

КАФЕДРА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

*Кислотные и основные
свойства
органических соединений*

*учебное пособие для студентов
фармацевтического факультета*

Кислотные и основные свойства являются важными аспектами реакционной способности органических соединений.

Многие биохимические процессы протекают с переносом протона водорода

Важную роль в химических процессах также играет кислотный или основной катализ.

Существует несколько концепций кислот и оснований:

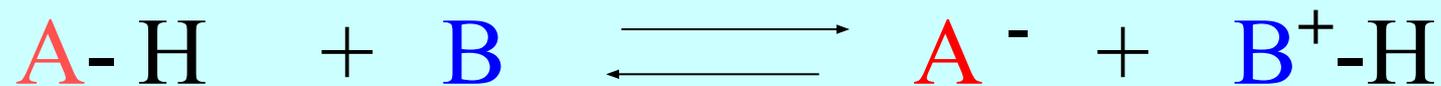
- **Теория Аррениуса.** Кислоты – соединения, при диссоциации которых отщепляется протон водорода H^+ ; основания – соединения, при диссоциации которых отщепляется гидроксид-анион OH^- .
- Более универсальной является **теория Бренстеда-Лоури**, согласно которой теория применима только к электролитам. Кислотность и основность соединений связывается с переносом протона водорода.
- Еще более общей теорией называющейся **протонной** (не имеющих протона водорода), является **теория Льюиса.**

Для оценки кислотных и основных свойств органических соединений наибольшее значение имеют теории Бренстеда-Лоури и Льюиса.

Кислоты Бренстеда – это нейтральные молекулы и ионы, способные отщепить протон водорода (доноры протонов).

Основания Бренстеда – это нейтральные молекулы и ионы, способные присоединить протон водорода (акцепторы протонов).

Взаимодействие кислоты и основания может быть представлено схемой:



кислота *основание*

сопряженные

основание *кислота*

Кислота A-H отдает протон и превращается в анион A⁻, основание B присоединяет протон и превращается в катион BH⁺. Исходя из определения кислот и оснований Бренстеда, анион A⁻ является основанием (может присоединить протон), катион BH⁺ - кислотой (может отщепить протон). Их называют сопряженными основанием и кислотой.

Кислотные и основные свойства взаимосвязаны: кислотные свойства проявляются только в присутствии оснований, основные – в присутствии кислот.

Например, хлороводород сам по себе не проявляет кислотных свойств, но в водном растворе – это кислота, т.к. вода проявляет по отношению к нему основные свойства.



кислота

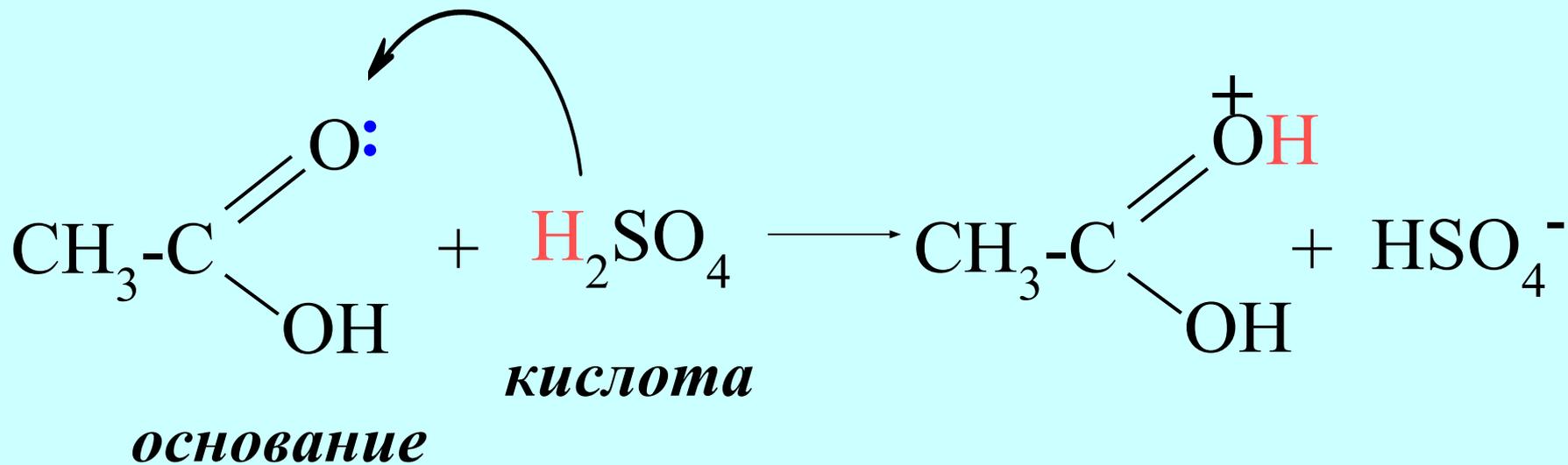
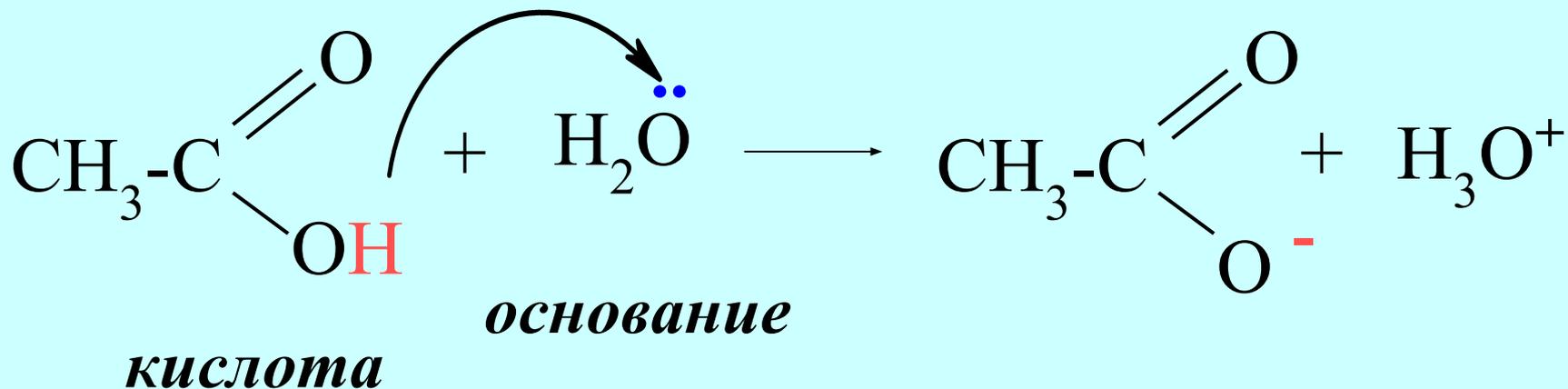
основание

сопряженные

основание кислота

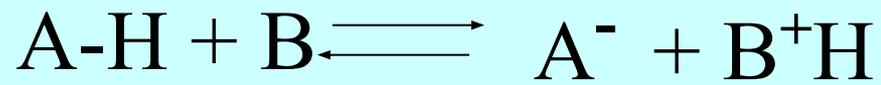
Понятия «кислотность» и «основность» относительно: в зависимости от условий одно и то же соединение может проявлять кислотные или основные свойства

Например, в присутствии воды как основания уксусная кислота проявляет кислотные свойства, а в присутствии серной кислоты она является основанием.

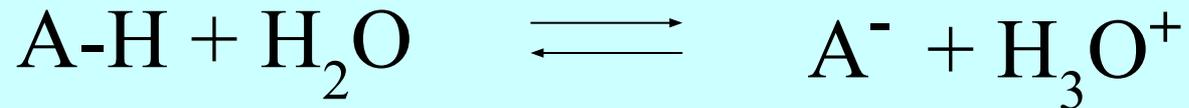


Кислоты Бренстеда

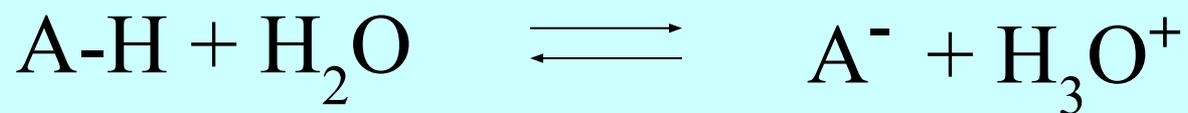
Так как в биохимических процессах растворителем обычно является вода, то кислотные и основные свойства органических соединений мы будем рассматривать по отношению к воде. Тогда в схему кислотно-основного взаимодействия



вместо основания В подставим воду:



Сила кислоты количественно выражается константой равновесия реакции (K):



$$K = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A-H}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Учитывая, что концентрация воды практически не изменяется, можно определить произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ – константу кислотности K_a (от слова *acid* – кислота)

$$K_a = K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A-H}]}$$

Чем выше константа кислотности K_a , тем сильнее кислота

Величины K_a органических соединений малы (например K_a уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$), такими величинами неудобно пользоваться, поэтому введено понятие «показатель константы кислотности» - pK_a .

$$pK_a = - \lg K_a$$

$$\text{Например, } pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$$

Чем выше показатель константы кислотности pK_a , тем слабее кислота

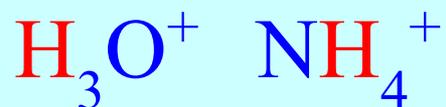
Примеры кислот Бренстеда

Обратите внимание! Кислотами могут быть не только нейтральные молекулы, но и катионы.

Нейтральные

Катионы

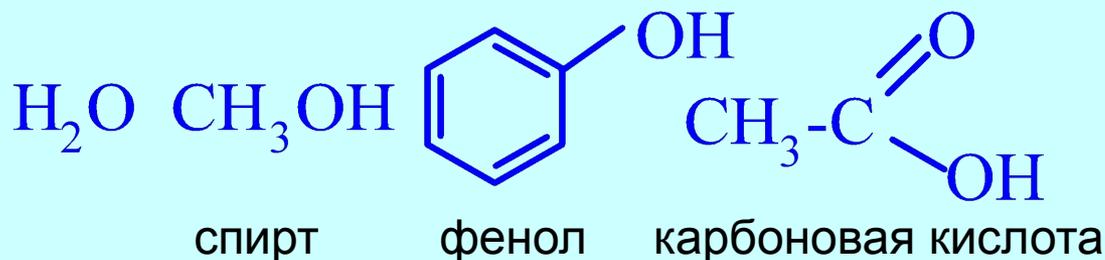
молекулы:



Кислоты Бренстеда классифицируют по природе кислотного центра

Типы кислот Бренстеда:

ОН-КИСЛОТЫ



SH-КИСЛОТЫ

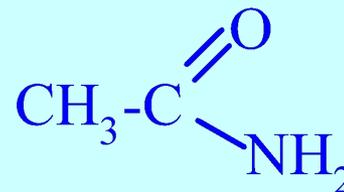


Типы кислот Бренстеда

NH-КИСЛОТЫ



аммиак амины



амиды кислот

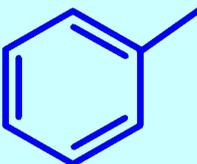
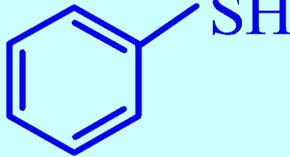


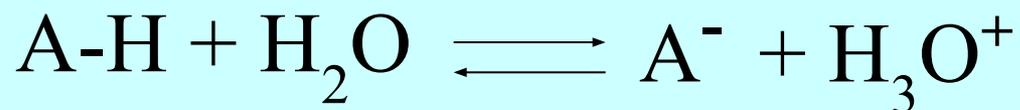
пиррол

CH-КИСЛОТЫ

углеводороды и их производные

Типы кислот Бренстеда

- **OH-кислоты** H_2O CH_3OH  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
- **SH-кислоты** CH_3SH  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{SH}$
- **NH-кислоты** NH_3 CH_3-NH_2 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 
- **CH-кислоты** (углеводороды и их производные)



Образующийся в результате отщепления протона водорода анион может вновь присоединить протон, т.е. процесс кислотно-основного взаимодействия обратим. Чем стабильнее анион кислоты, тем труднее он присоединяет протон, тем сильнее проявятся кислотные свойства.

Чем стабильнее сопряженное основание (анион кислоты), тем сильнее кислота

Стабильность аниона определяется степенью делокализации заряда, которая зависит от следующих факторов:

- природа атома кислотного центра*
- влияние заместителя (особенно сопряженной системы)*
- сольватация*

Природа атома кислотного центра

- Чем более электроотрицателен атом, тем сильнее он удерживает отрицательный заряд, тем труднее протону присоединиться к аниону кислоты, тем сильнее проявятся кислотные свойства.
- Чем выше поляризуемость атома, тем легче отрицательный заряд рассредоточивается (делокализуется), тем труднее протону присоединиться к аниону кислоты, тем сильнее проявятся кислотные свойства.

Электроотрицательность атомов (способность удерживать электроны) можно сравнить, используя таблицу Менделеева: она увеличивается в периоде **слева направо** и в ряду **снизу вверх**.

Поляризуемость (способность рассредоточивать заряд) зависит от размера атома: чем больше радиус атома, тем выше поляризуемость. Радиусы атомов увеличиваются **с увеличением номера периода**.

Природа атома кислотного центра

п е р и о д

Электроотрицательность

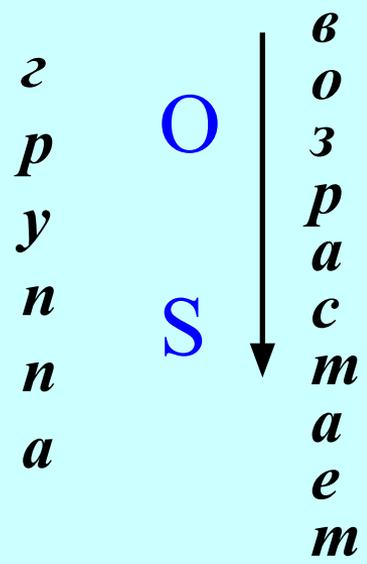


возрастает

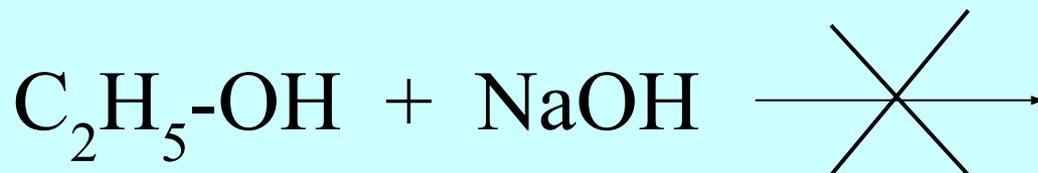
Кислотные свойства :



Поляризуемость

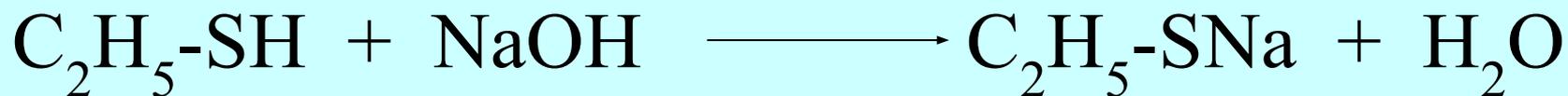


То, что тиолы являются более сильными кислотами, можно подтвердить реакцией со щелочью: тиолы вступают в эту реакцию, а спирты – нет.



этанол

pKa=18,00



этантиол

pKa=10,50

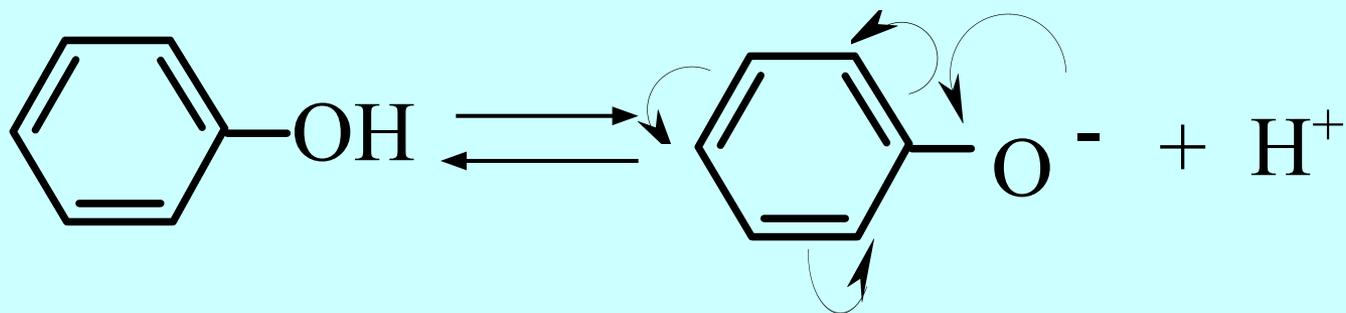
этантиолят

натрия

При сравнении кислотных свойств различных типов кислот Бренстеда необходимо рассматривать фактор влияния заместителя и особенно сопряженной системы на стабилизацию аниона.

Сравним, например кислотные свойства метанола и фенола

Сравнение кислотных свойств спиртов и фенолов



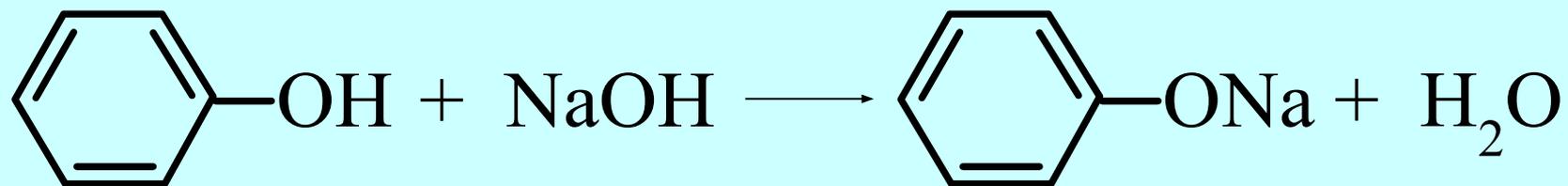
pKa = 10,00



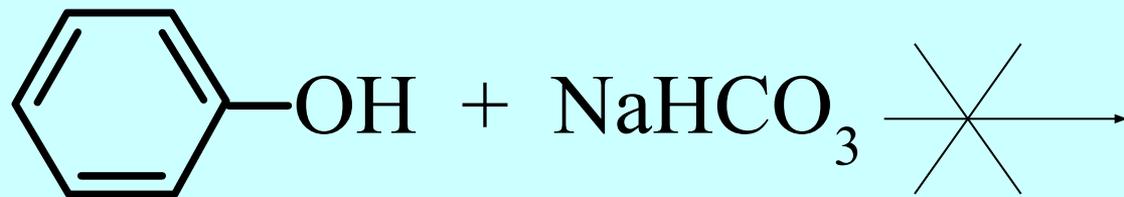
pKa = 16,00

Чем стабильнее анион кислоты, тем сильнее её кислотные свойства. Фенолят-анион стабилизирован за счёт р,π-сопряжения.

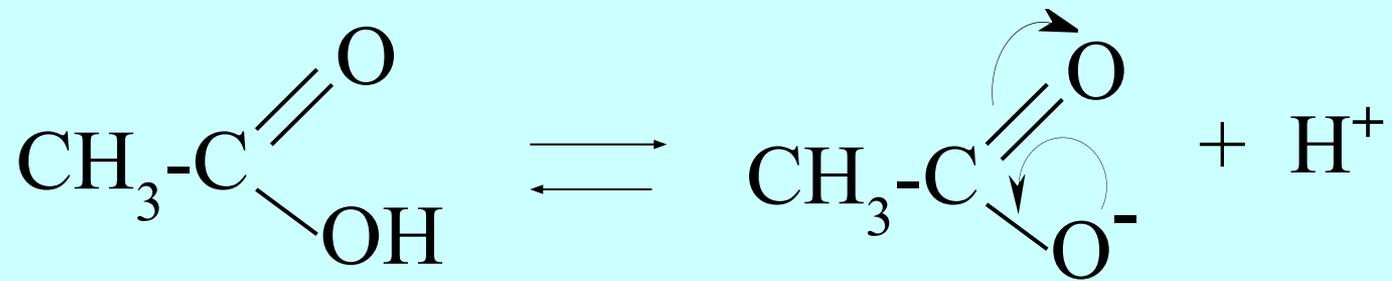
Фенол проявляет слабые кислотные свойства: он взаимодействует с сильным основанием (щелочью), но не может вытеснить угольную кислоту из ее солей. Это значит, что даже слабая угольная кислота является более сильной, чем фенол.



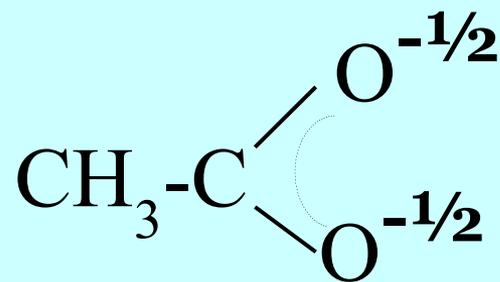
фенолят натрия



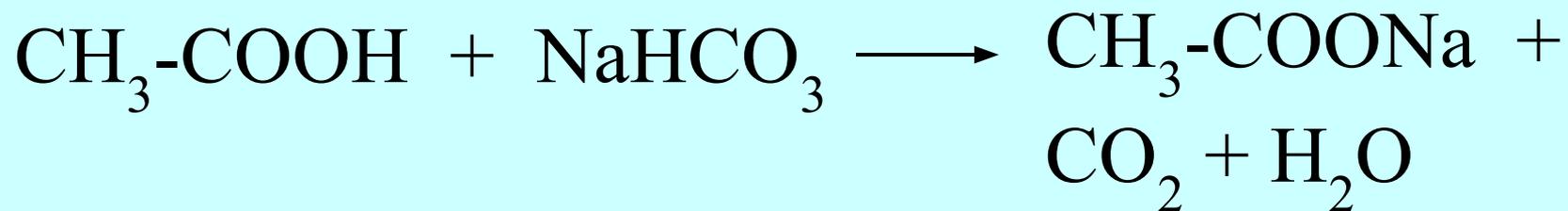
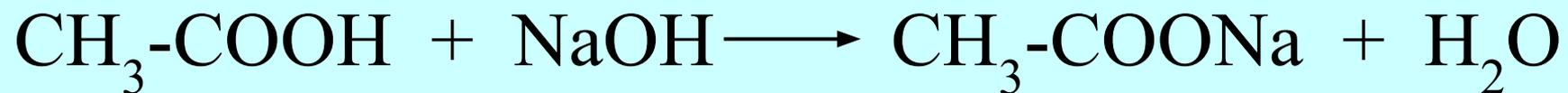
Карбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем фенолы. Это связано с повышенной стабильностью карбоксилат-иона: отрицательный заряд рассредоточивается по p, π -сопряженной системе и «делится» между двумя электроотрицательными атомами кислорода.



pKa=4,75



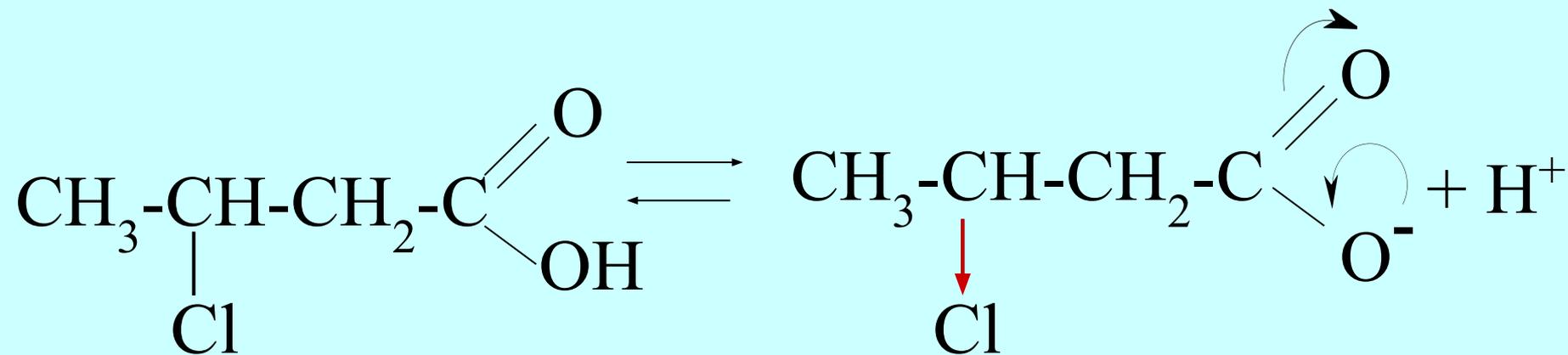
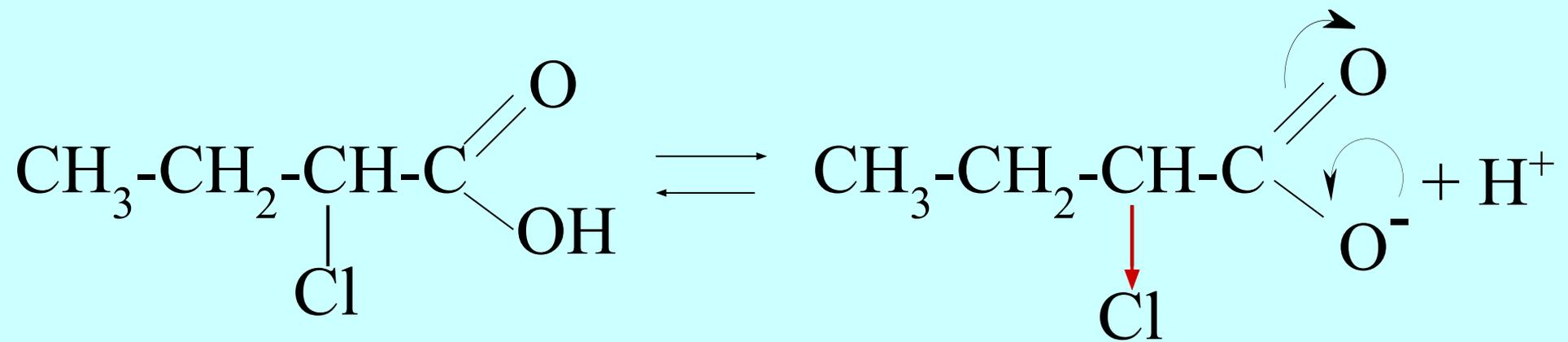
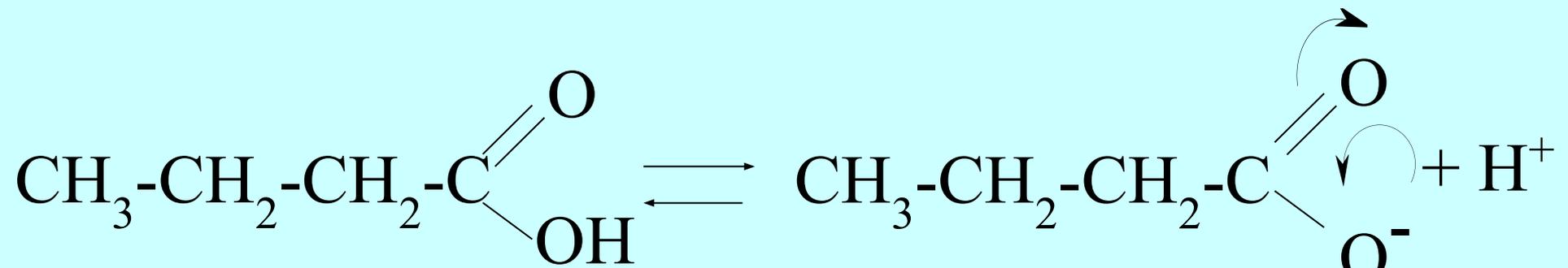
Карбоновые кислоты взаимодействуют со щелочами, а также с солями угольной кислоты. Это доказывает, что карбоновые кислоты более сильные кислоты, чем угольная кислота.



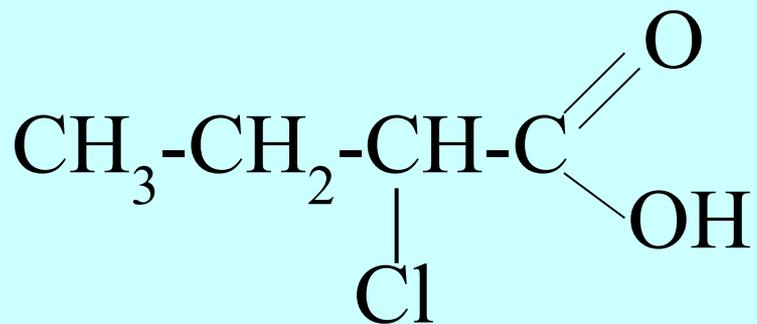
Влияние заместителей в радикале на кислотные свойства

- Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации заряда в анионе, следовательно, **повышают кислотные свойства**
- Электронодонорные заместители препятствуют делокализации заряда в анионе, следовательно, **понижают кислотные свойства**

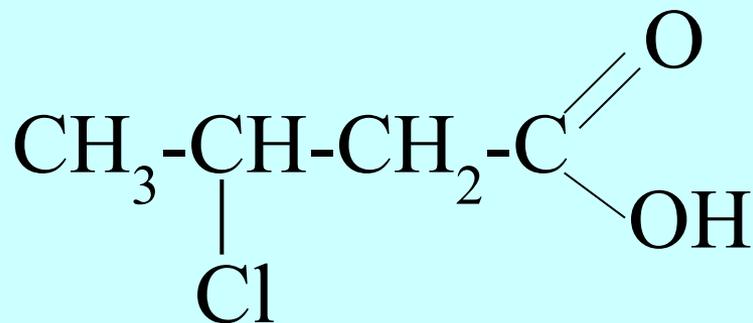
Сравним кислотные свойства масляной (бутановой), α -хлормасляной (2-хлорбутановой) и β -хлормасляной (3-хлорбутановой) кислот. Запишем формулы соединений, покажем отщепление протона водорода, отметим электронные эффекты. Сделаем вывод о влиянии заместителя на стабильность аниона кислоты.



Хлор из-за высокой электроотрицательности проявляет отрицательный индуктивный эффект, он смещает электронную плотность на себя и способствует делокализации отрицательного заряда. Индуктивный эффект передается с затуханием, поэтому чем дальше хлор находится от карбоксильной группы, тем слабее его влияние. Значит, самые сильные кислотные свойства проявляет α -хлормасляная кислота, затем – β -хлормасляная кислота, и наконец, масляная кислота, в радикале которой нет электроноакцепторного заместителя.

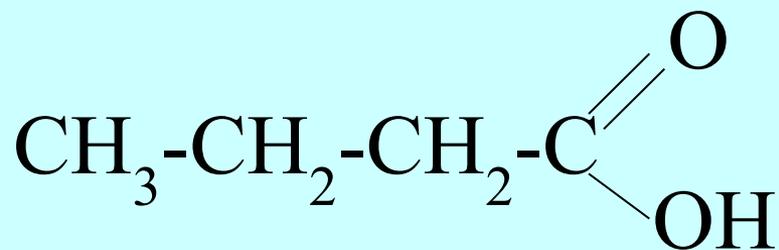


pKa=2,84



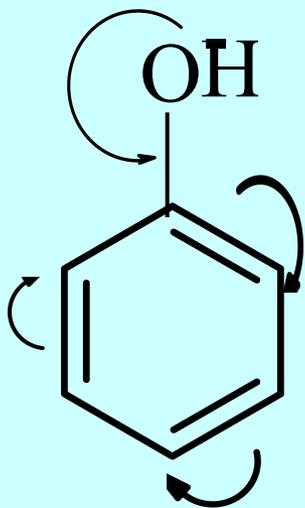
pKa=4,06

Различие в кислотных свойствах подтверждается значениями pKa (чем ниже pKa, тем сильнее кислота)

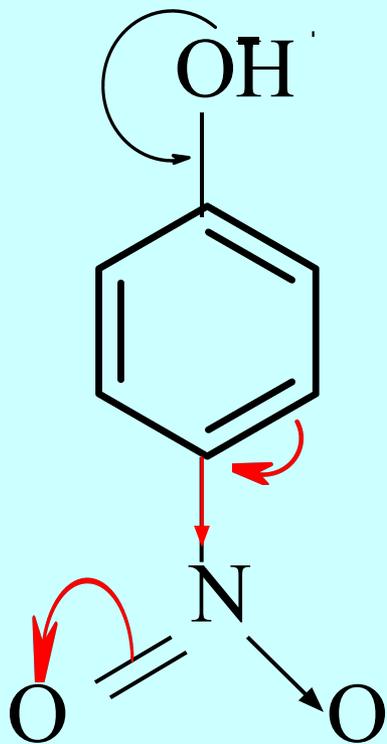


pKa=4,80

Сравним кислотные свойства фенола, п-нитрофенола и п-аминофенола. Запишем формулы соединений, покажем отщепление протона водорода, отметим электронные эффекты. Сделаем вывод о влиянии заместителя на стабильность аниона кислоты

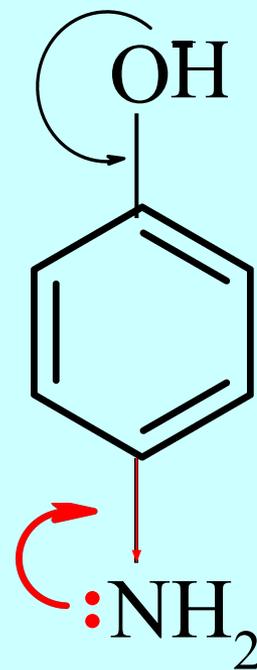


фенол



п-нитрофенол

-I -M



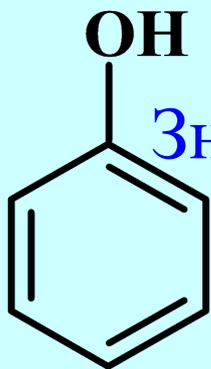
п-аминофенол

-I < +M

Нитро-группа проявляет отрицательный индуктивный эффект и отрицательный мезомерный эффект, значит, является электроноакцепторным заместителем и способствует стабилизации аниона за счет более полной делокализации отрицательного заряда с атома кислорода.

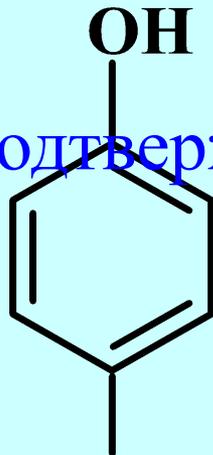
Амино-группа проявляет отрицательный индуктивный эффект, но более сильный положительный мезомерный эффект, значит, она является электронодонорным заместителем и препятствует делокализации отрицательного заряда.

Итак, п-нитрофенол является самой сильной кислотой, затем идет фенол, а самая слабая кислота – п-аминофенол.

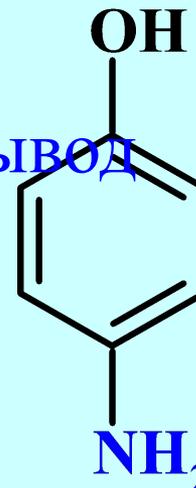


pKa=7,16

Значения pKa подтверждают наш вывод



pKa=10,00



pKa=10,68

Итак, мы сравнили силу различных ОН-кислот и пришли к следующему выводу:

Карбоновые кислоты

Угольная кислота

Фенолы

Спирты

У
Б
Ы
В
А
Н
И
Е

К
И
С
Л
О
Т
Н
О
С
Т
И

*Электронодонорные заместители понижают
кислотные свойства,
электроноакцепторные - повышают*

Основания Бренстеда

Основания Бренстеда – это нейтральные молекулы и ионы, способные присоединить протон водорода (акцепторы протонов).

Нейтральные молекулы могут присоединять протон водорода за счет неподелённой электронной пары (n-электронов) или за счет пары электронов π -связи. Поэтому основания Бренстеда классифицируют на

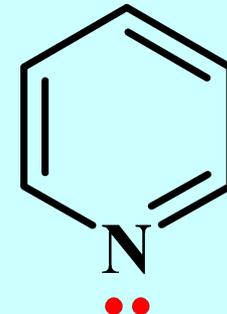
- n-основания
- π -основания

Классификация оснований Бренстеда

- ОКСОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ



- АММОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ



пиридин

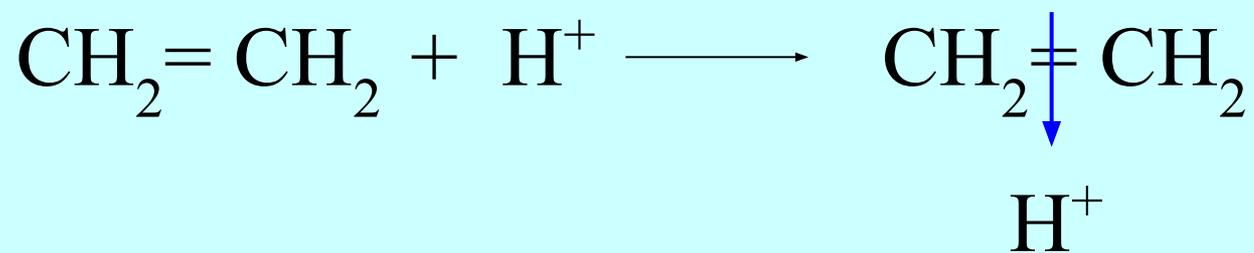
- СУЛЬФОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ



п-ОСНОВАНИЯ

Классификация оснований Бренстеда

- π -ОСНОВАНИЯ
алкены, алкины



π -основания — слабые, т.к. протонирование происходит не за счет свободной пары электронов, а за счет электронов π -связи.

Сила основания выражается величиной pK_{BH^+} .

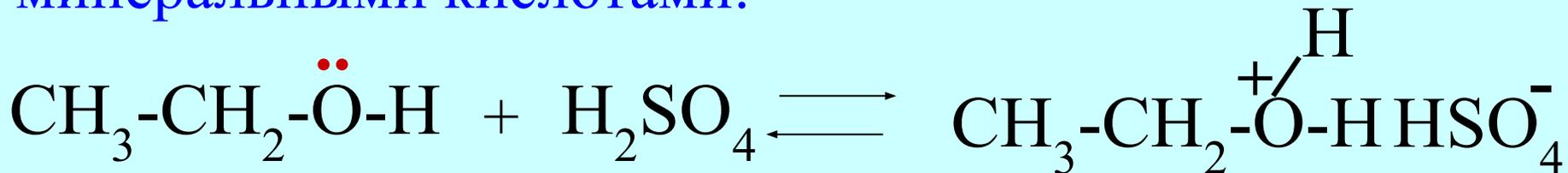
pK_{BH^+} - это pK_a сопряженной с данным основанием кислоты.

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

Факторы, влияющие на основные свойства

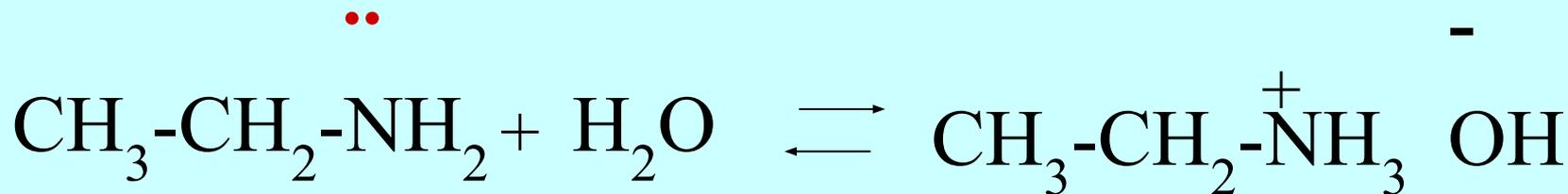
- С увеличением электроотрицательности атома основного центра основность уменьшается. (Чем выше электроотрицательность, тем труднее атом отдает неподелённую электронную пару протону водорода). Поэтому аммониевые основания сильнее оксониевых.

Спирты образуют соли только при взаимодействии с сильными кислотами — концентрированными минеральными кислотами:



этилоксония гидросульфат

Алифатические амины взаимодействуют даже с такой слабой кислотой как вода:



этиламмония гидроксид

Факторы, влияющие на основные свойства

- С увеличением поляризуемости атома основного центра основность уменьшается. (Чем выше поляризуемость атома основного центра, тем более рассредоточена неподелённая электронная пара, и протону водорода труднее к ней присоединиться).

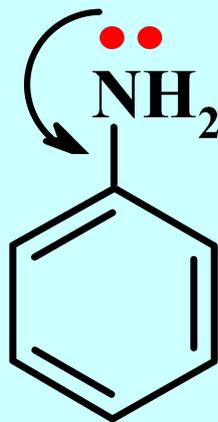
Поэтому оксониевые основания сильнее сульфониевых.

Факторы, влияющие на основные свойства

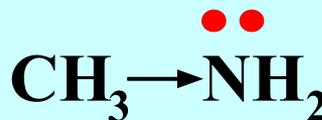
- Влияние заместителей, особенно наличие сопряженной системы.
- Электронодонорные заместители повышают основность, а электроноакцепторные – понижают (чем выше электронная плотность на основном центре, тем легче он предоставит свою электронную пару протону)

Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов

Неподелённая электронная пара азота участвует в p, π -сопряжении с электронным облаком ароматического кольца, поэтому протону водорода труднее присоединиться к ней. Ароматические амины более слабые основания, чем алифатические.

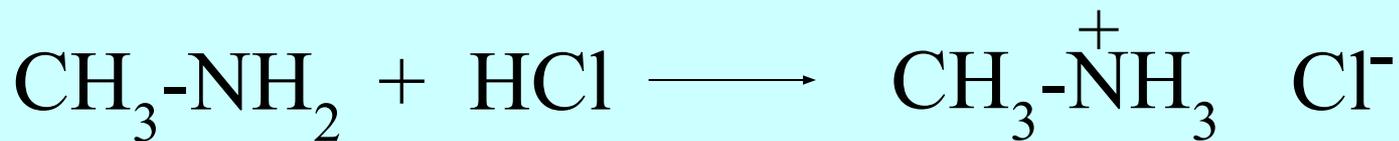


pK_{BH^+} 4,62

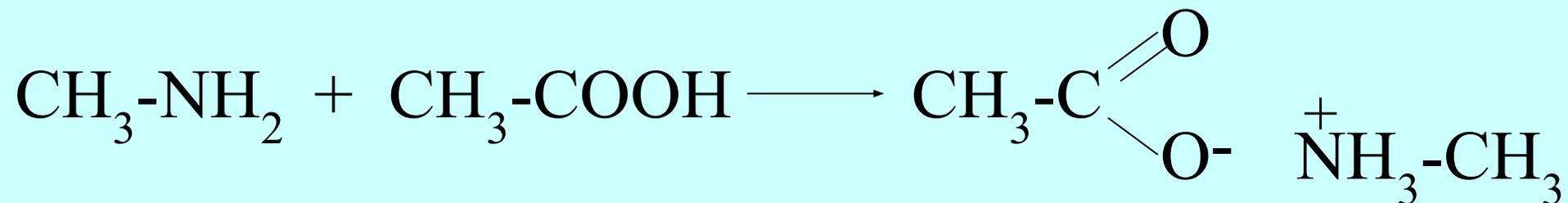


pK_{BH^+} 10,65

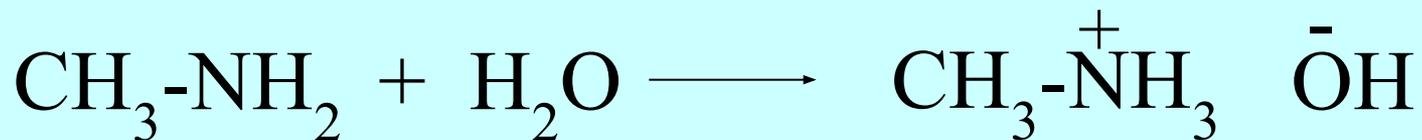
Как сильные основания алифатические амины образуют соли и с сильными, и со слабыми кислотами:



метиламмония хлорид

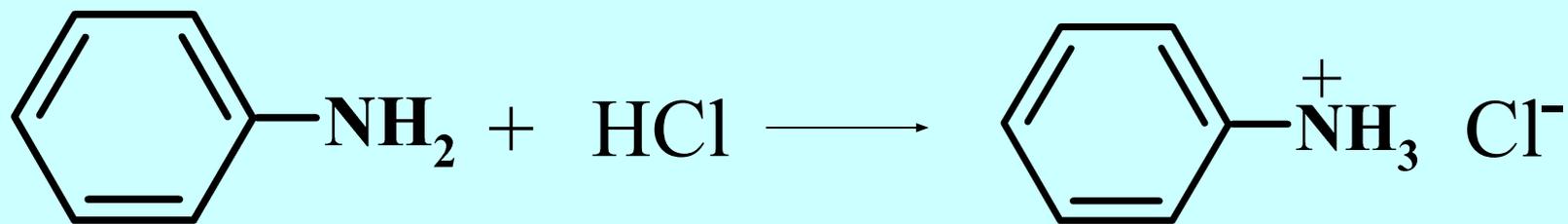


метиламмония ацетат



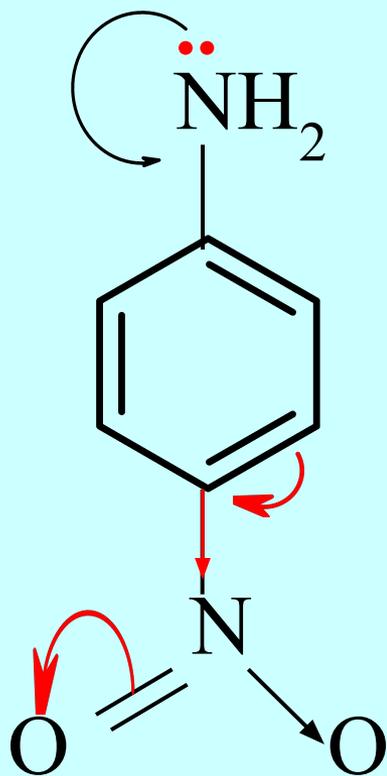
метиламмония гидроксид

Как слабые основания ароматические амины образуют соли только с сильными минеральными кислотами:



фениламмония хлорид
анилиния хлорид

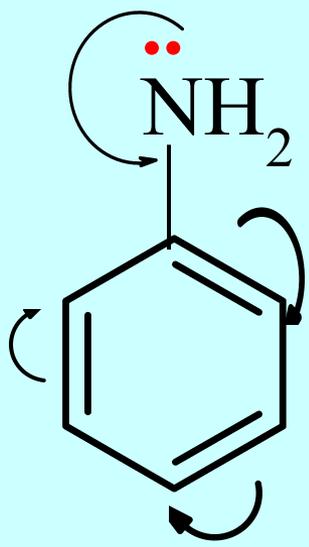
Электронодонорные заместители в кольце
повышают основные свойства, электроно-
акцепторные - понижают



п-нитроанилин

$pK_{BH^+} = 1,00$

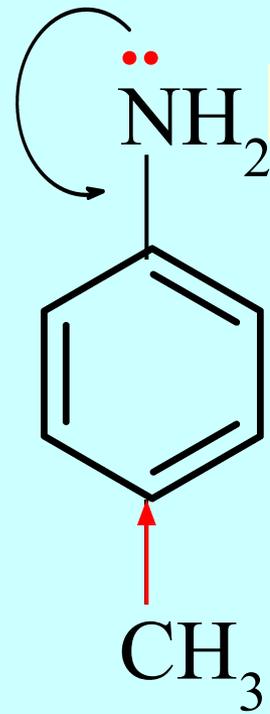
<



анилин

$pK_{BH^+} = 4,60$

<



п-толуидин

$pK_{BH^+} = 5,10$



Учебное пособие составлено доцентом И. В. Зубковой