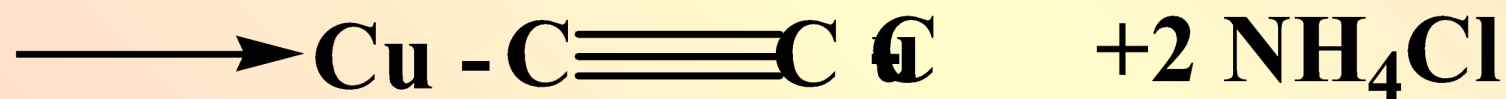


Индол

СН-кислоты

СН-кислоты являются самыми слабыми из кислот

Соединение	pKa
CH_4	40,0
C_2H_6	50,0
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	10,2



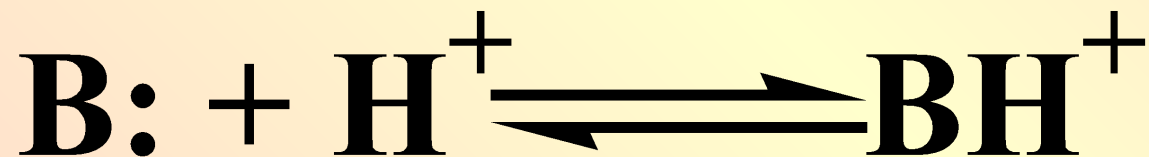
Ацетиленид меди

**Кислотность соединений с
одинаковыми радикалами
падает в ряду**

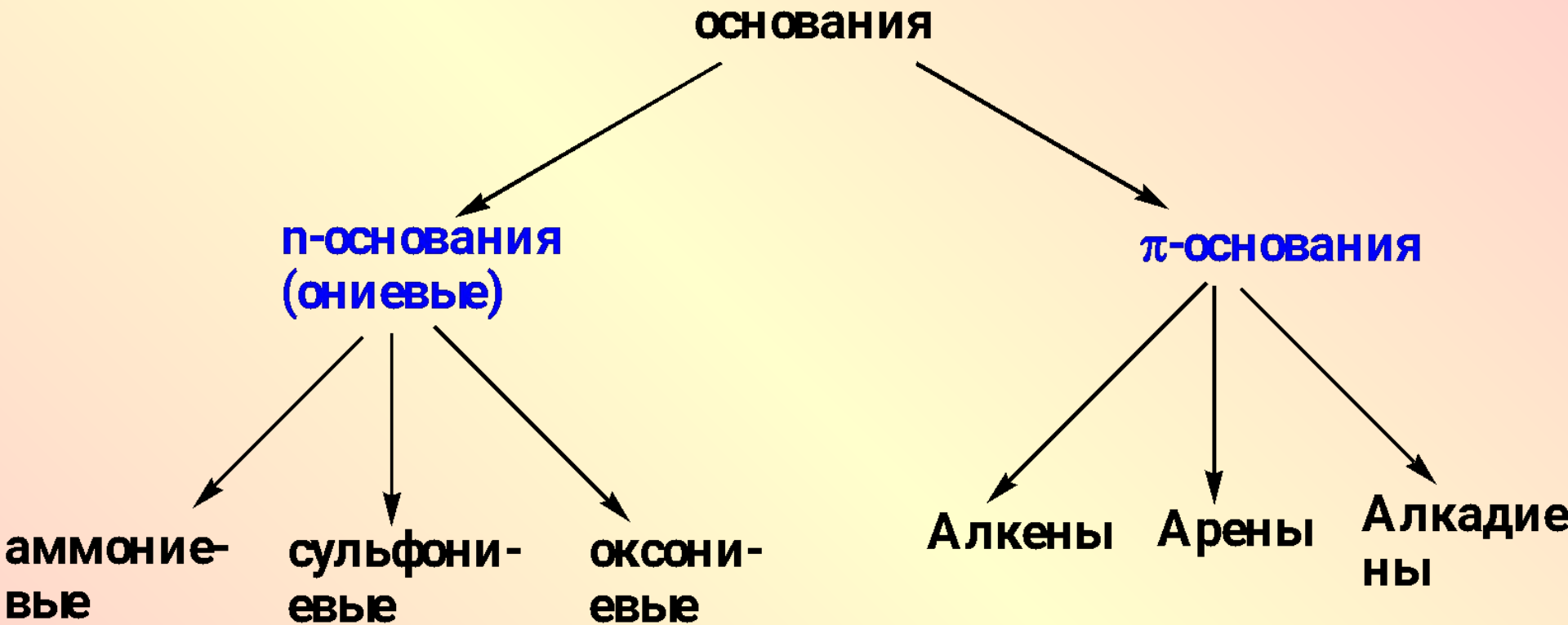
- SH > - OH > - NH > - CH

6.2. Основность органических соединений

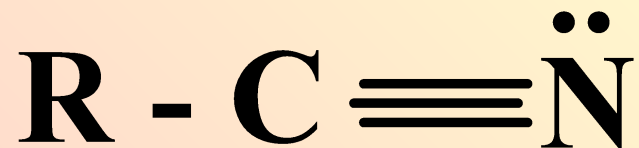
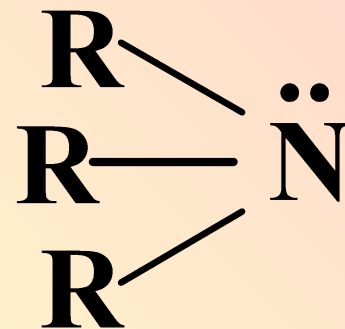
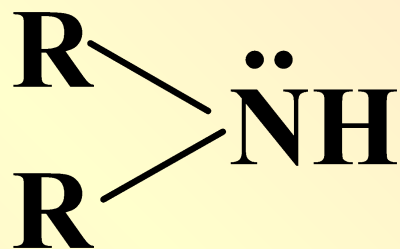
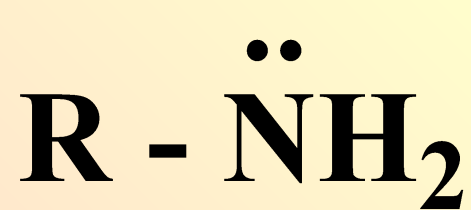
Основание - молекула органического вещества, имеющая электронную пару, для принятия протона



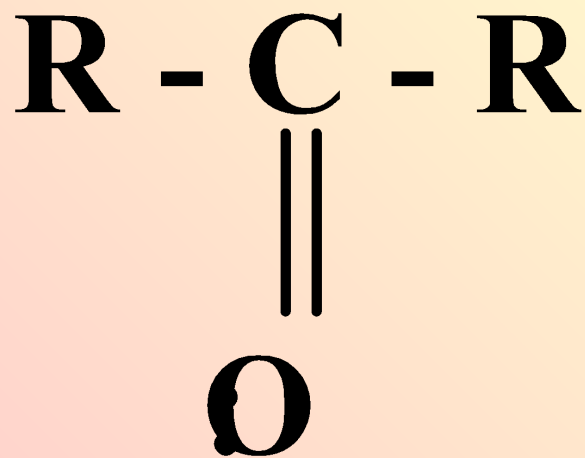
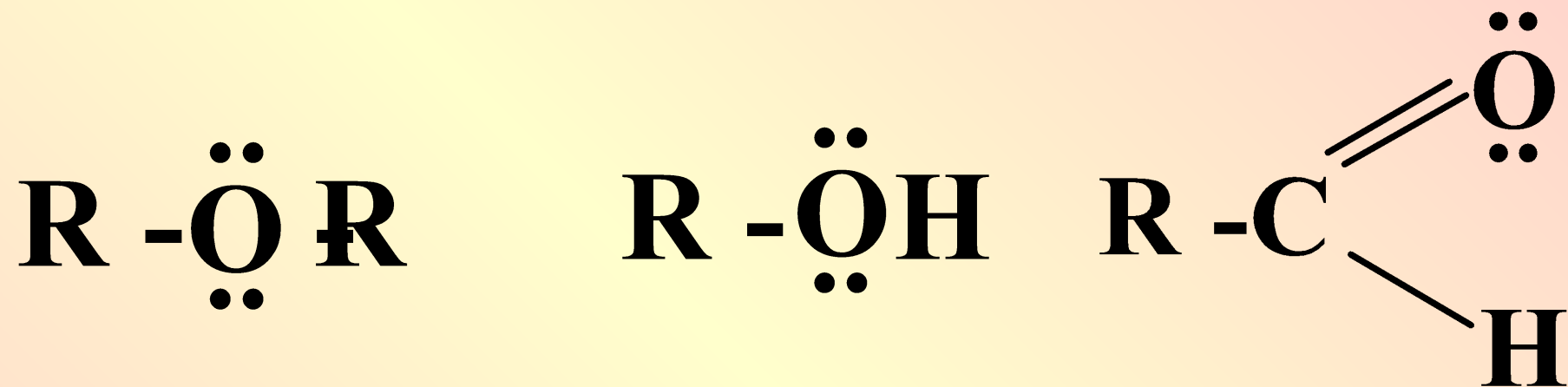
Классификация оснований



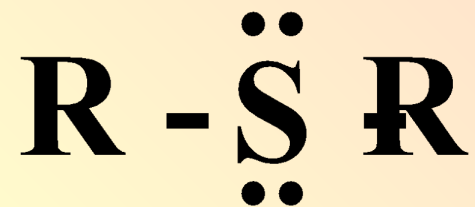
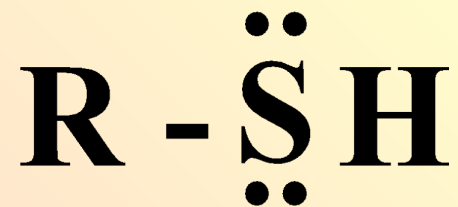
Аммониевые основания

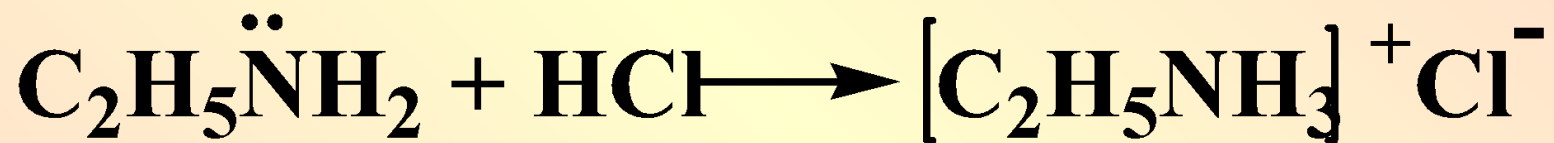


Оксониевые основания



Сульфониевые основания





кислота

основание

хлорид этиламмония

**Основность органических
соединений определяется
устойчивостью**

**образовавшегося катиона или
величиной электронной**

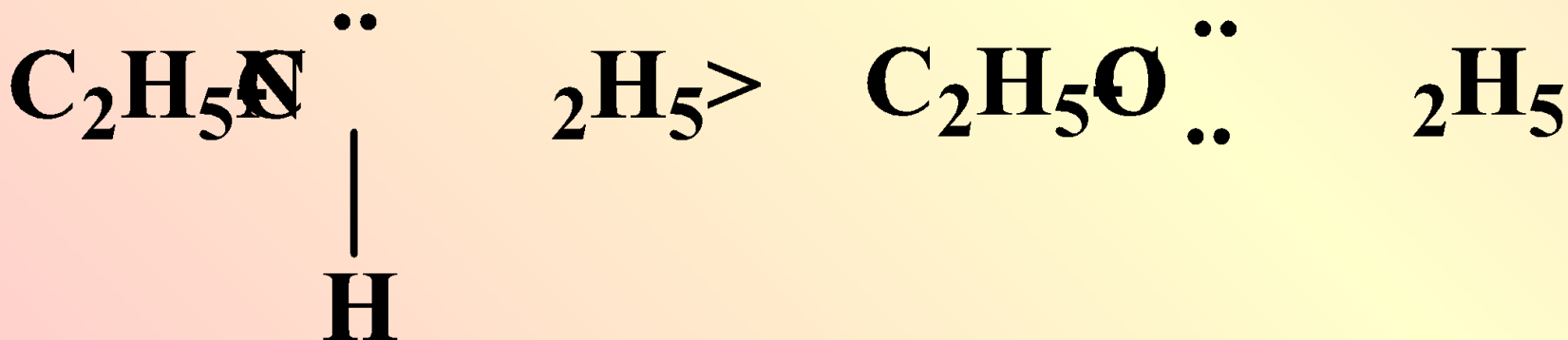
**плотности на атоме основного
центра, что определяется рядом
факторов:**

**1) Чем больше делокализация
положительного заряда, тем выше
основность**

**2) Чем выше электронная
плотность на атоме основного
центра, тем выше основность**

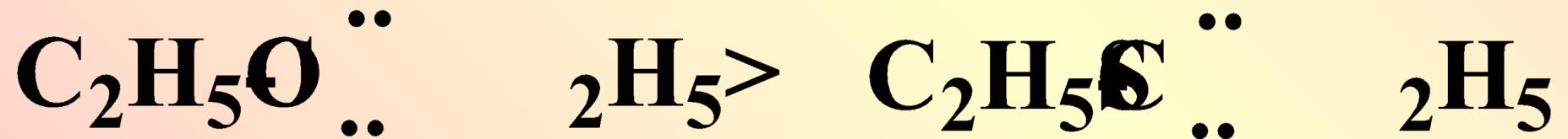
3) Чем больше ЭО атома в основном центре, тем меньше основные свойства.

Аммониевые основания проявляют более сильные основные свойства, но сравнению с оксониевыми



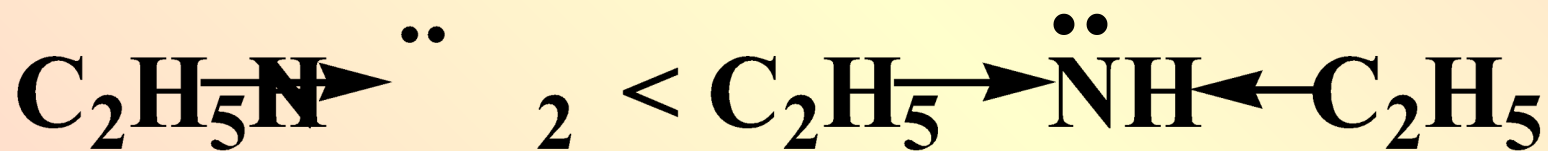
4) Чем больше поляризуемость атома в основном центре, тем меньше основность.

Оксониевые основания более сильные, чем сульфониевые

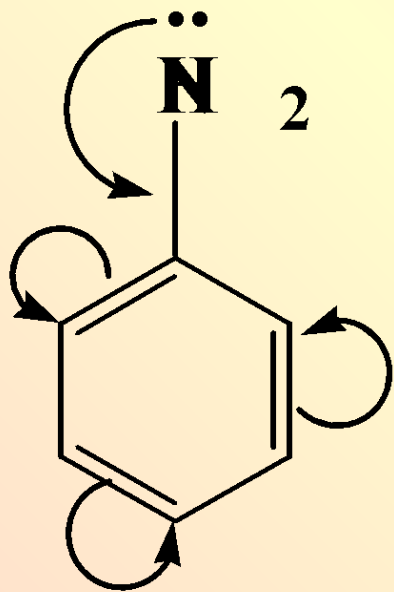


**5) Чем выше эффект
сольватации, тем более ярко
выражены основные свойства**

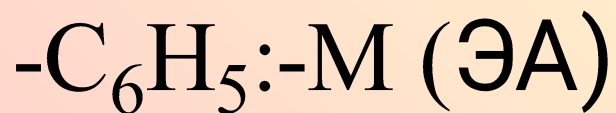
6) ЭД-заместители усиливают основные свойства, а ЭА – уменьшают основные свойства



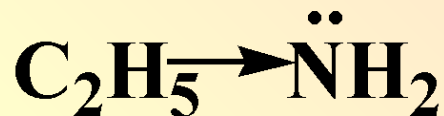
Алифатические амины более сильные основания, чем ароматические



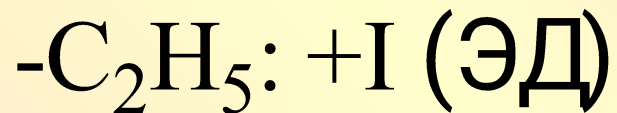
анилин



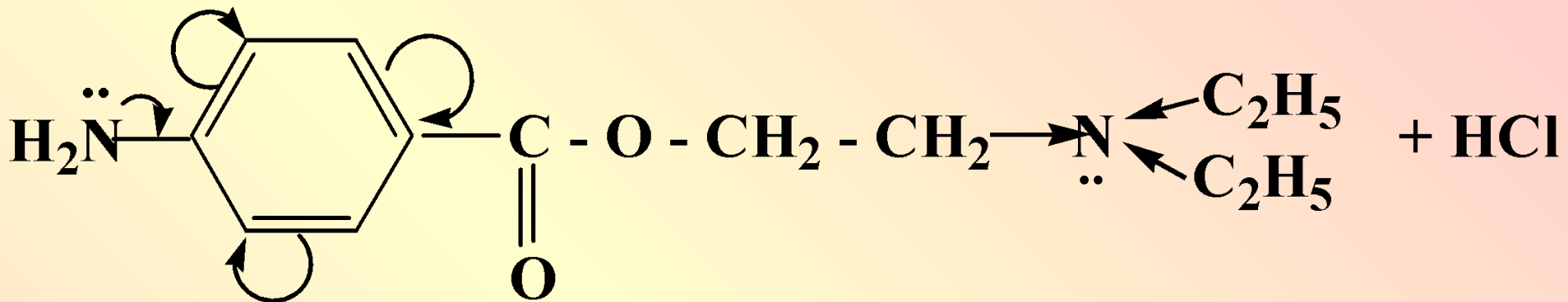
<



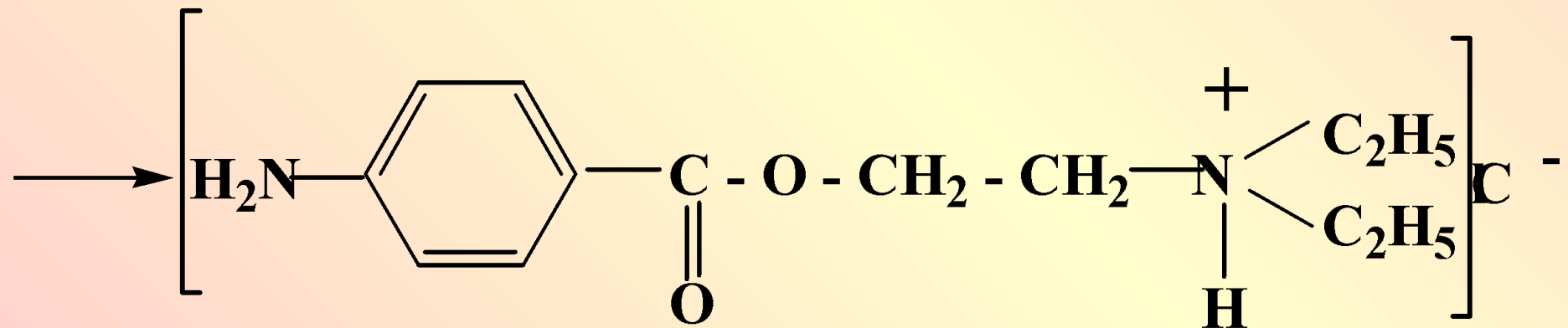
этиламин



**Если в молекуле сложного
соединения имеется
несколько основных
центров, то определяют
наиболее сильный
основный центр и именно
он и будет акцептором
протона**



Новокаин

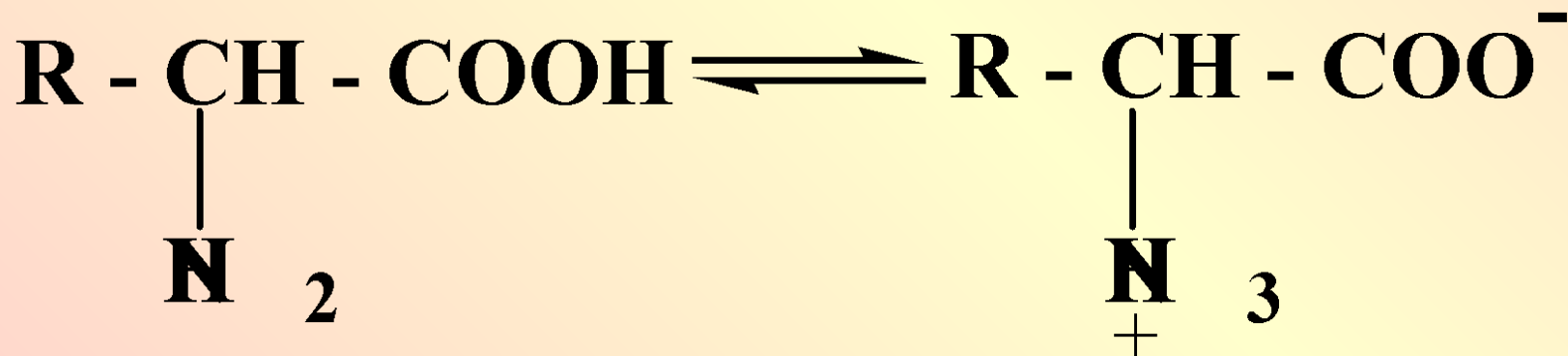


6.3. Амфотерные соединения

Кислотность и основность – понятия относительные. Многие соединения, в зависимости от условий, могут выступать и в роли кислот и в роли оснований.

Такие соединения называют
амфотерными

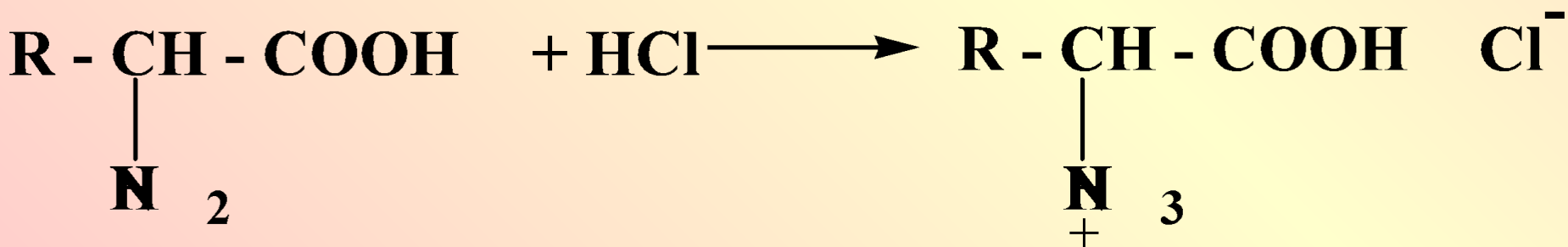
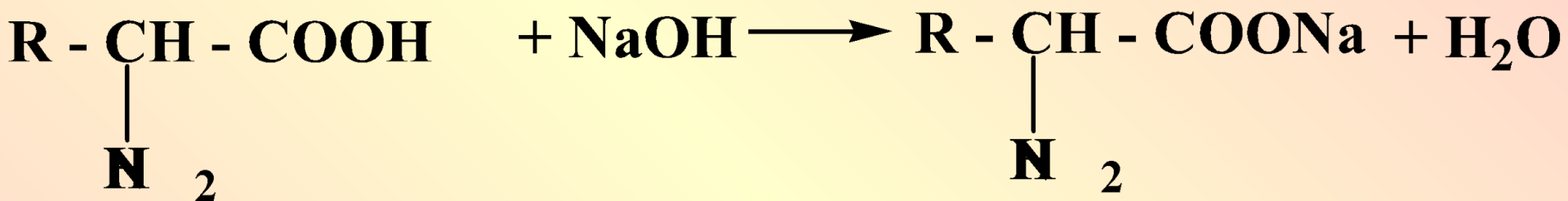
**Наиболее ярко амфотерные свойства
выражены у бифункциональных
соединений, содержащих кислотные и
основные функциональные группы**



α -аминокислота

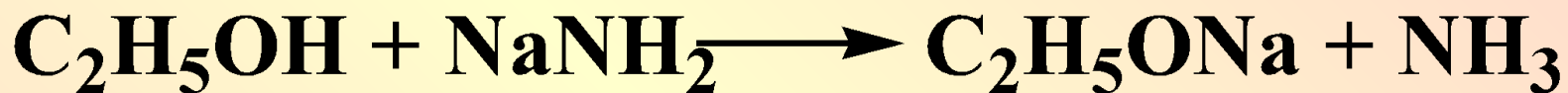
биполярный ион

АМИНОКИСЛОТЫ



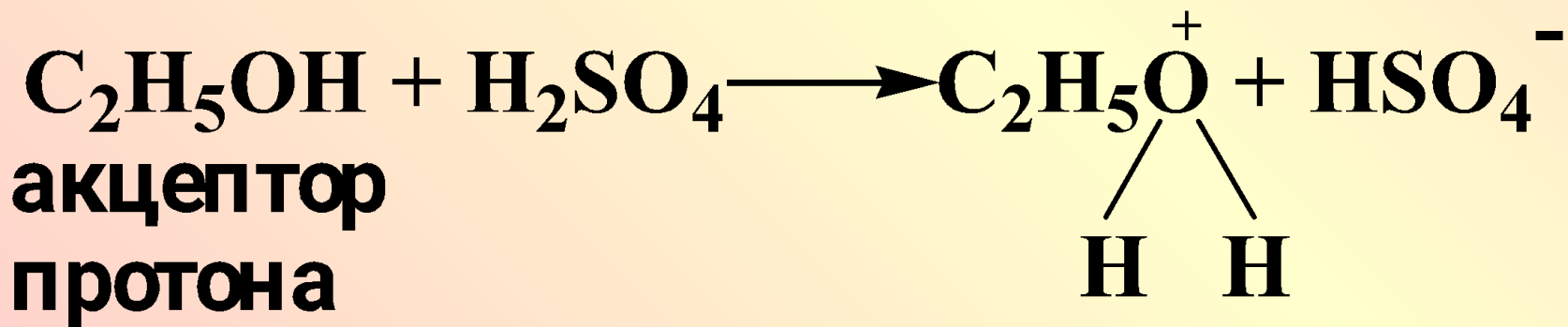
Спирты

этанол



донор

протона



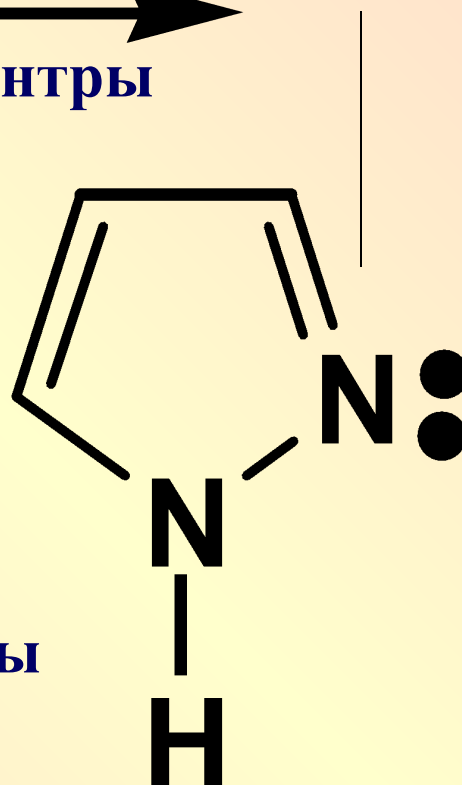
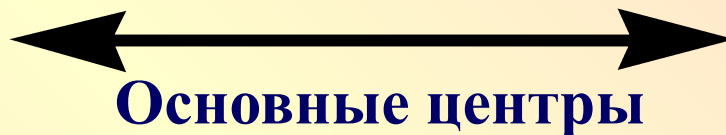
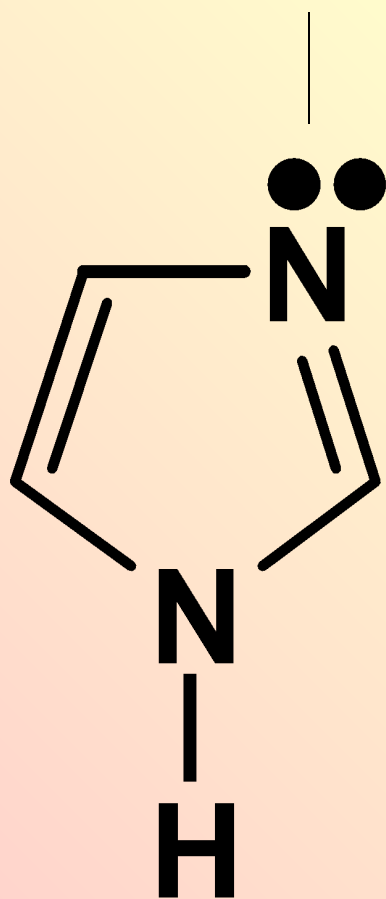
акцептор

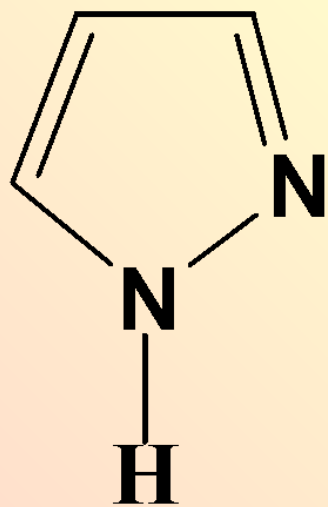
протона

Гетероциклические соединения

Имидазол

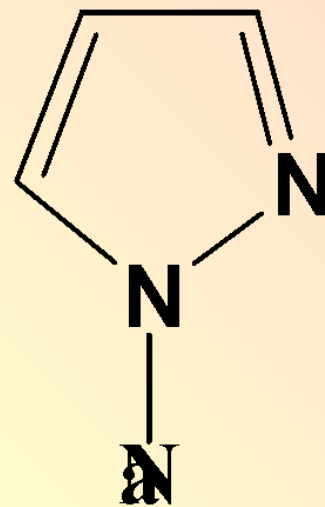
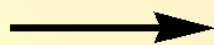
Пиразол



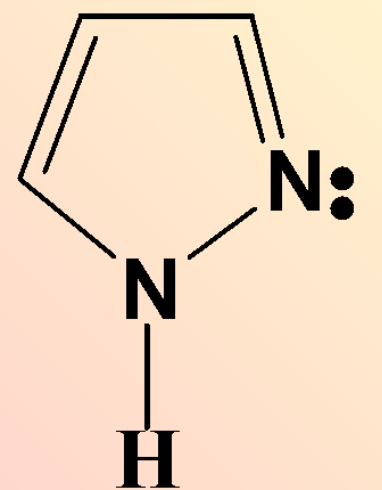


**донор
протона**

+ NaOH

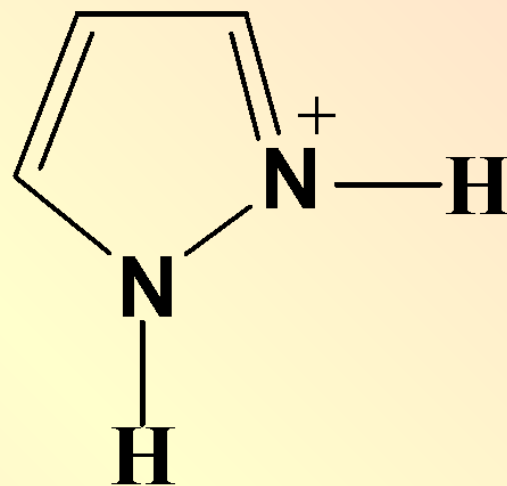
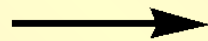


+ H₂O



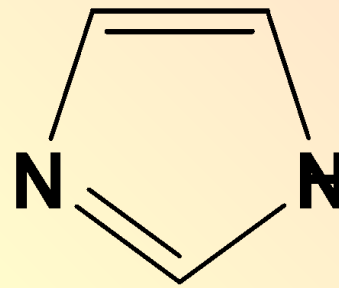
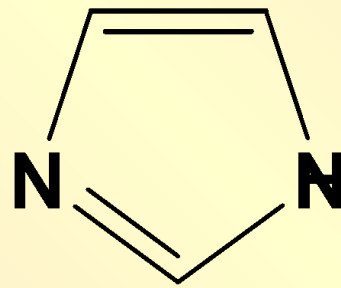
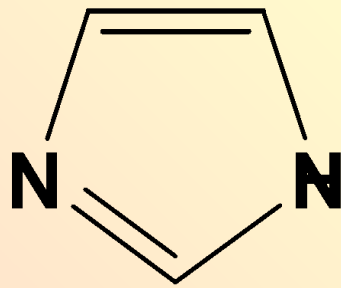
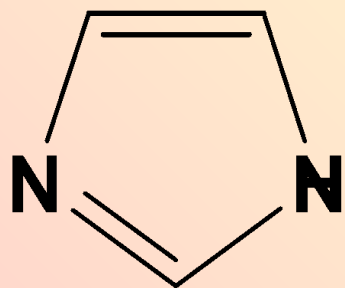
акцептор
протона

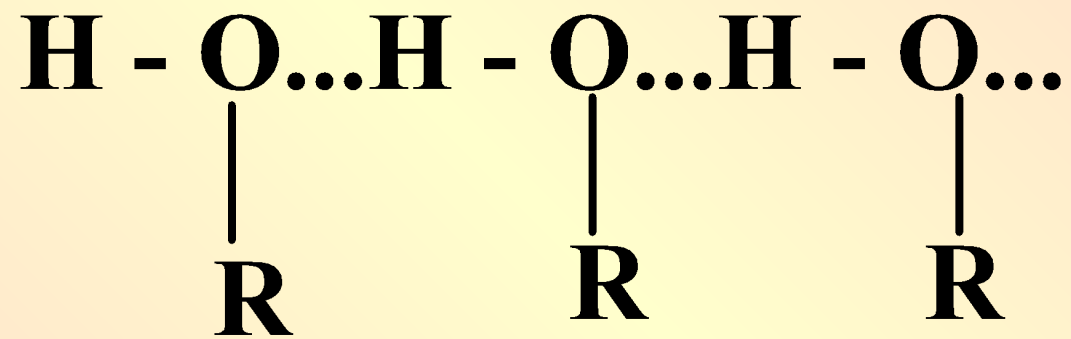
+ HCl



Cl⁻

**Наличие обоих центров
приводит к образованию
водородных связей**





Соединение	t кип.
C_2H_6	газ
C_2H_5OH	$78^{\circ}C$
$C_2H_5 - O - C_2H_5$	$35,5^{\circ}C$

**Кислотность и основность –
важнейшие понятия, определяющие
физико-химические и биологические
свойства органических соединений.**

**Кислотный и основной катализ –
одна из распространенных
ферментативных реакций. Слабые
кислоты и слабые основания –
обычные компоненты биологических
систем, играющие важную роль в
метаболизме и его регуляции**

**Спасибо
за внимание !**

