



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ**

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Лекция 2
**Изомерия. Кислотность
органических соединений**

Лектор: доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии Ирина Петровна Степанова

ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

ОБУЧАЮЩАЯ: сформировать знания о структурной и пространственной изомерии и о концепции протолитической теории кислотности и основности органических соединений.

РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ: содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

ПЛАН ЛЕКЦИИ

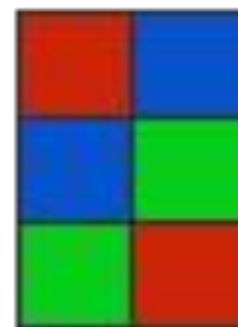
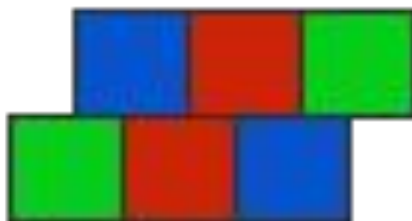
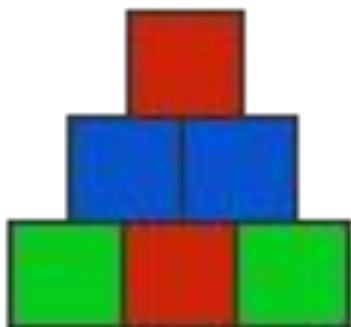
- Изомерия.
- Кислотность и основность органических соединений.

Медико-биологическое значение темы

Для биоорганической и биологической химии изомерия является причиной разной биологической активности. То есть только определенные изомеры проявляют биологическую активность, которая может исчезнуть в процессе изомеризации, что вызывает патологические изменения в организме человека.

Изомерия (от греч. isos -

равный)
Изомеры – вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различное химическое строение или разное расположение атомов в пространстве.



Изомерия

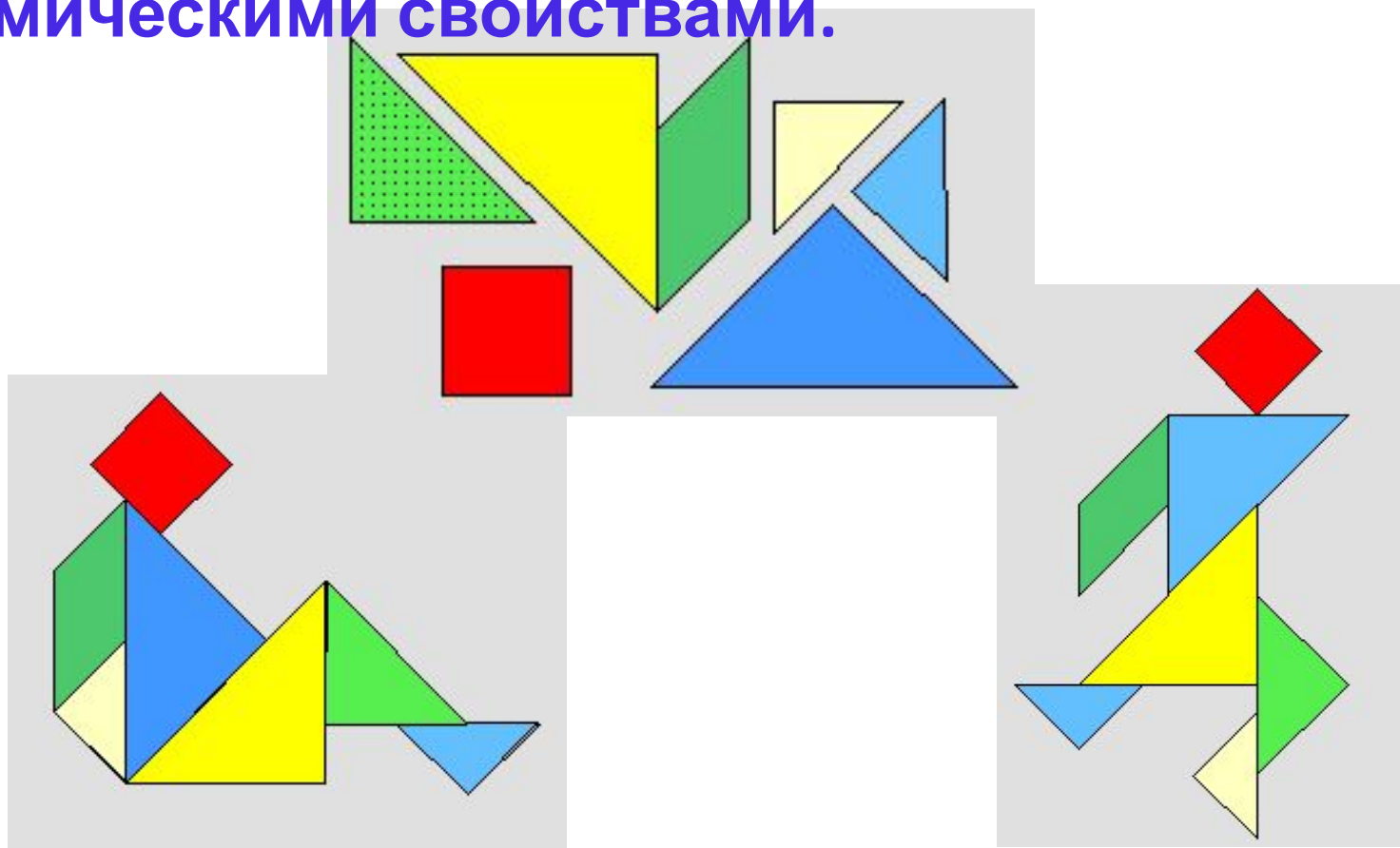
```
graph TD; A[Изомерия] --- B[Структурная]; A --- C[Пространственная (стерео)];
```

Структурная

Пространственн
ая
(стерео)

Структурная изомерия

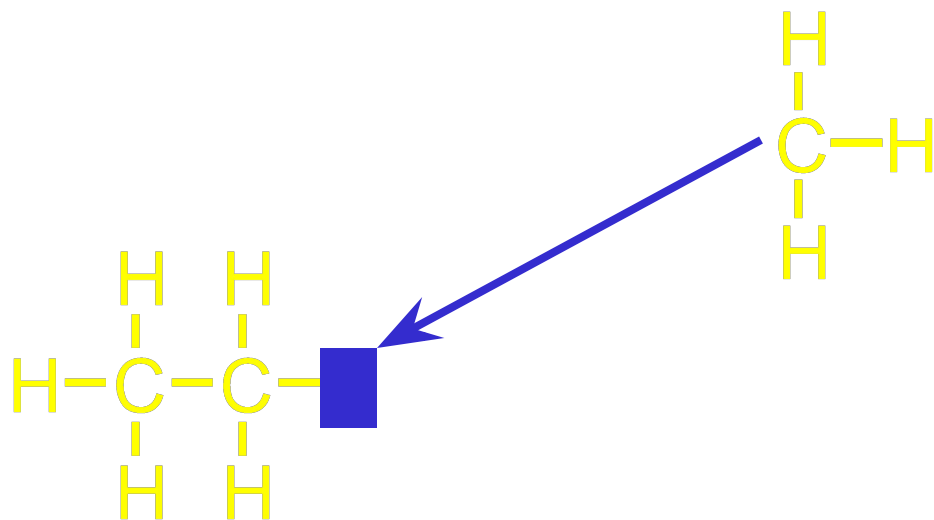
Структурные изомеры отличаются друг от друга химическим строением и, следовательно, обладают разными химическими свойствами.



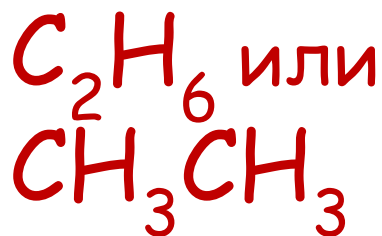
Различают виды структурной изомерии:

- **Изомерия углеродного скелета**
- **Изомерия положения кратной связи**
- **Изомерия положения функциональных групп**
- **Изомерия функциональной принадлежности (межклассовая изомерия)**
- **Валентная изомерия**

Алканы: пропан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)

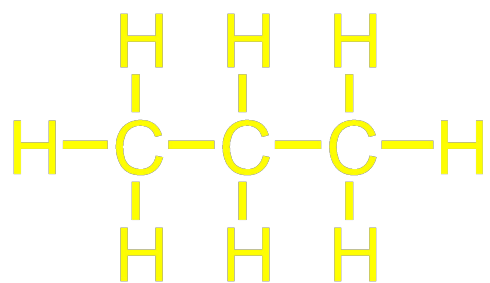


этан



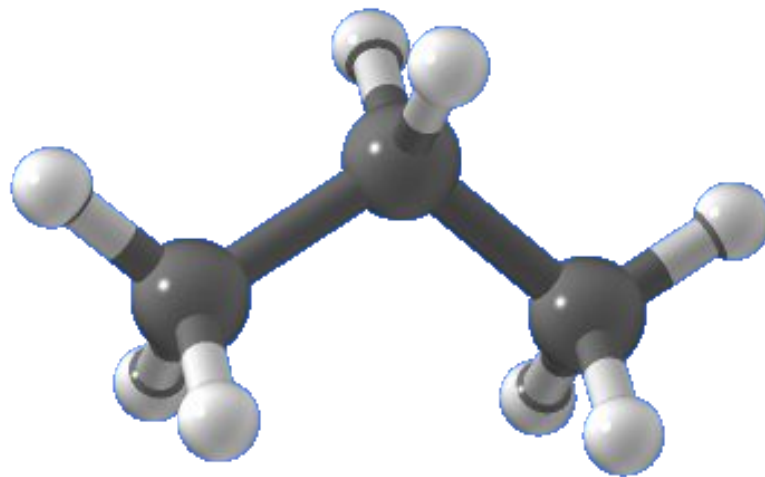
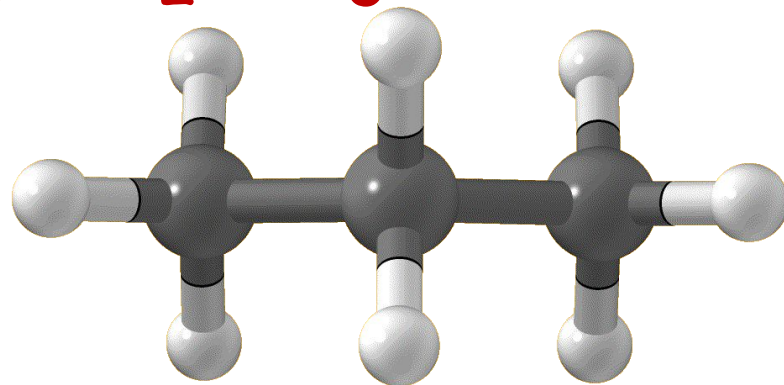
**Структурных
изомеров нет**

Алканы: пропан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

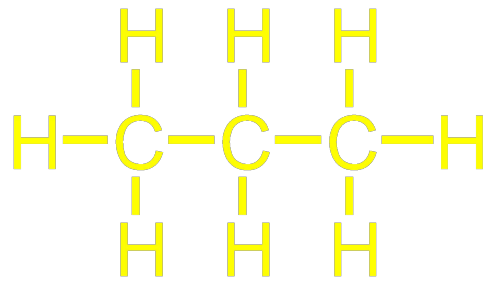


пропан (C_3H_8)

**Структурных
изомеров нет**

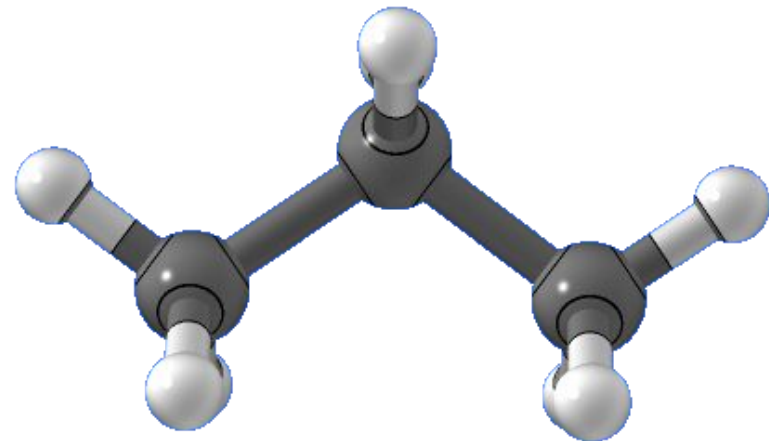
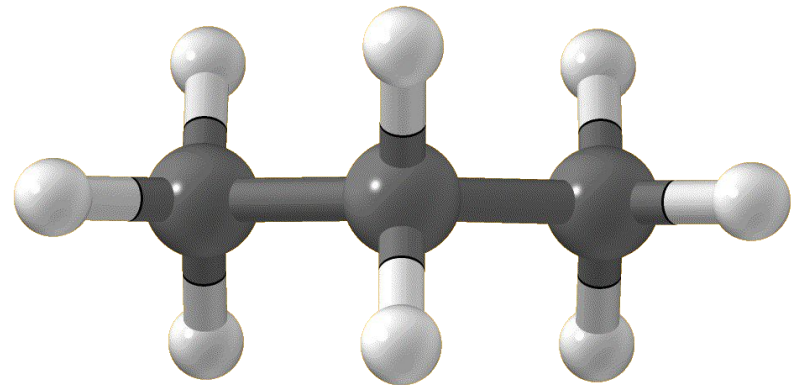


Алканы: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$



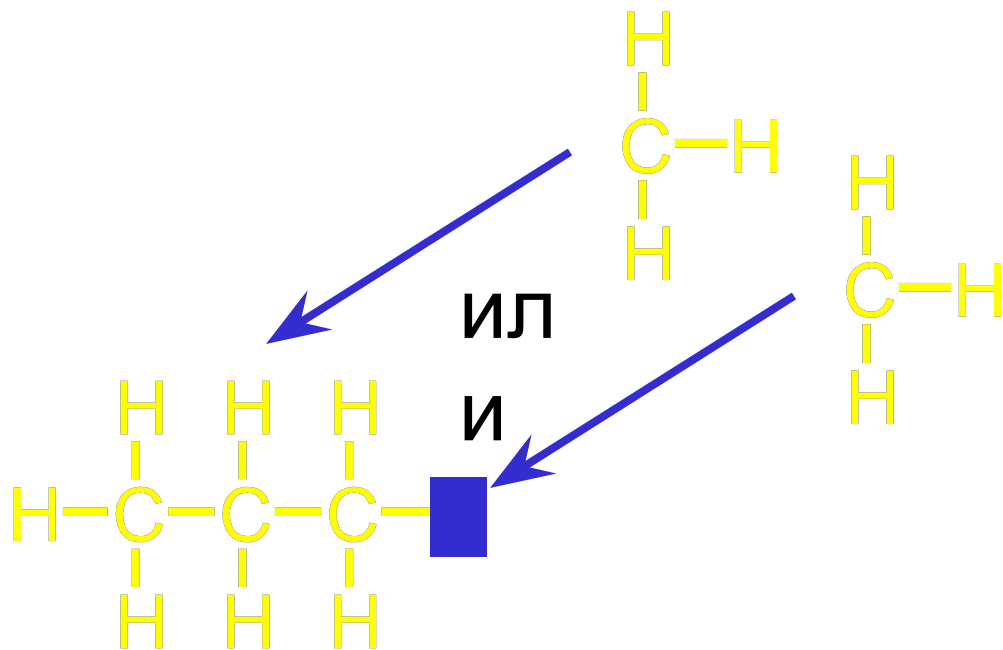
пропан (C_3H_8)

**Структурных
изомеров нет**

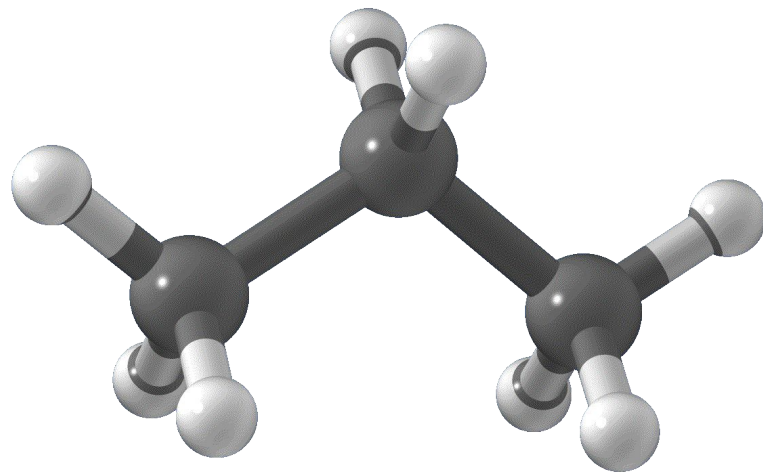
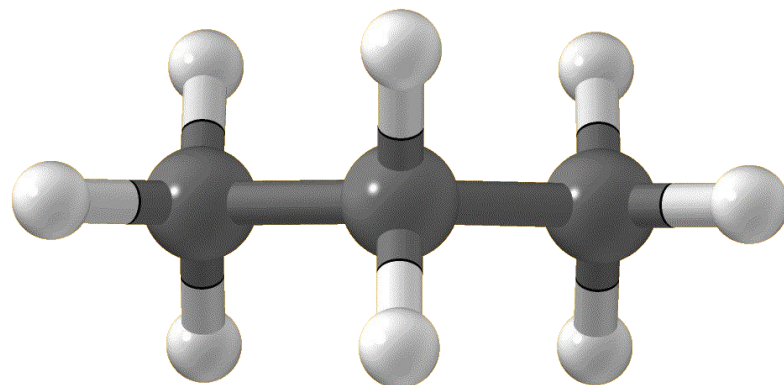


Структурная изомерия

Бутан = C_4H_{10} , $CH_3CH_2CH_2CH_3$

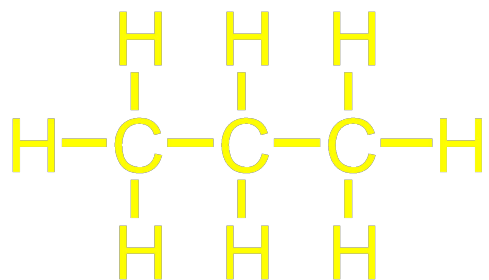


пропан (C_3H_8)

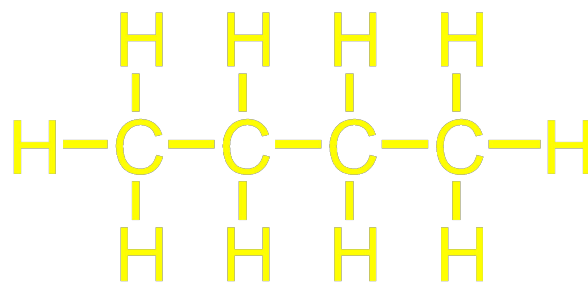
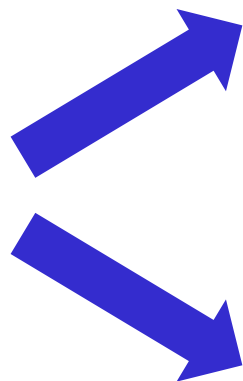


Структурная изомерия

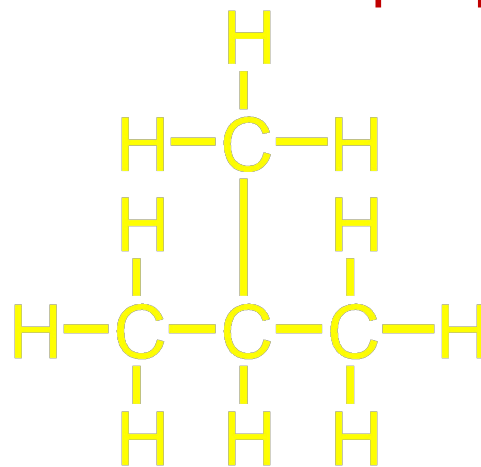
Бутан = C_4H_{10} , $CH_3CH_2CH_2CH_3$



пропан
(C₃H₈)



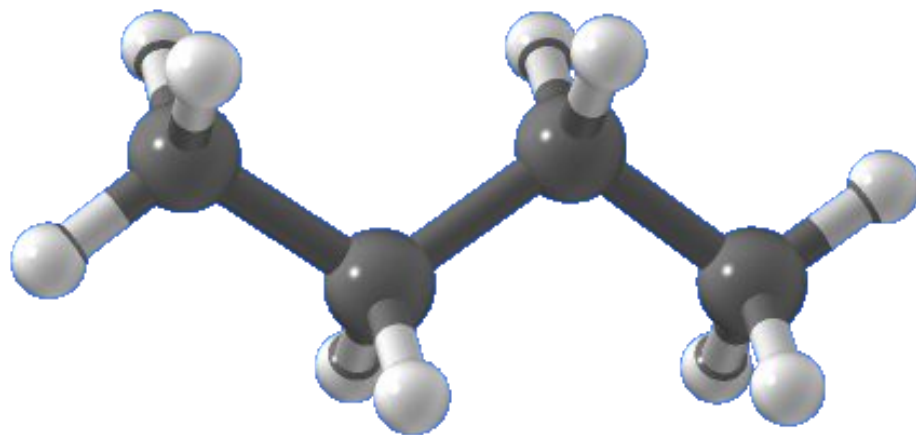
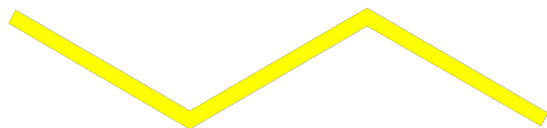
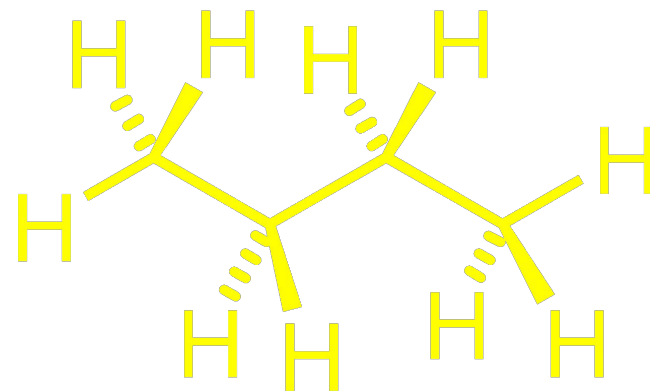
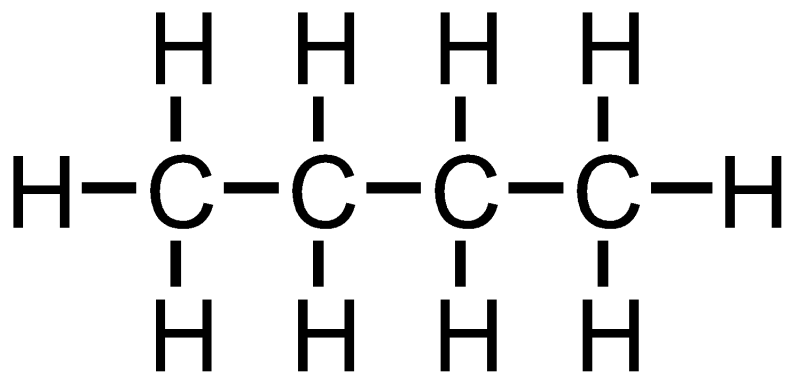
бутан (C₄H₁₀)



изобутан (C₄H₁₀)

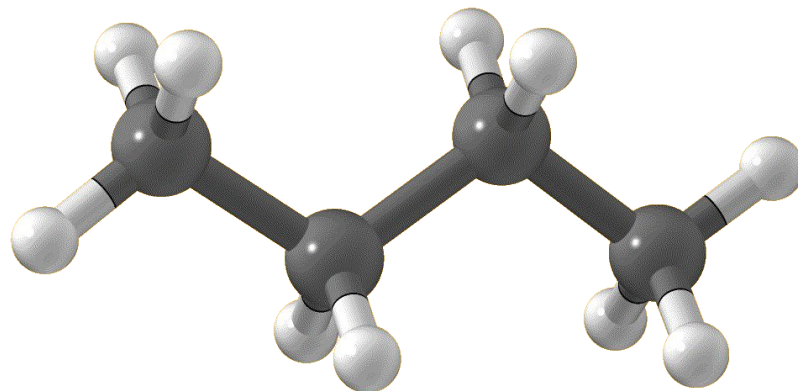
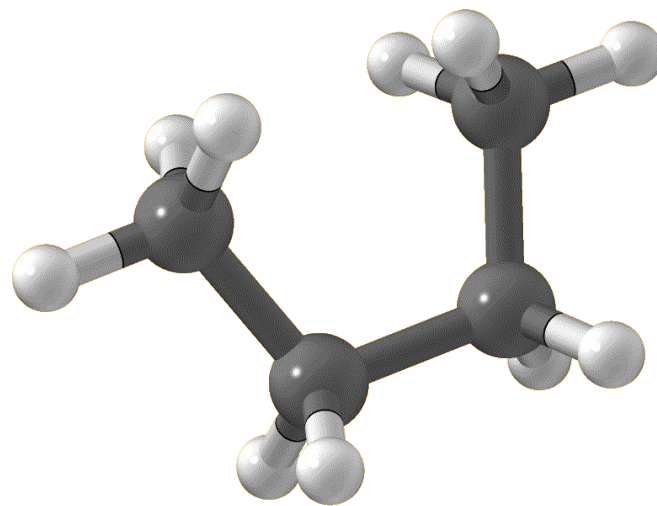
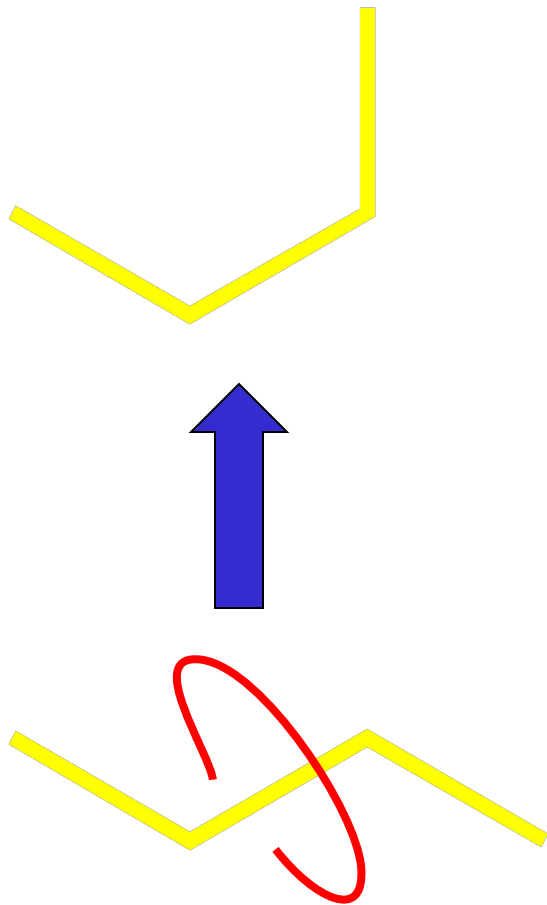
Структурная изомерия

Бутан = C_4H_{10} , $CH_3CH_2CH_2CH_3$



Структурная изомерия

Бутан = C_4H_{10} , $CH_3CH_2CH_2CH_3$

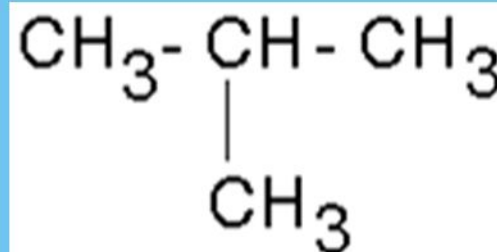
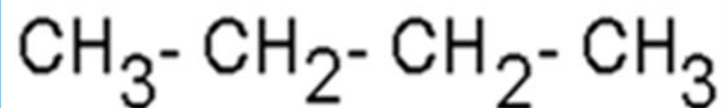


Изомерия углеродного скелета

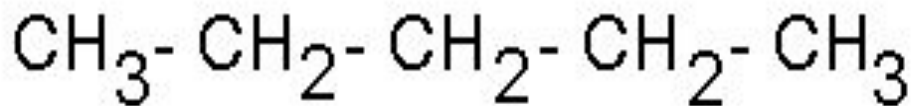
Изомеры
отличаются типом
углеродного
скелета.

Обусловлена
числом атомов
углерода
в молекуле
и наличием
разного рода цепи.

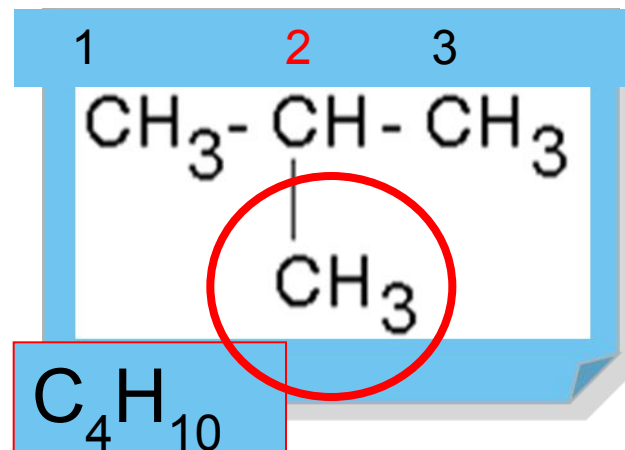
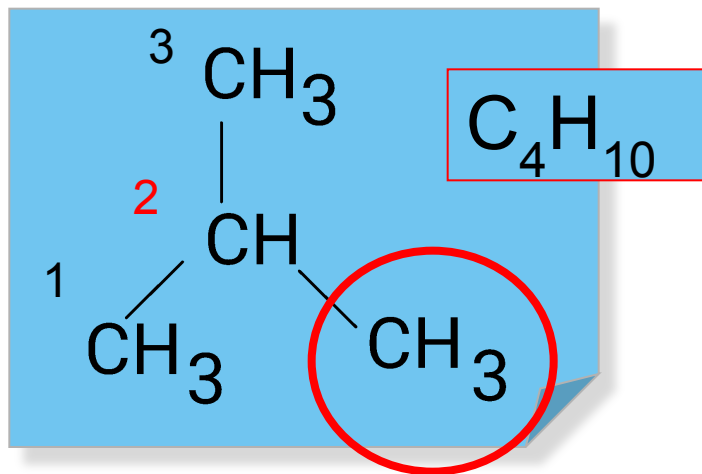
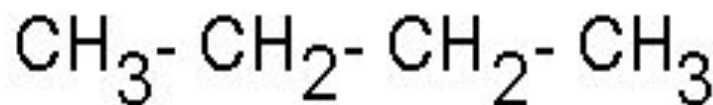
изомеры



Порядок определения изомеров углеродного скелета



изомеры



Построение формул изомеров углеродного скелета

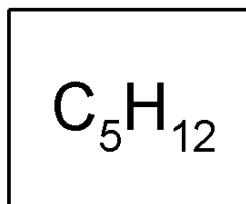
Структурные изомеры

C_5H_{12}

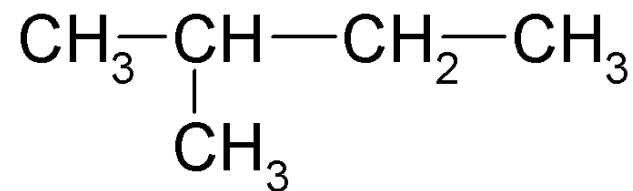
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

н-пентан

Изомерия углеродного скелета

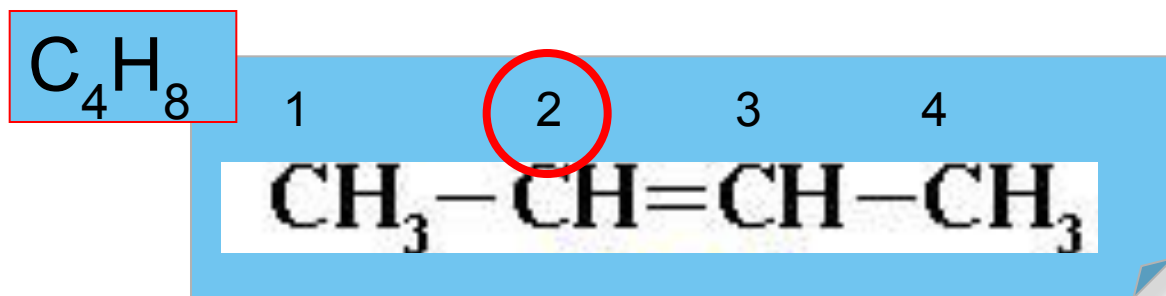
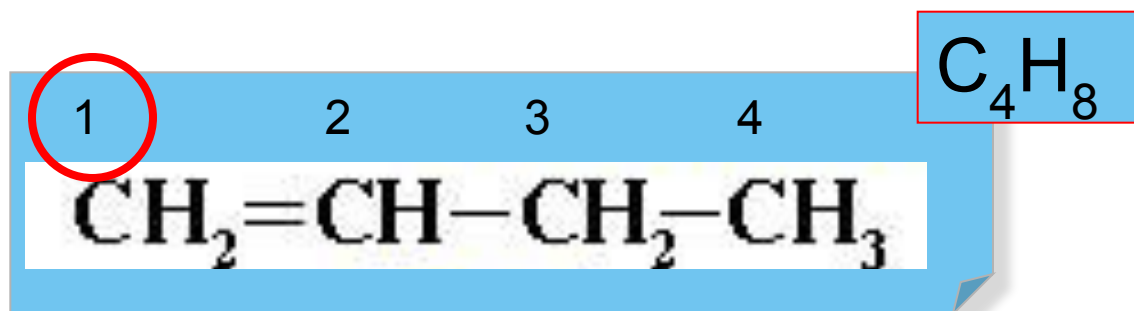


н-пентан
(изопентан)



2-метилбутан

Изомерия положения кратной связи



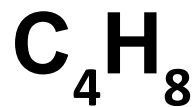
Изомеры отличаются положением кратной

связи. Чем отличаются формулы изомеров?
Будут ли эти вещества изомерами?

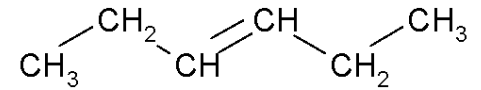
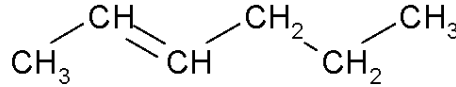
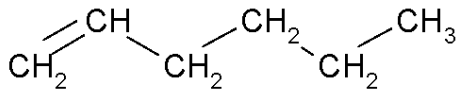
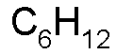
Обусловлена способностью атома углерода образовывать разные типы связей.

Структурная изомерия

Изомерия положения кратной связи



Структурная изомерия

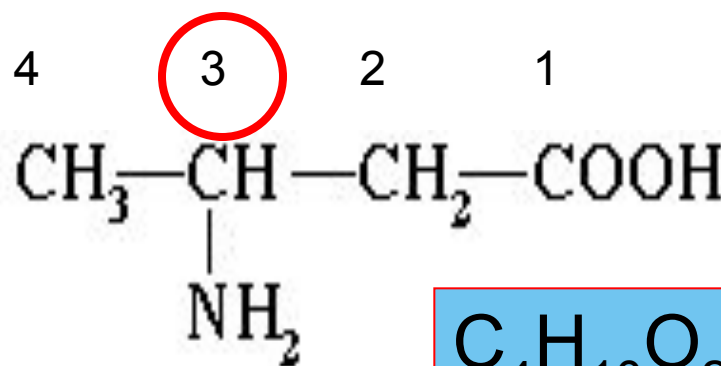
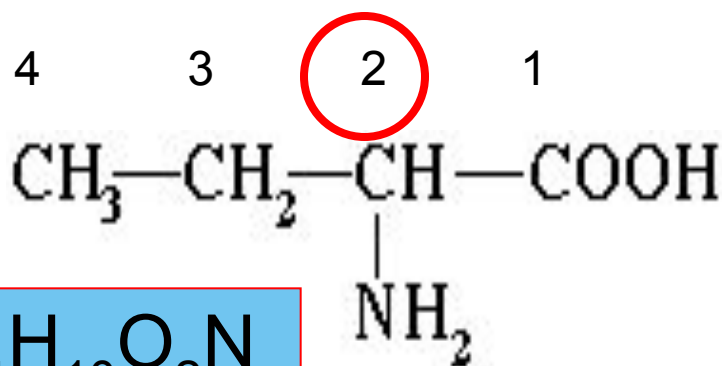


гексен-1

гексен-2

гексен-3

Изомерия положения функциональной группы



Изомеры отличаются положением

функциональной группы.
Чем отличаются формулы изомеров?
Будут ли эти вещества изомерами?

Структурная изомерия

Изомерия положения функциональных групп:



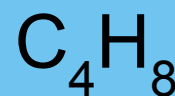
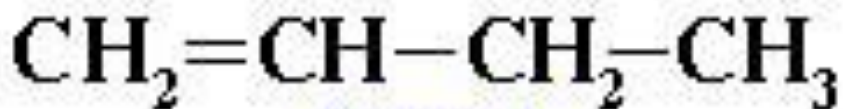
бутанол-1



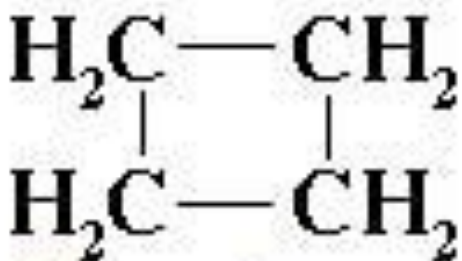
бутанол-2

Изомерия функциональной принадлежности

Алкены изомерны циклоалканам:



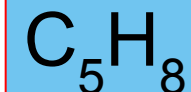
алкен



циклоалкан

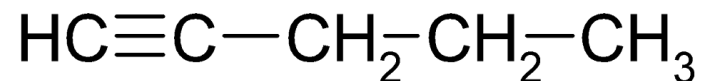
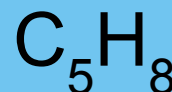
Изомеры относятся к разным классам соединений.

Алкадиены изомерны алкинам:



пентадиен-1,3

алкадиен



пентин-1

алкин

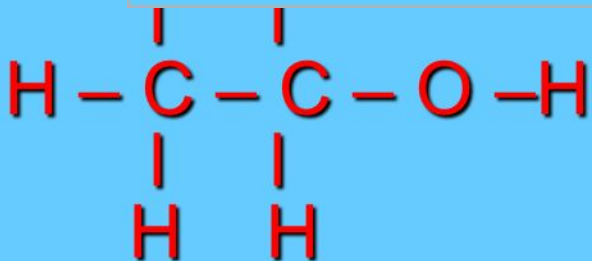
Спирты изомерны простым эфирам.



Этиловый спирт

ИЗОМЕРЫ

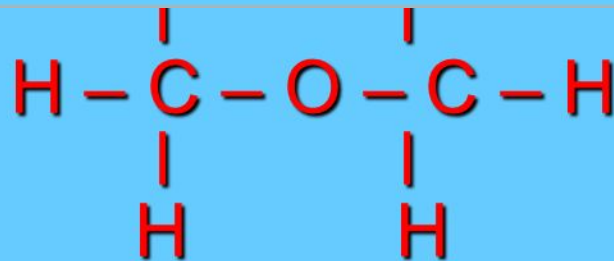
Диметиловый эфир



жидкость, $t_{\text{кип}} = 78^{\circ}$

растворим в воде

реагирует с Na

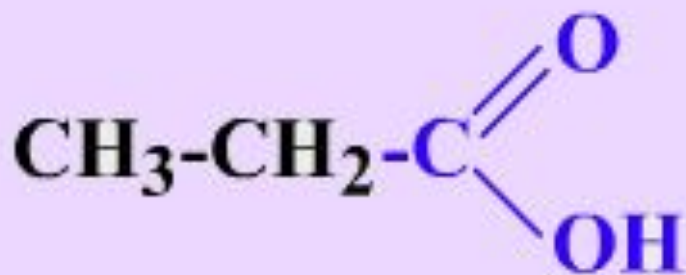


газ, $t_{\text{кип}} = -24^{\circ}$

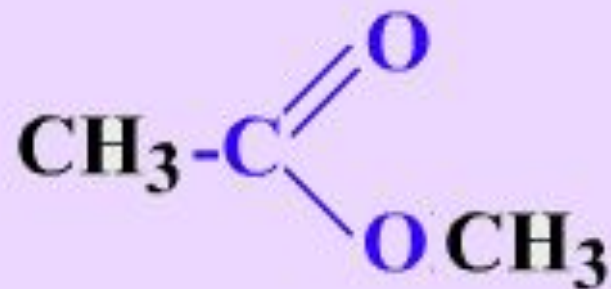
не растворим в воде

не реагирует с Na

Карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам:

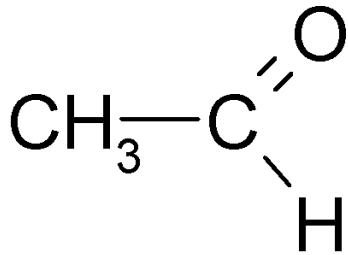
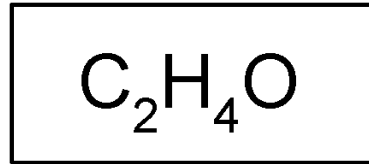


**пропановая
кислота**

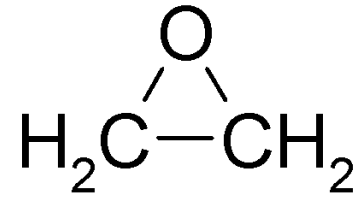


**метилловый эфир
уксусной кислоты**

Структурная изомерия



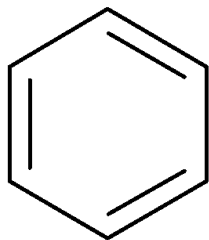
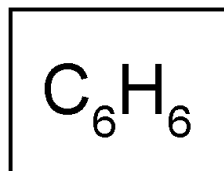
ацетальдегид



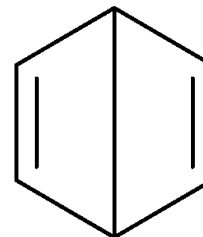
окись этилена

Структурная изомерия

**Валентная
изомерия**



бензол

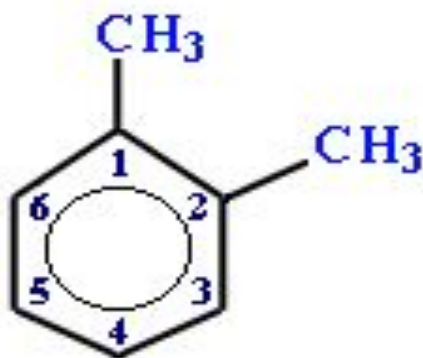


бензол Дьюара

Структурная изомерия аренов

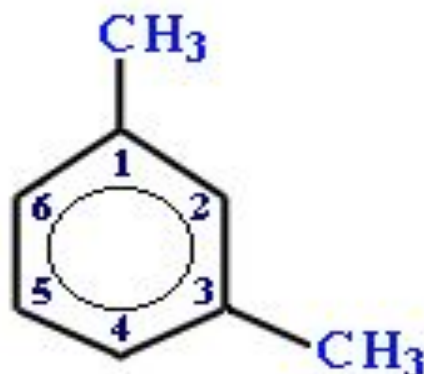
- 1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:

1,2-Диметилбензол



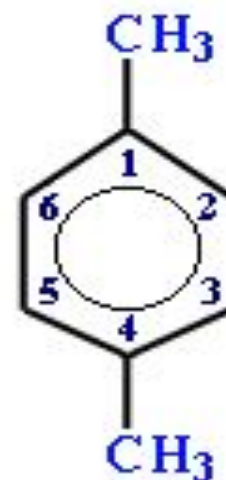
орто-ксилол
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол
(*м*-ксилол)

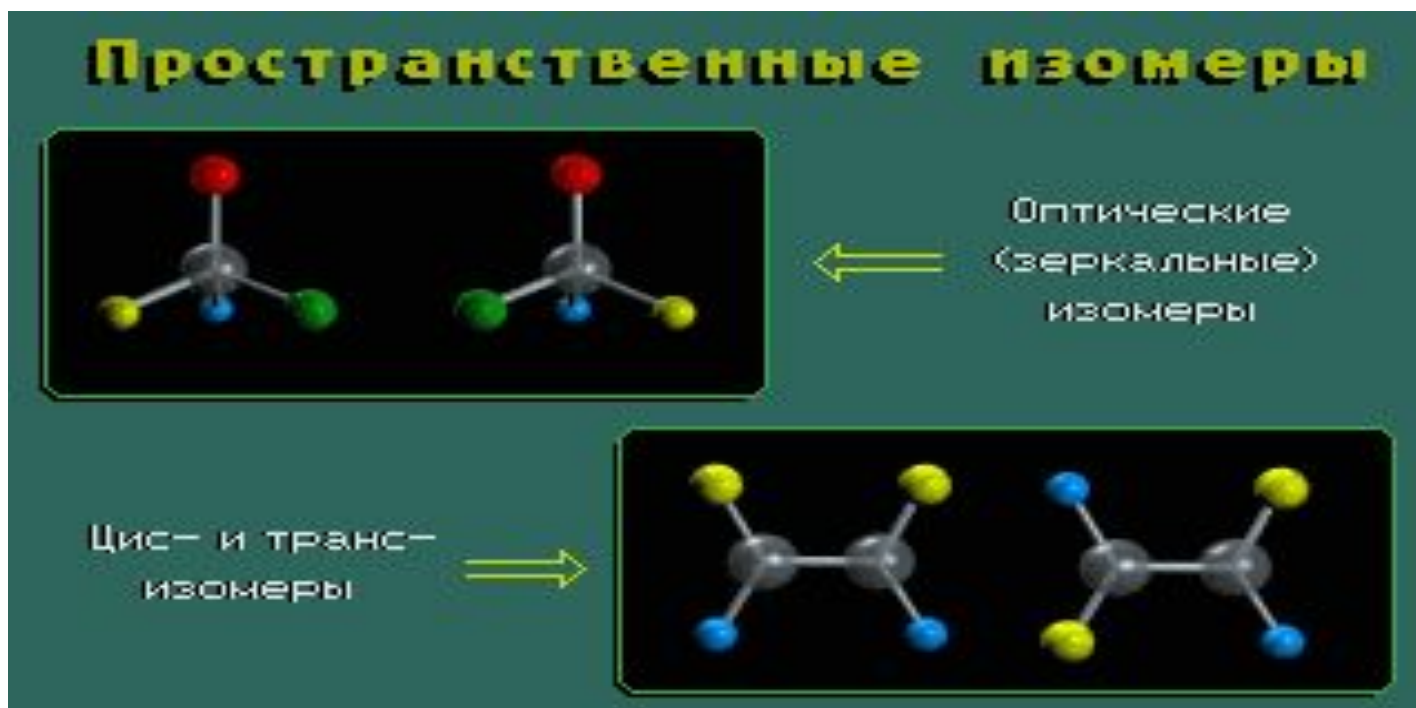
1,4-Диметилбензол



пара-ксилол
(*п*-ксилол)

Пространственная изомерия

Стереοизомеры различаются пространственным расположением атомов или групп атомов.



Различают виды стереоизомерии:

- энантиомерия
- σ -диастереомерия
- π -диастереомерия (геометрическая)
- конформационная изомерия

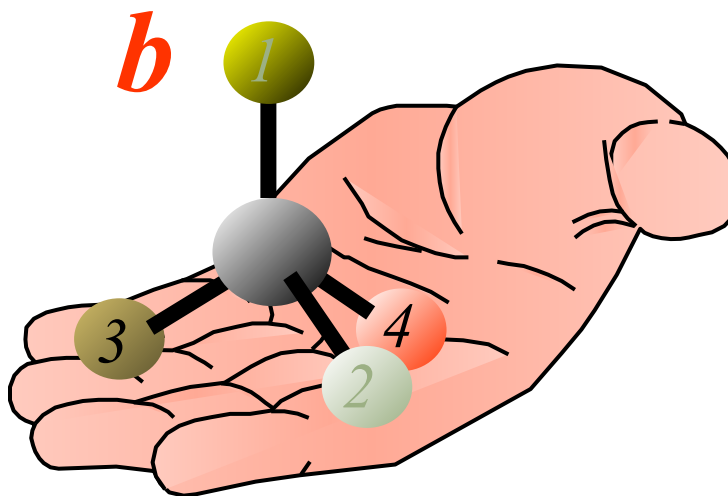
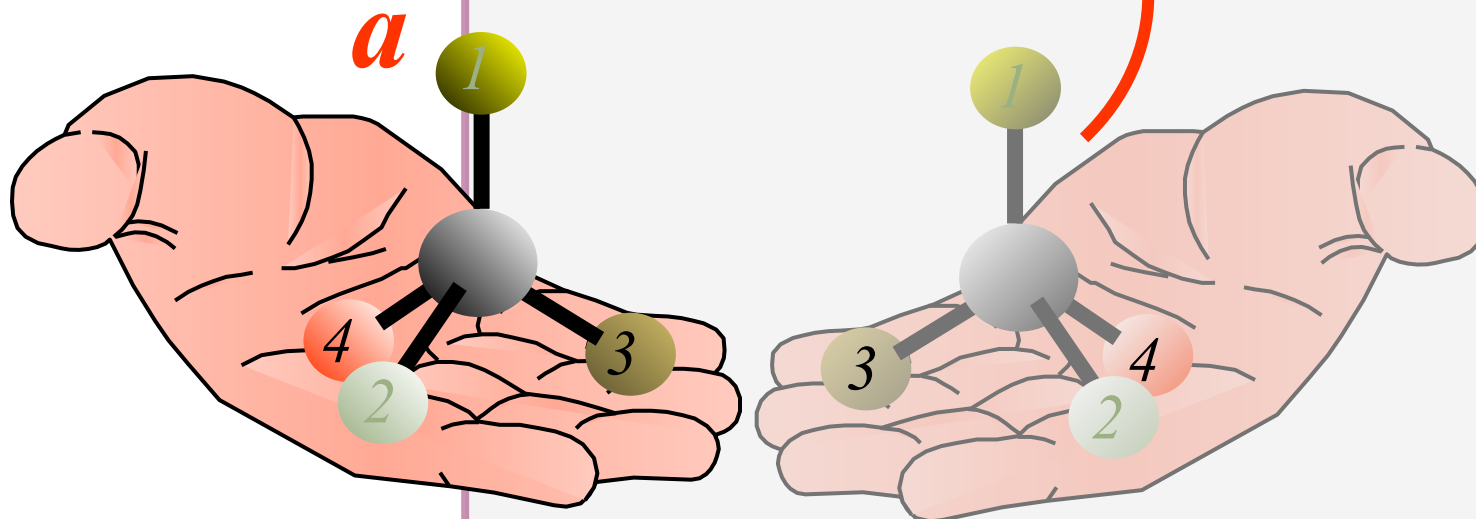
Энантиомерия



Энантиомеры – это изомеры, которые относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним в пространстве зеркальное отражение.

Энантиомеры - близнецы органического мира.

Энанτιομεры

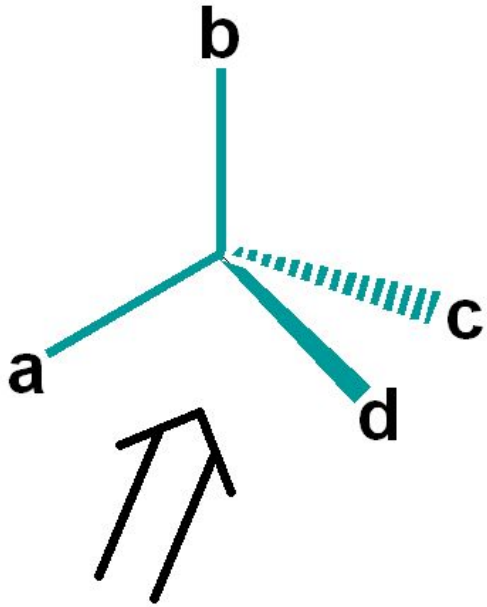


Энантиомерия

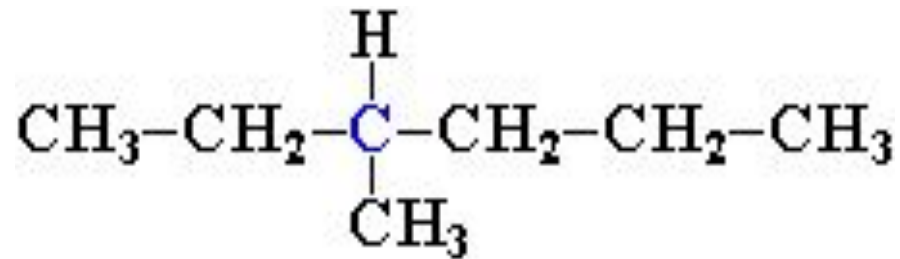


Энантиомерия
возможна у любых
органических
соединений, имеющих
центр хиральности (*от*
греч. chiro – рука).

Энантиомерия

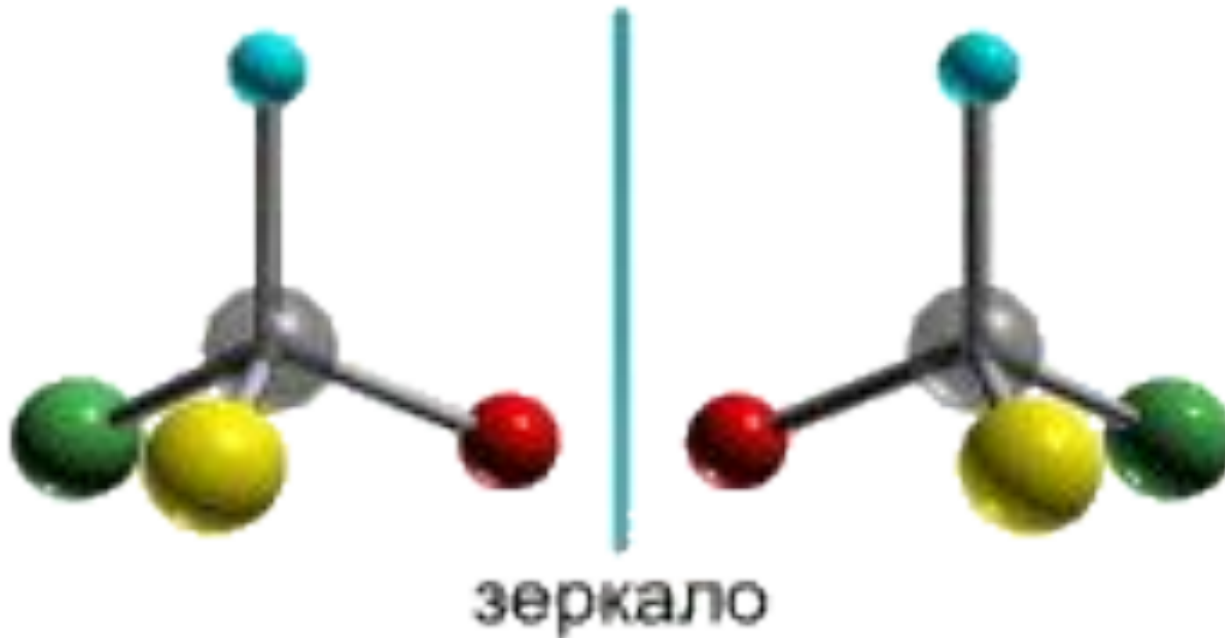


Хиральным центром называют sp^3 -гибридный атом углерода, соединенный с 4-мя разными заместителями.



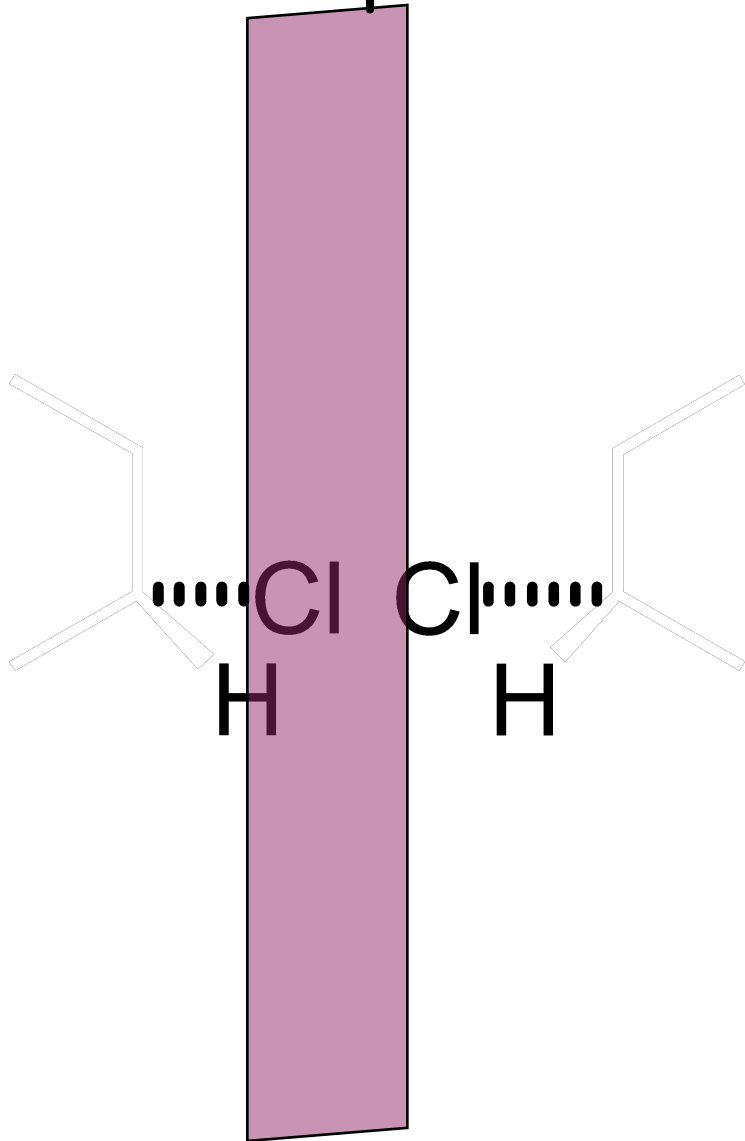
Хиральный атом углерода называют асимметрическим (C^*).

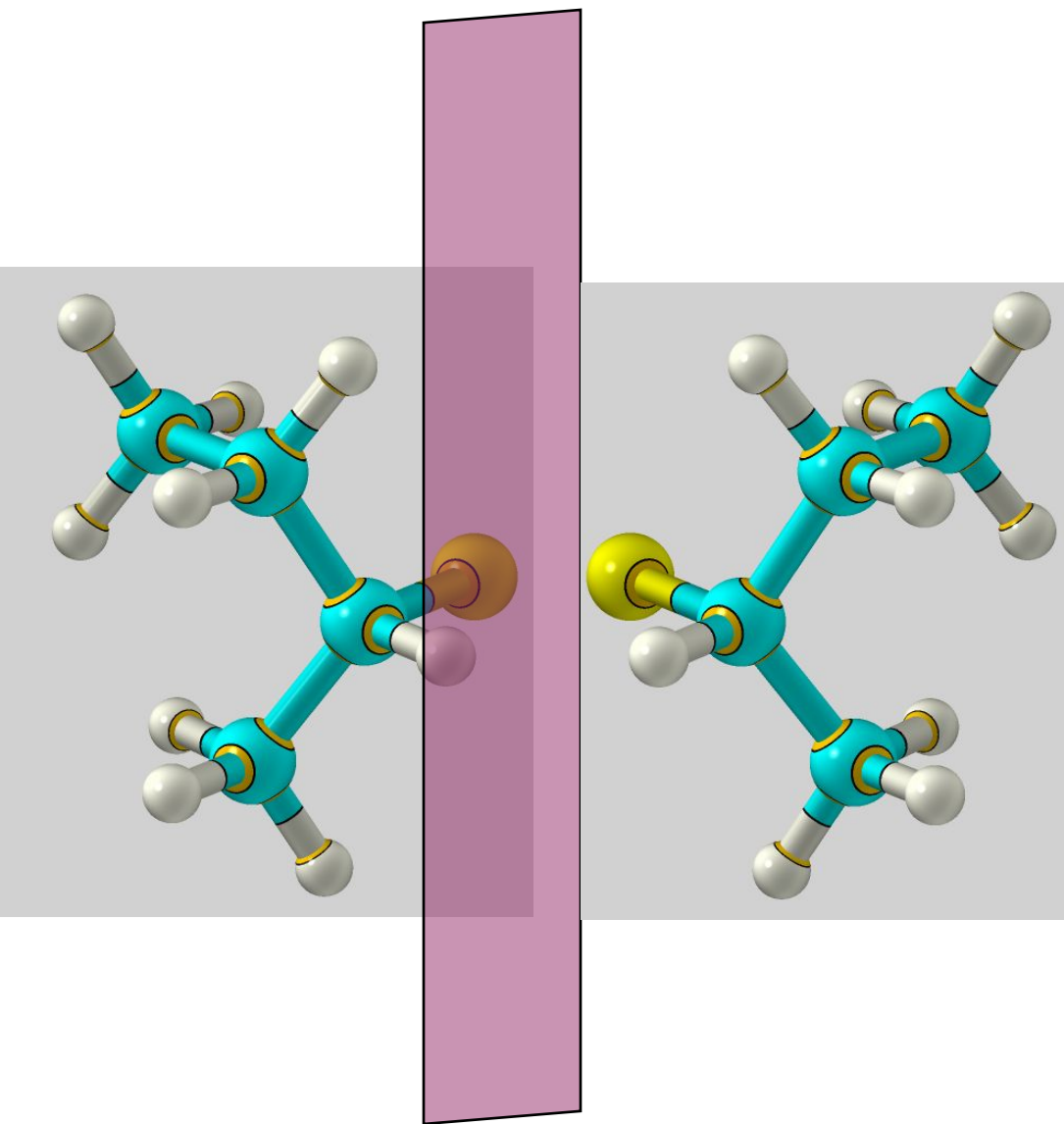
Хиральные молекулы не могут быть совмещены в пространстве.



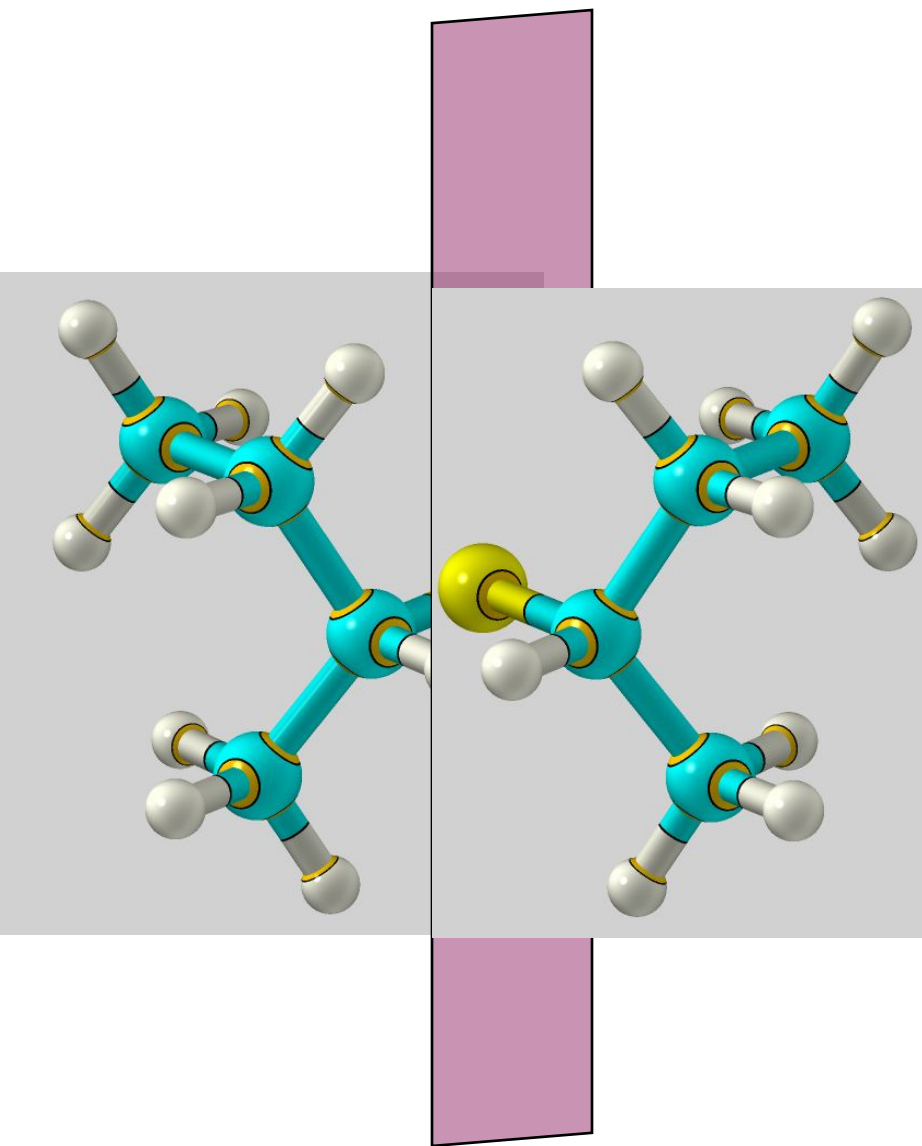
Энантиомерия

зеркало

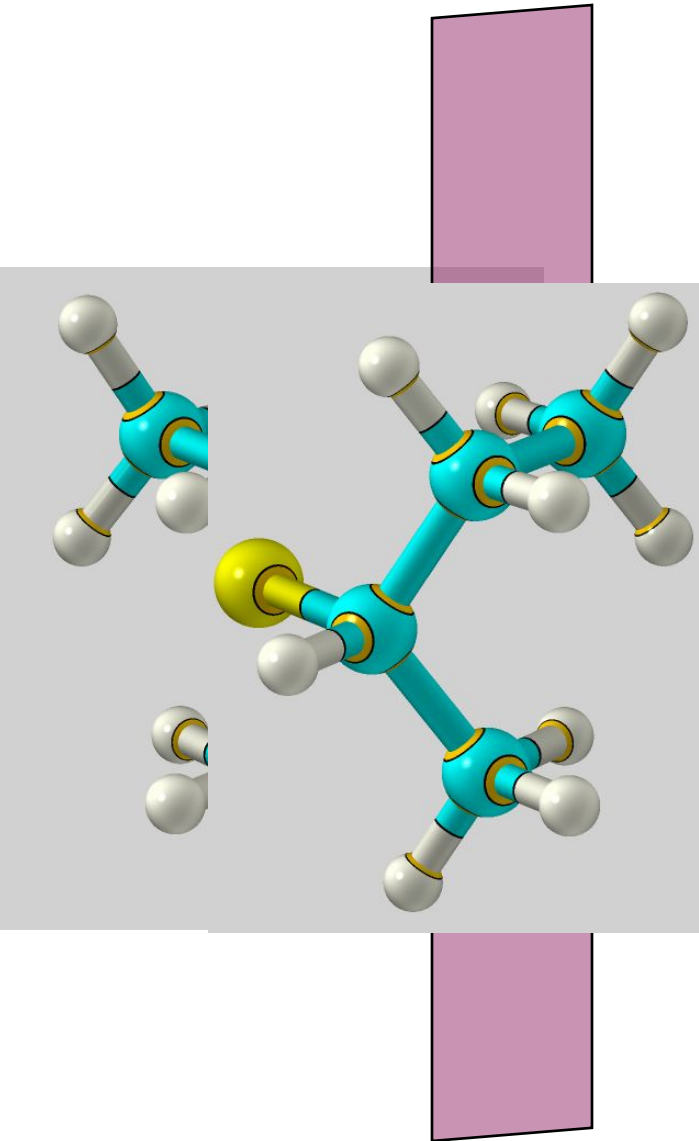




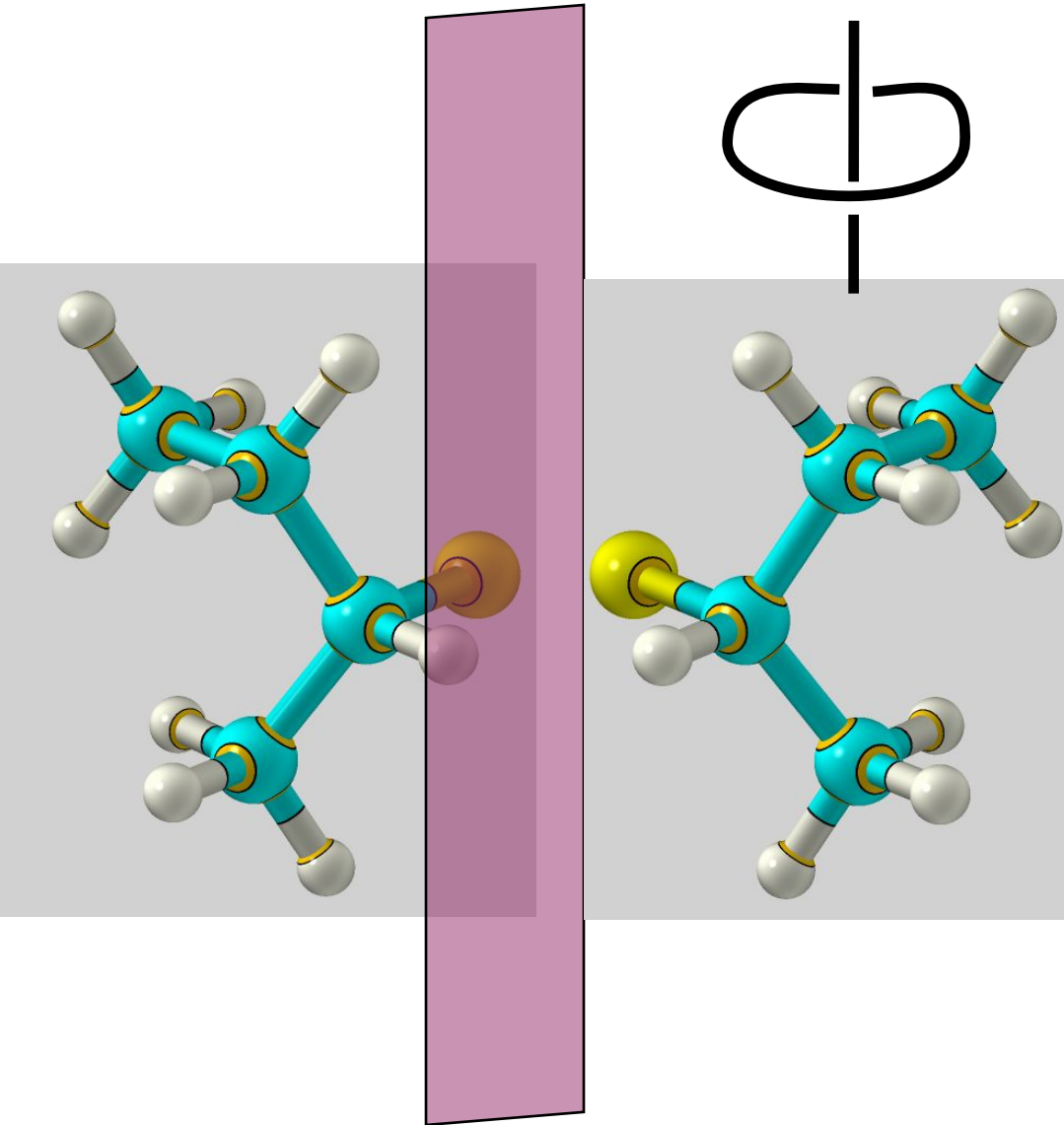
Энантиомерия



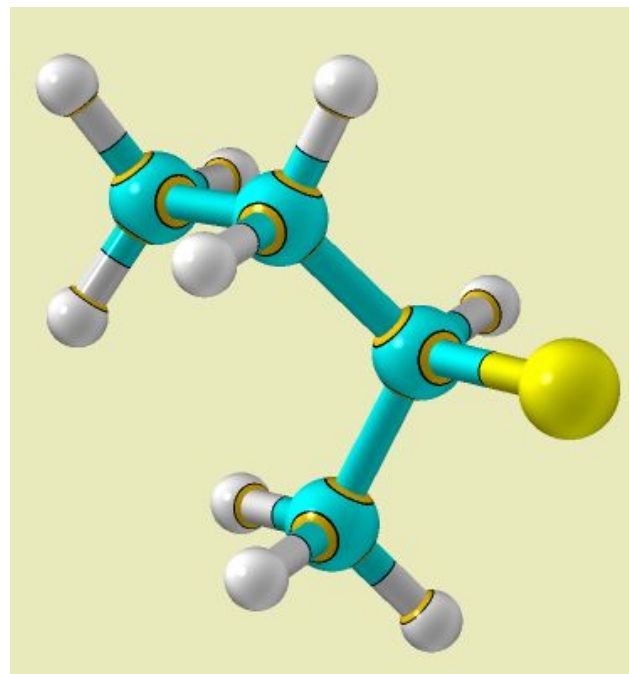
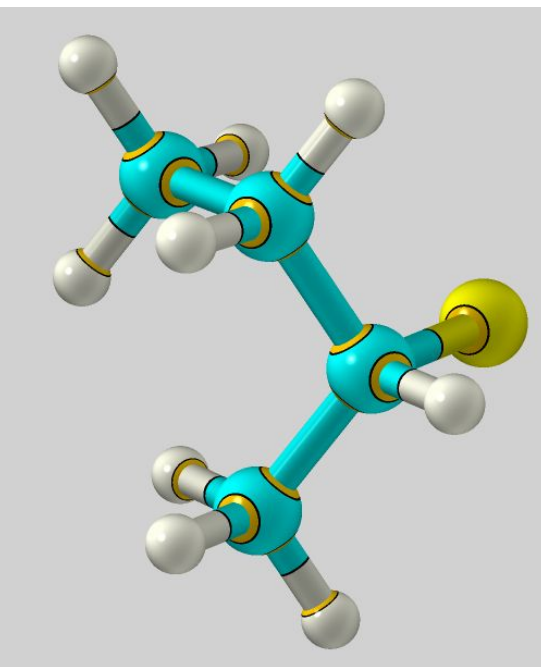
Энантиомерия



Энантиомерия



Энантиомерия



Пример: хиральная молекула

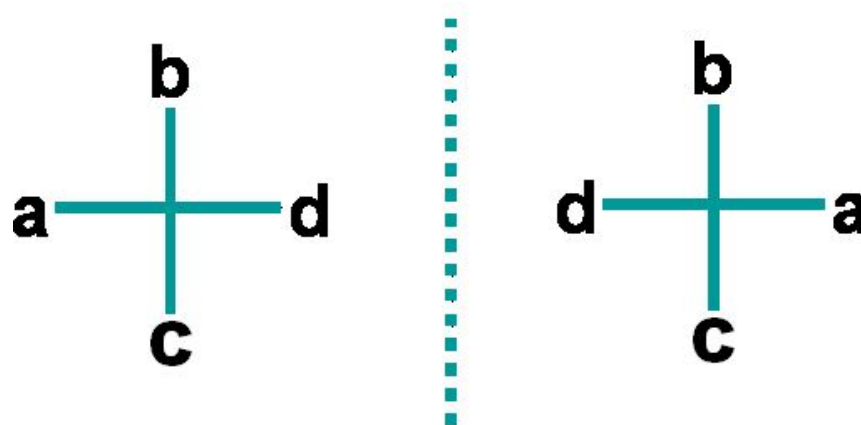
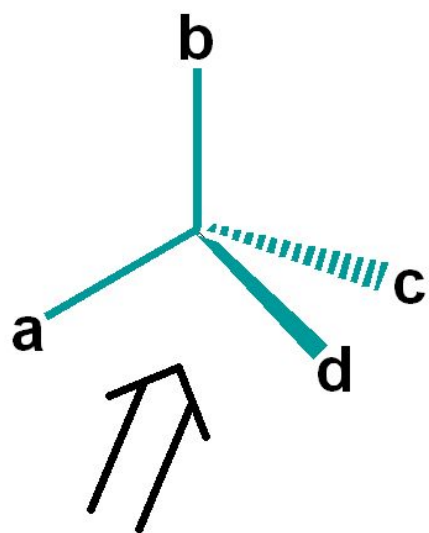
2-гидроксипропановая кислота



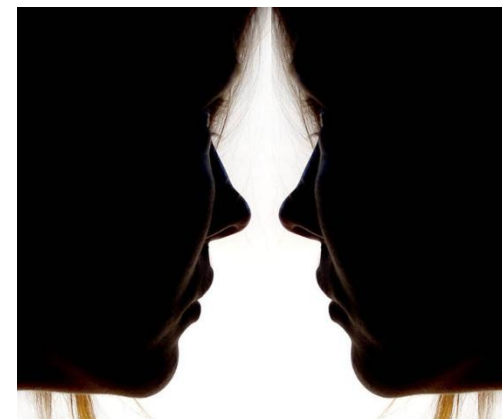
Для изображения энантиомеров на плоскости используют проекционные формулы Фишера.

Энантиомерия

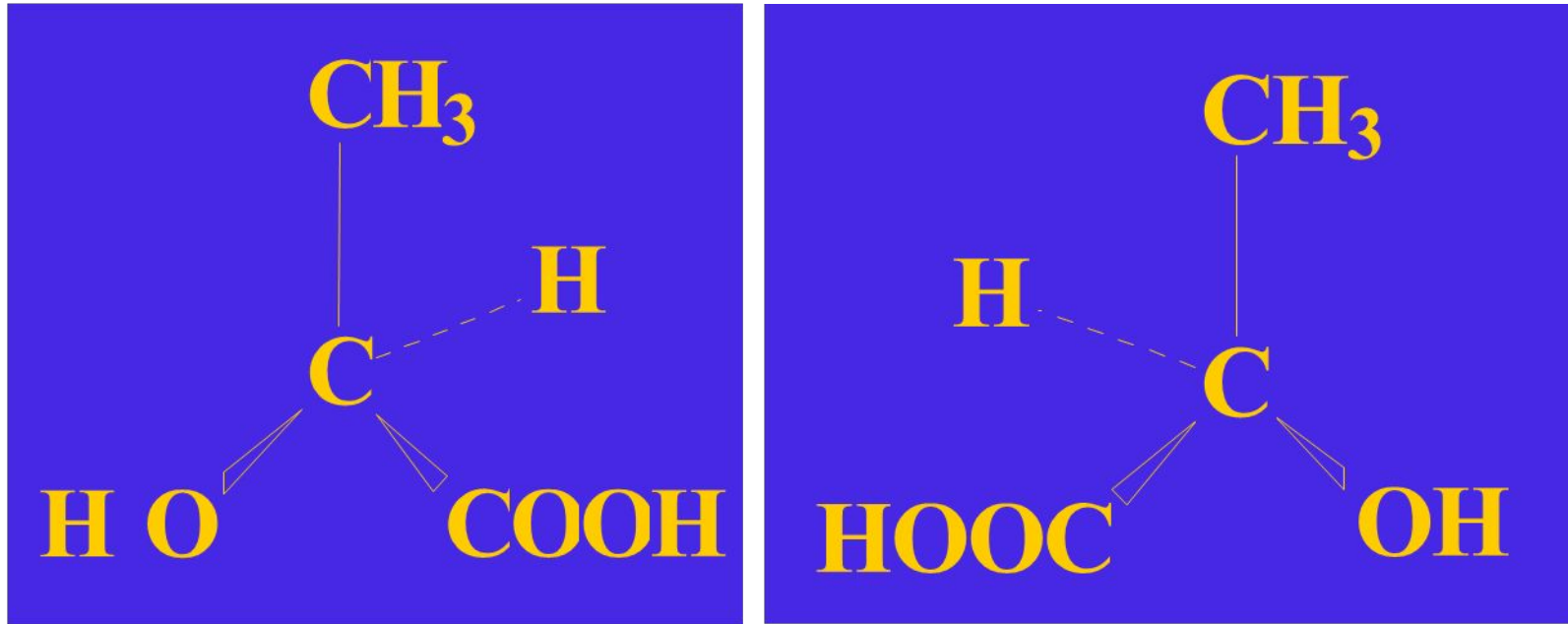
Проекция Фишера



энантиомеры



Энантиомерия



**α-гидроксипропионовая
кислота**

2-гидроксипропановая кислота

Энантиомерия

α -Гидроксипропионовая кислота

Энантиомерия

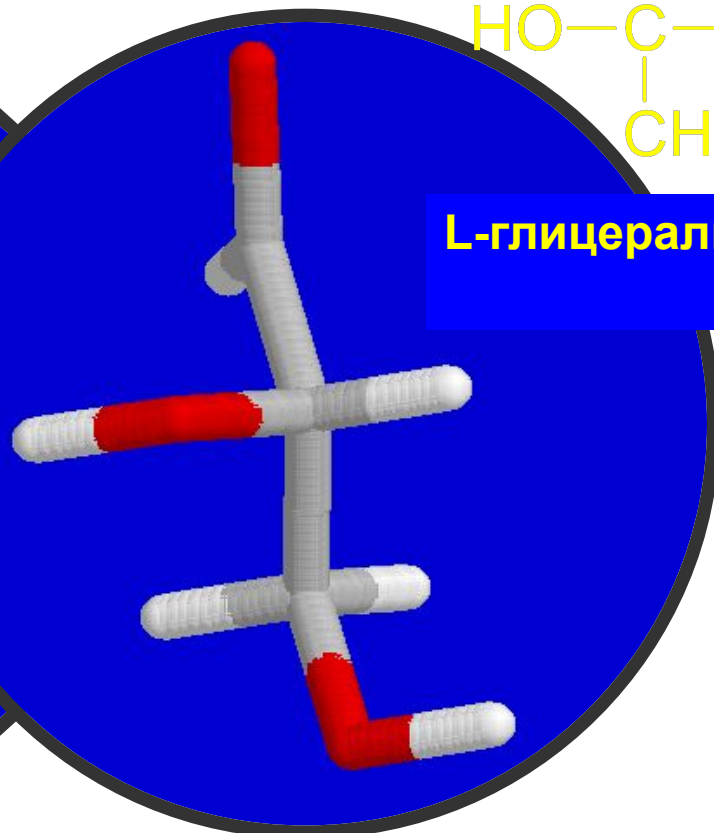
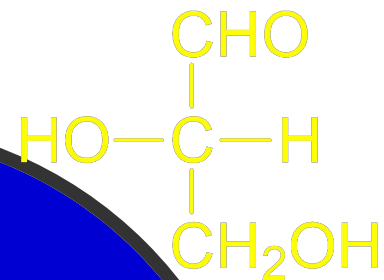
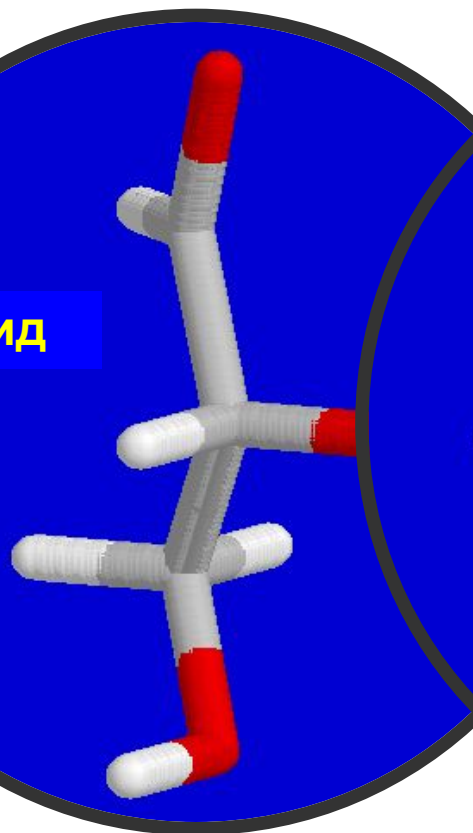
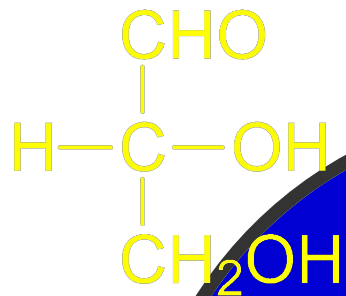
В зависимости от конфигурации хирального центра различают D- и L-конфигурации (формы).

В D-форме функциональная группа (-ОН) хирального центра располагается **справа** от углеродной цепи;

В L-форме – функциональная группа хирального центра (-ОН) располагается **слева** от углеродной цепи.

D- и L – это относительная конфигурация.

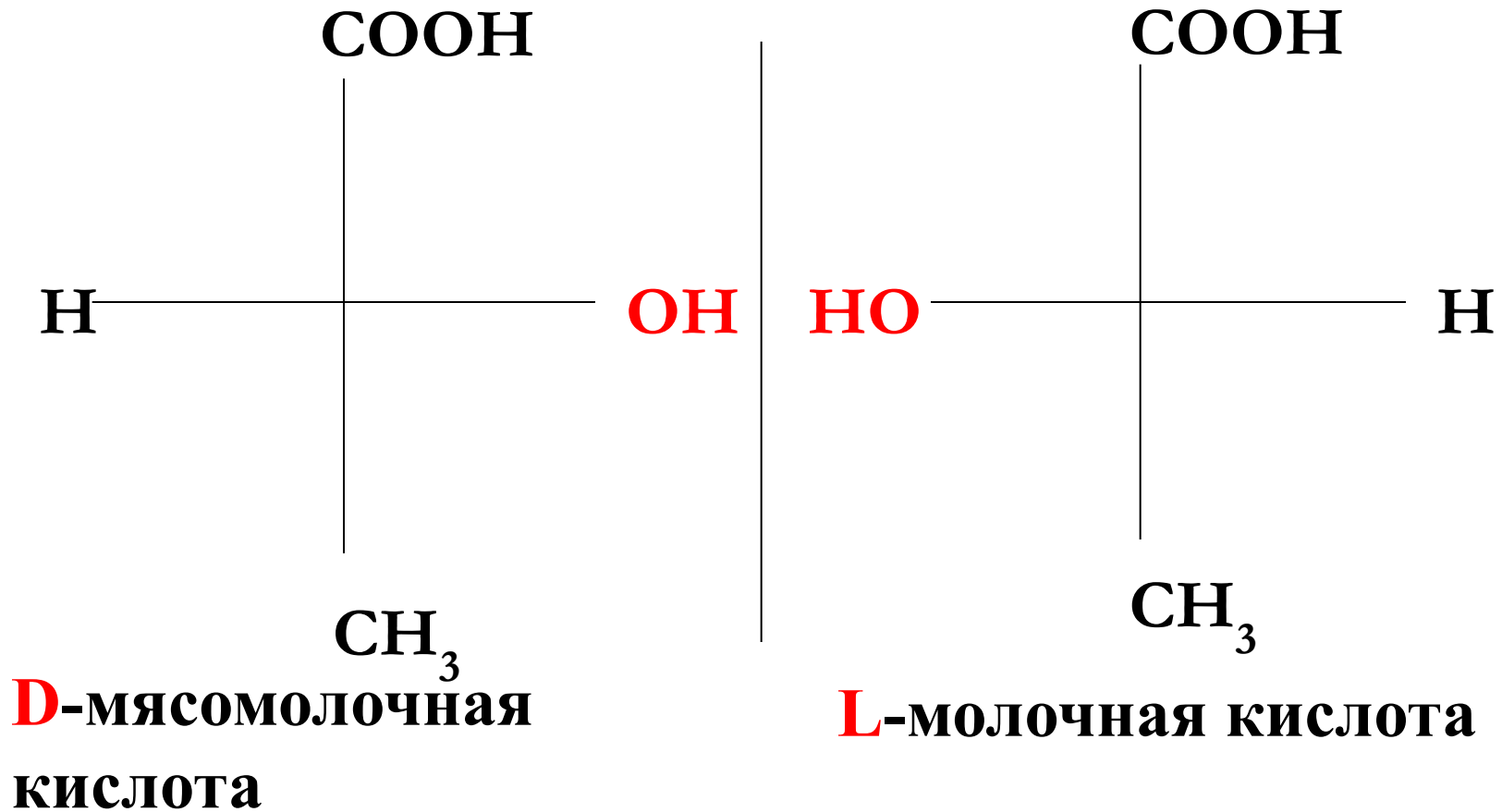
Конфигурационный стандарт - глицеральдегид



Сравнение конфигурации исследуемого соединения с глицериновым альдегидом производят путем серии химических превращений, не затрагивающих центр хиральности.

Энантиомерия

Энантиомеры 2-гидроксипропановой кислоты



Энантиомеры обладают оптической активностью. Они способны вращать плоскость поляризации света.

Оптическая активность энантиомеров исследуется с помощью прибора – поляриметра, в котором луч света, пройдя через специальную призму Николя колеблется только в одной плоскости, т.е. становится плоскополяризованным.

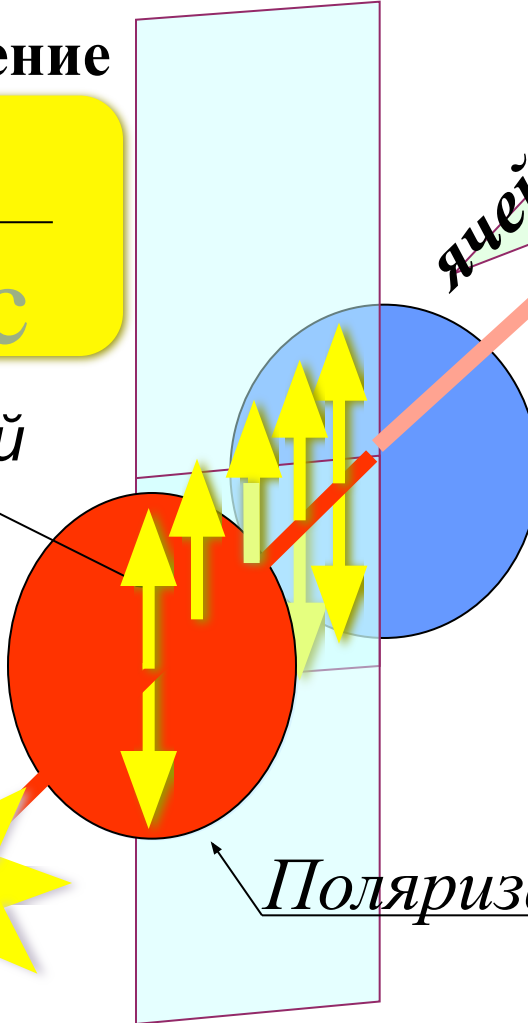
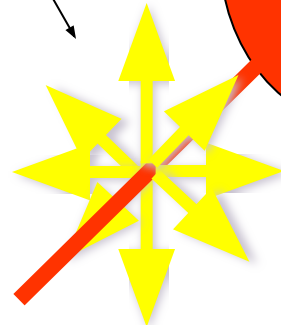
Энантиомерия

Угол вращения плоскости поляризованного света определяется с помощью поляриметра.

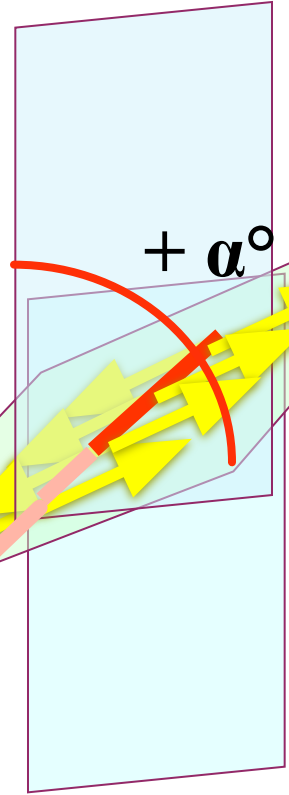
$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}}$ - удельное вращение

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25^{\circ}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

Поляризованный свет
Обычный свет



ячейка



Поляриметр

Поляризатор

Энантиомерия

Энантиомеры способны отклонять поляризованный луч либо влево, либо вправо, т.е. они **являются оптическими антиподами**.

У энантиомеров угол вращения плоскости поляризации света одинаковый, но направление вращения противоположное.

Один энантиомер – левовращающий, знак (-), а другой правовращающий, знак (+).

Знак вращения плоскости поляризации света не связан с принадлежностью к D- или L-ряду. Он определяется экспериментально.

Энантиомерия

**У 2-гидроксипропановой кислоты
D-изомер является левовращающим
(-):**

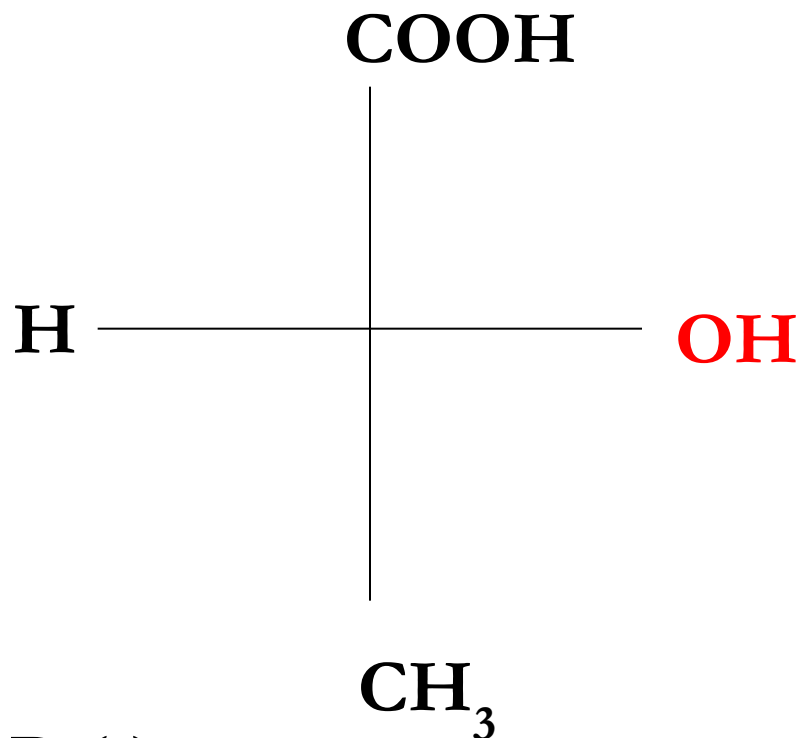
D (-); $\alpha = -2,6^\circ$

**L-изомер является правовращающим
(+):**

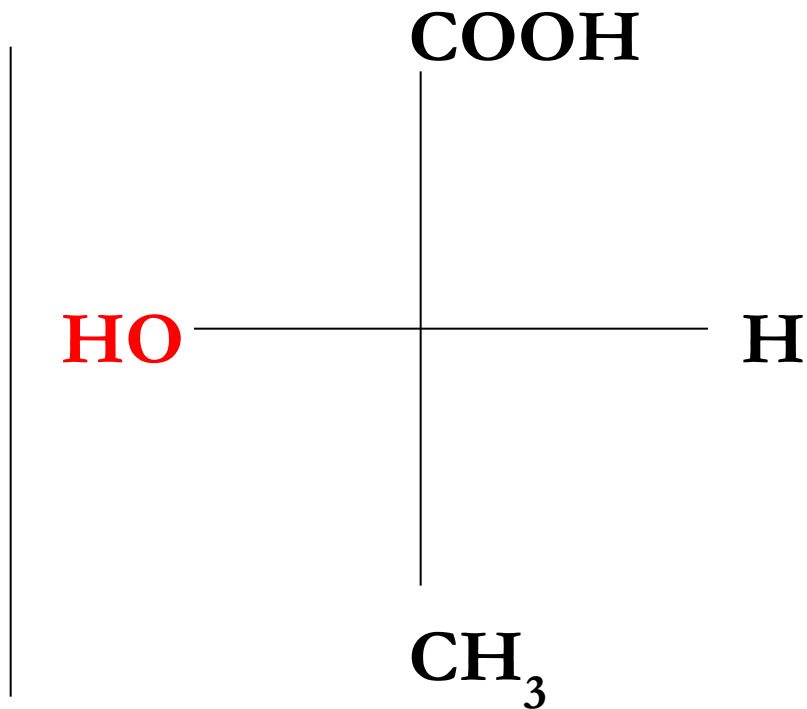
L (+); $\alpha = +2,6^\circ$

***Смесь энантиомеров называется
рацематом. Рацемат не обладает
оптической активностью.***

Энантиомеры 2-гидроксипропановой кислоты



**D (-) – мясомолочная
кислота**

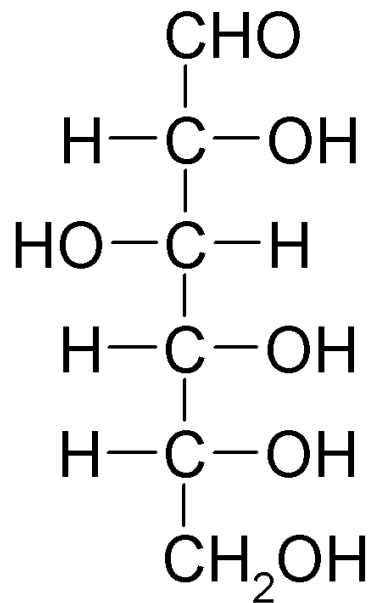


L(+) – молочная кислота

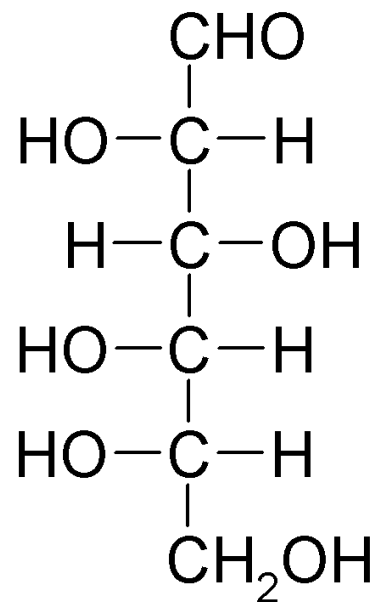
Энантиомеры обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами, но являются оптическими антиподами, т. е. имеют противоположную оптическую активность и имеют различную физиологическую активность.

Биологически активными являются D-энантимеры моносахаридов, L-энантиомеры аминокислот.

Энантиомерия моносахаридов



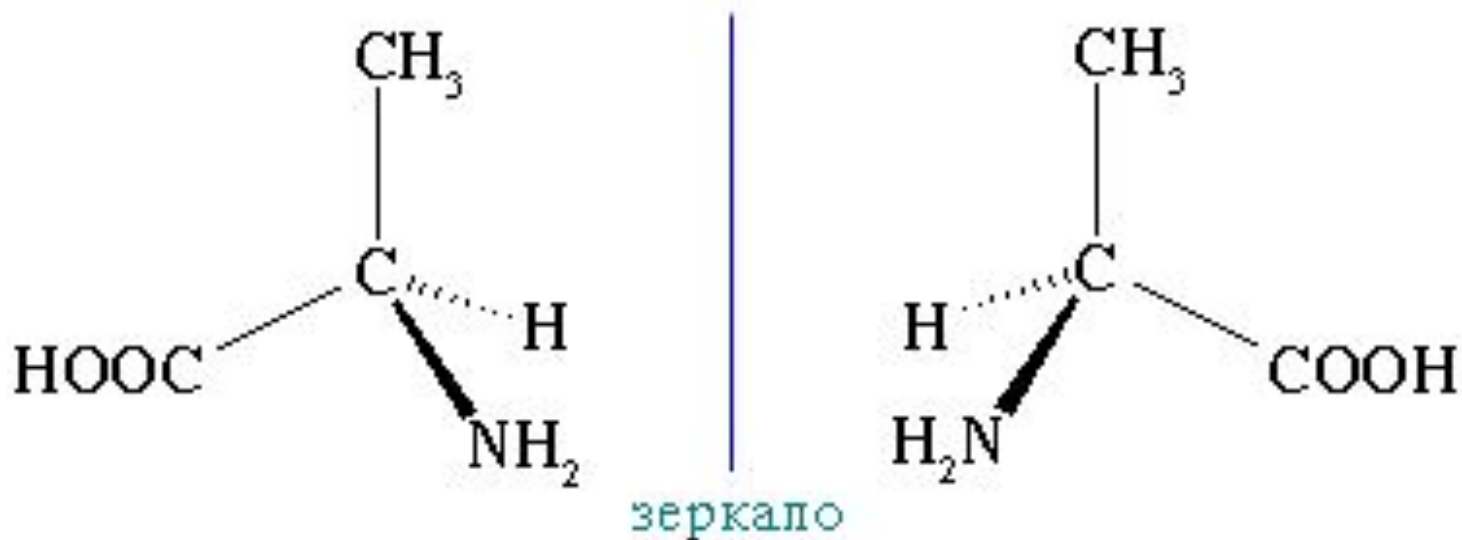
D-глюкоза



L-глюкоза

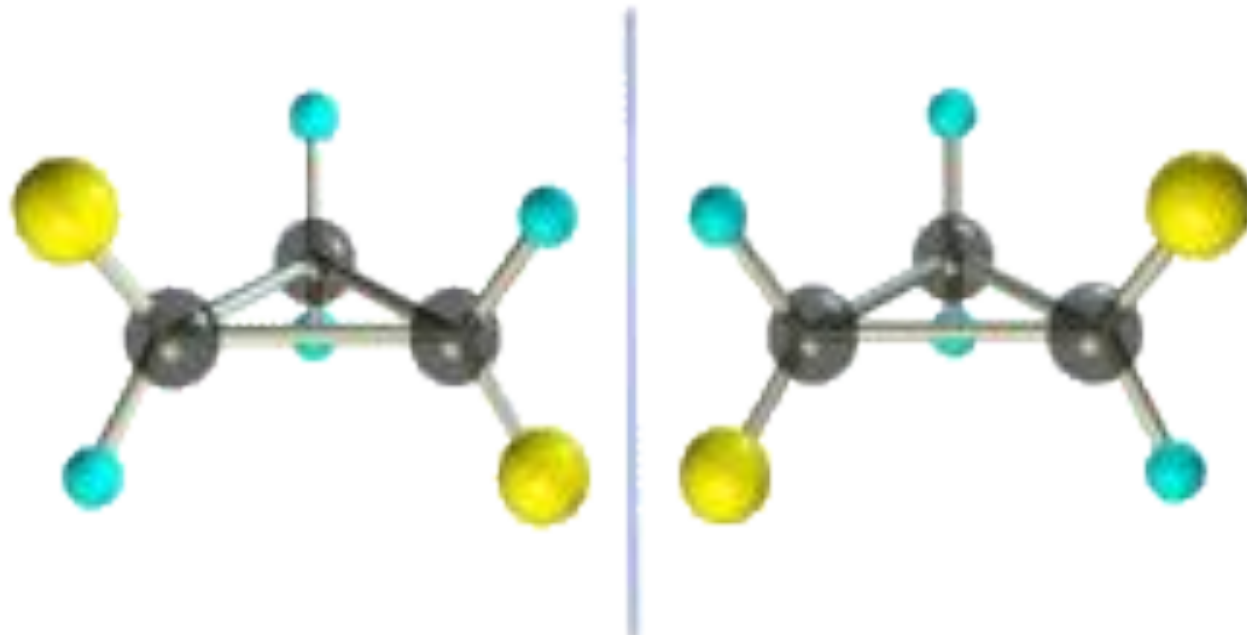
Энантиомерия аминокислот

Оптические изомеры аланина

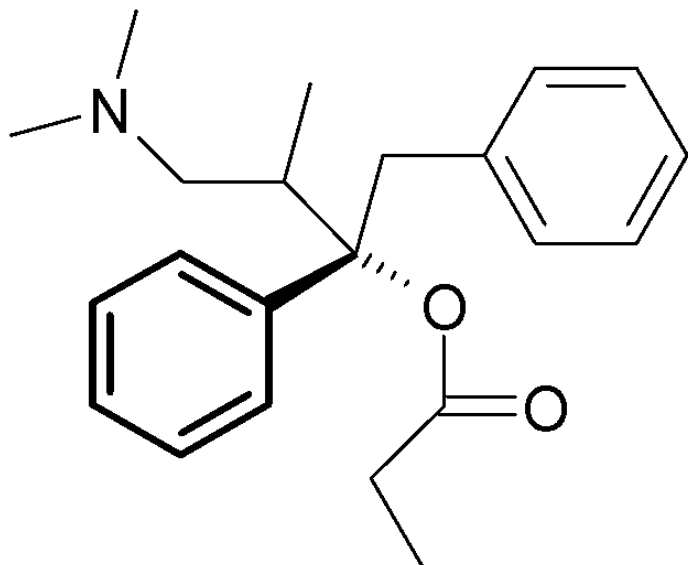


Оптическая изомерия природных α-аминокислот играет важную роль в процессах биосинтеза белка.

Оптическая изомерия *транс*-1,2-дизамещенного циклопропана

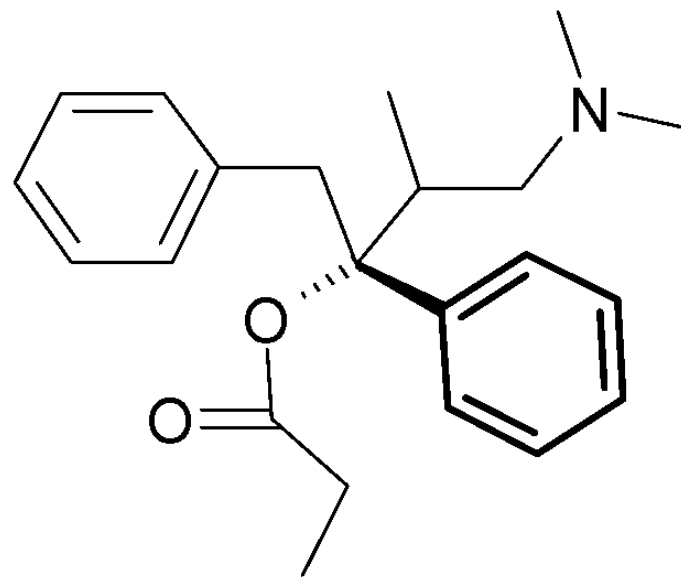


Энантиомерия



Davron

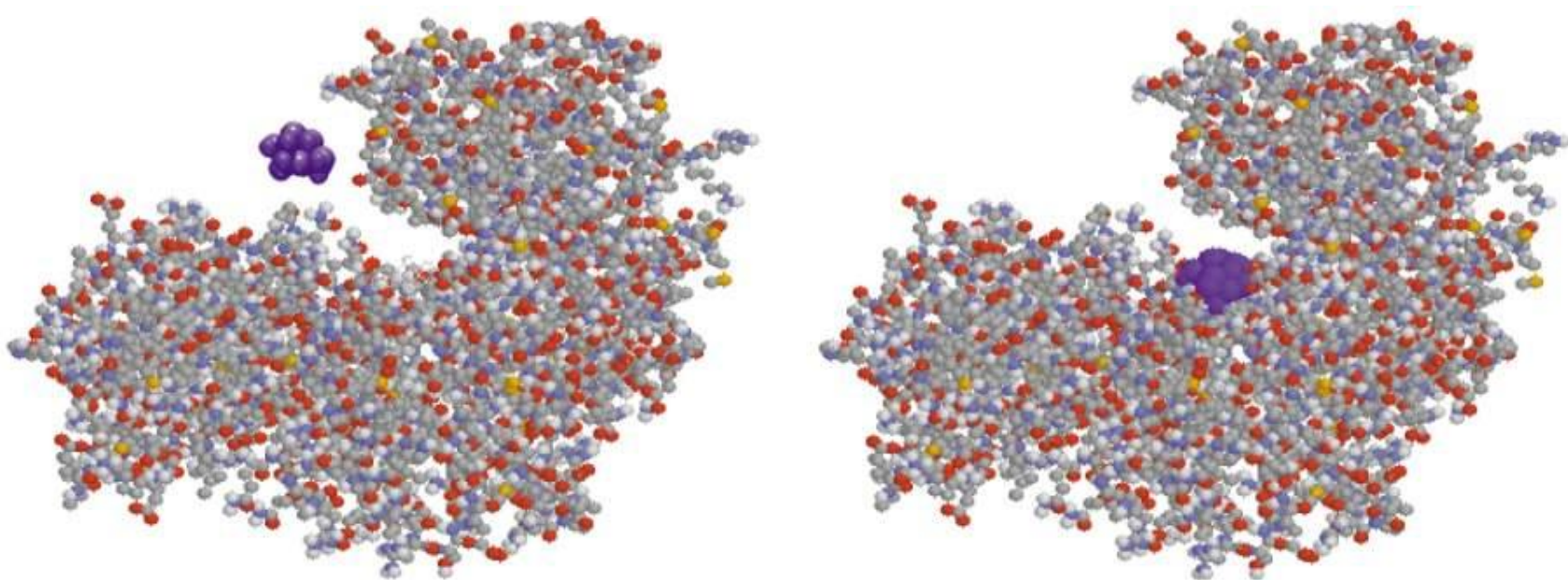
Болеутоляющее средство
средство



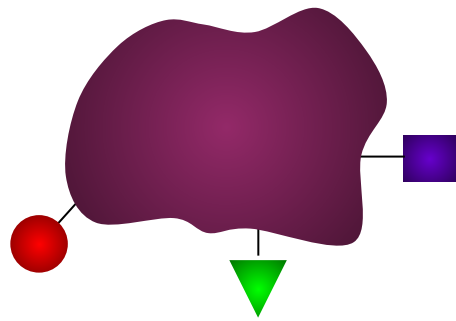
Norvad

Противокашлевое

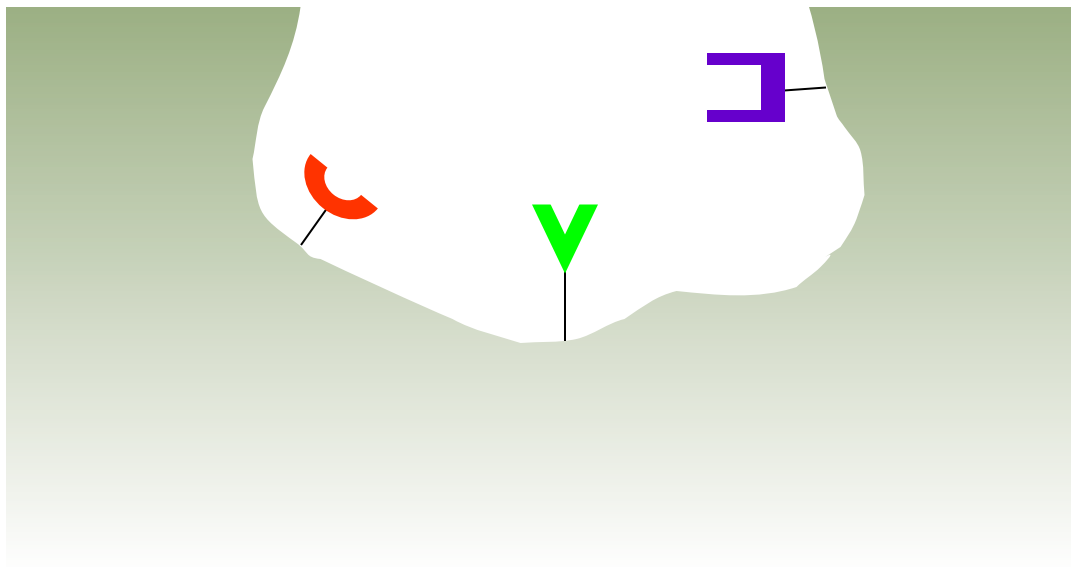
Биологическое значение энантиомерии



Биологическое значение энантиомерии

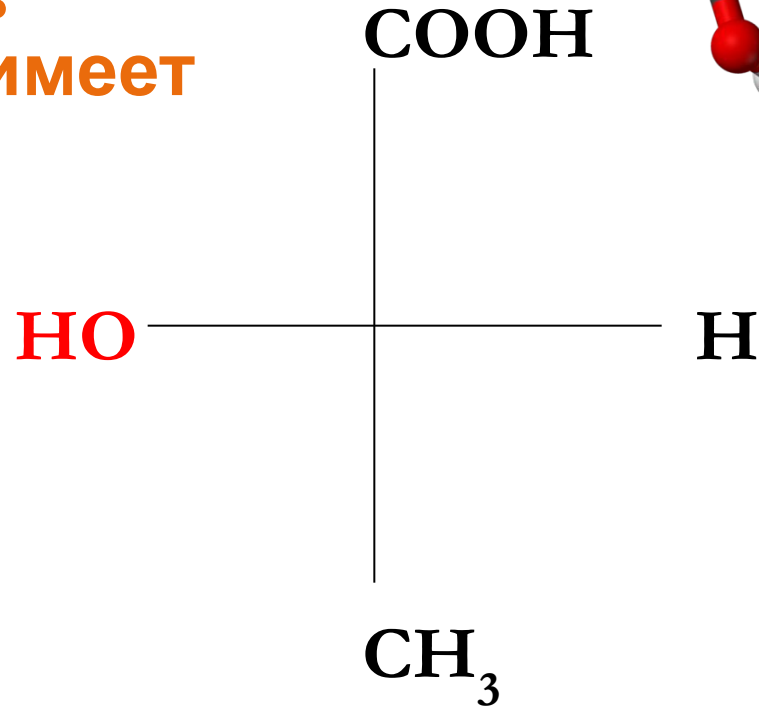
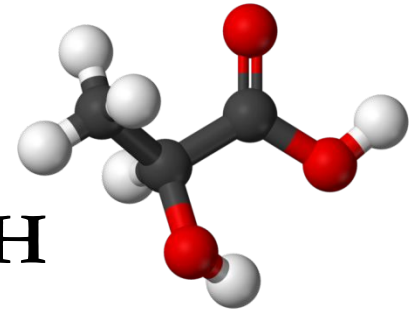


Субстрат адсорбируется на активных центрах фермента.



Биологическое значения энантиомерии

Молочная кислота в организме человека имеет конфигурацию L (+).



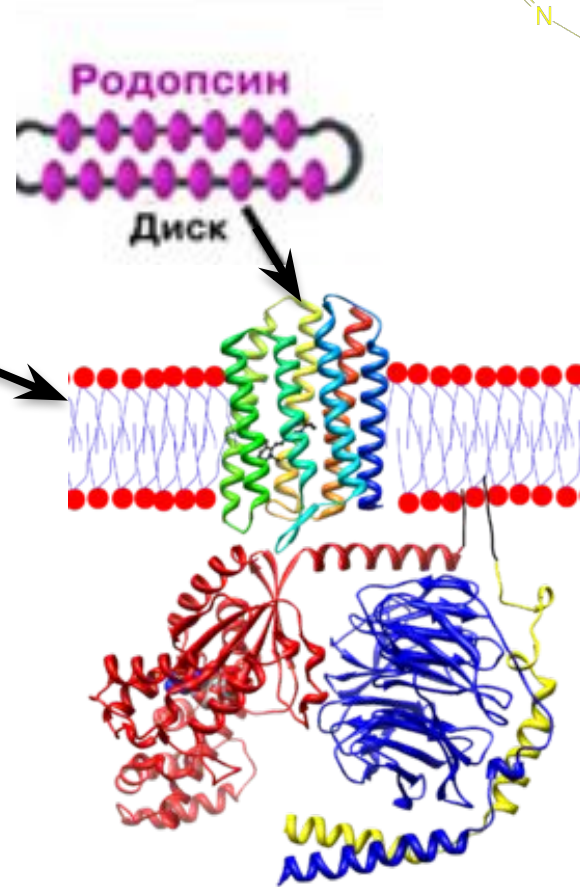
L(+) – молочная кислота



Биологическое значения энантиомерии

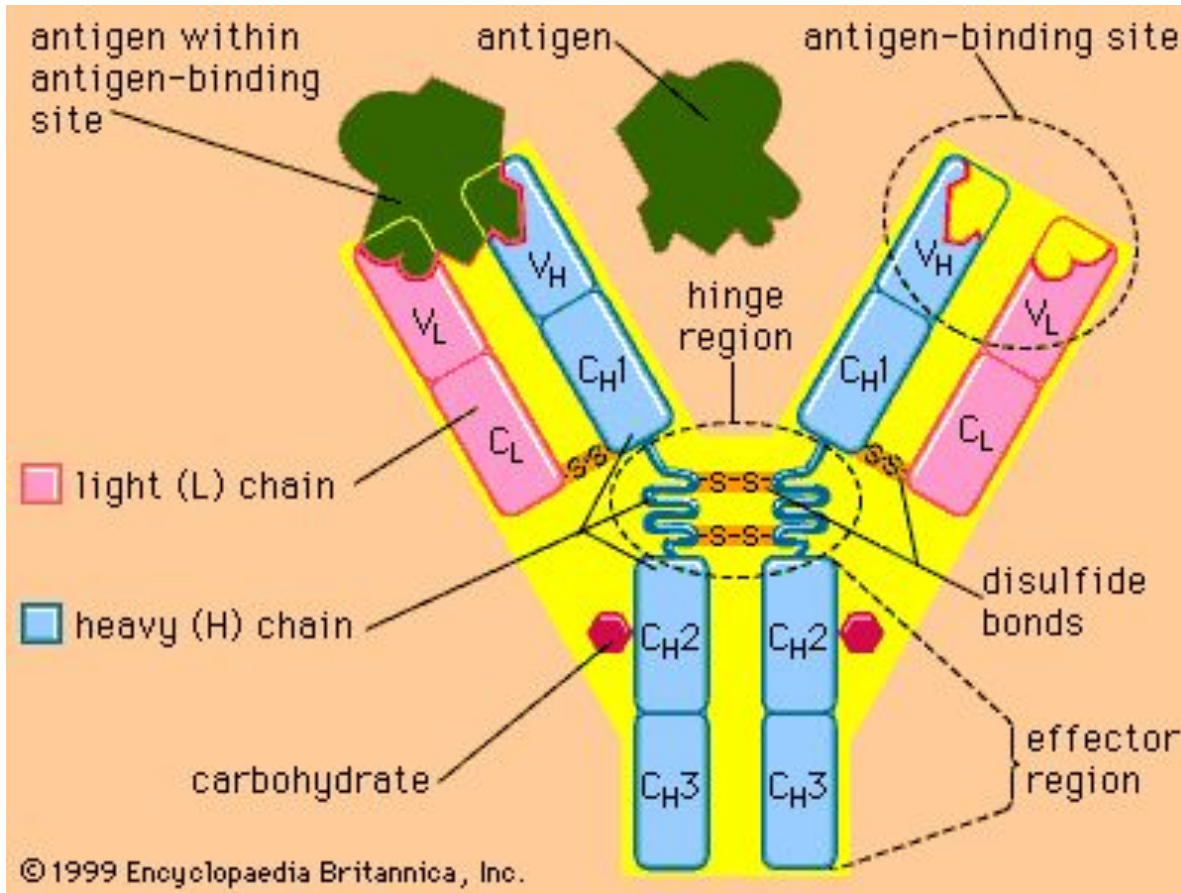
Цис-ретиналь и белок опсин являются оптическими

антиподами
В этом случае
они
взаимодейству
ют и образуют
комплекс
родопсин,
который
участвует в
процессе
зрения.



Родопсин в клеточной мембране

Биологическое значения энантиомерии



Антиген и антитело являются оптическими антиподами и подходят друг к другу как ключ к замку.

Иммуноглобулин G

σ - Диастереомерия



**σ -Диастереомерия
возникает в
молекулах с 2 и
более центрами
хиральности.**



σ - Диастереомеры – оптические изомеры, не являющиеся зеркальным отображением друг друга.



σ - Диастереомерия

**Число стереоизомеров (Z)
рассчитывают по формуле Фишера:**

$$Z = 2^n ,$$

где n-число центров хиральности.

D-, L-определяющим является гидроксил при нижнем асимметрическом атоме углерода (кроме оксикислот и аминокислот).

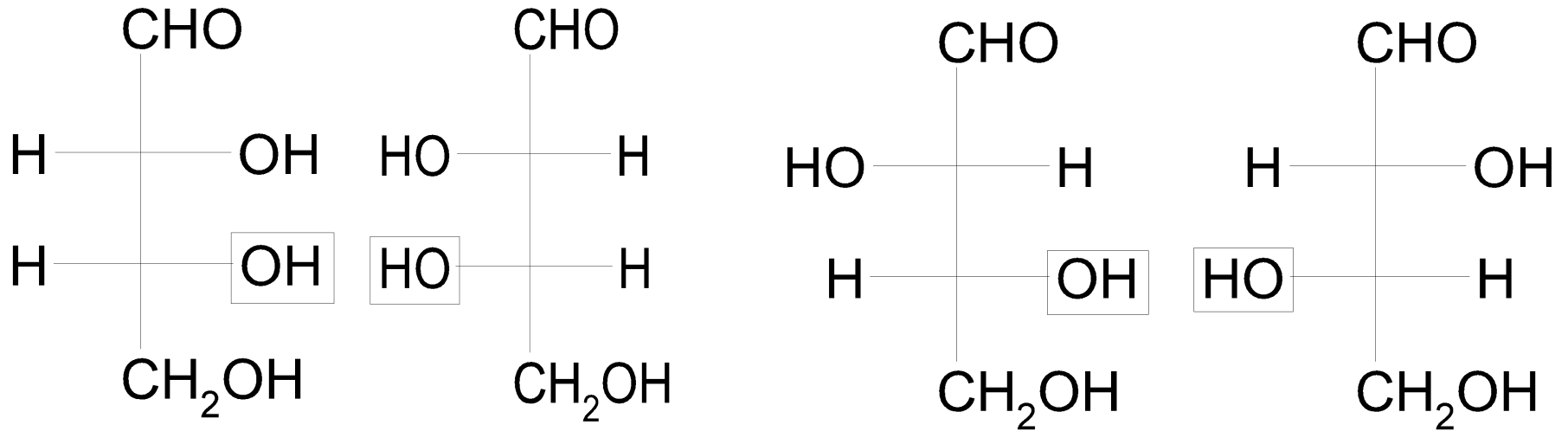
Если заместители находятся по одну сторону углеродной цепи, то такой изомер называется эритро-формой, по разные – трео-формой.

Пример: 2,3,4 – тригидроксибутаналь



**$n=2$; $Z = 2^2 = 4$ стереоизомера,
две пары энантиомеров.**

σ - Диастереомерия



D-эритроза

L-эритроза

D-треоза

L-треоза

I

II

III

IV

Энантиомеры: I и II; III и IV.

σ-Диастереомеры: I и III; I и IV; II и III; II и IV.

σ - Диастереомерия

σ– Диастереомеры имеют разные физические и химические свойства, и физиологическое действие.

π-Диастереомеры (цис- и транс-)

- это стереоизомеры, отличающиеся друг от друга различным пространственным расположением одинаковых заместителей относительно плоскости π-связи.

Геометрическая изомерия



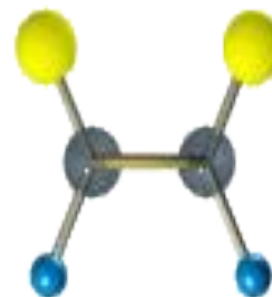
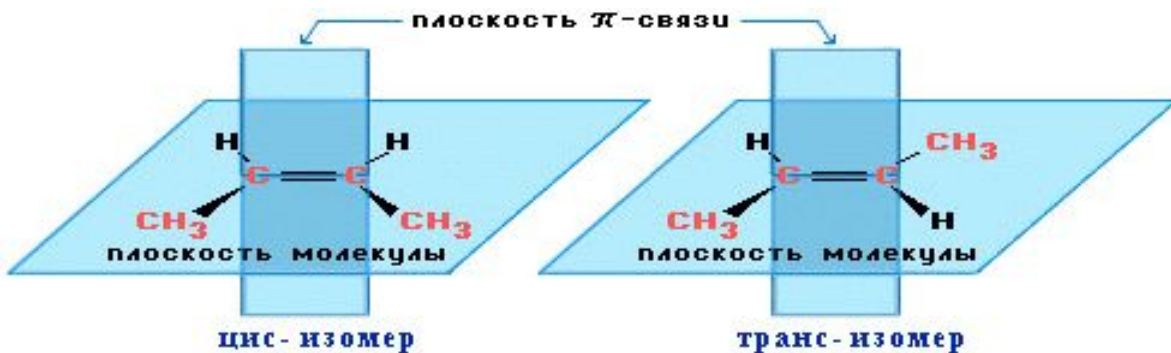
Cis



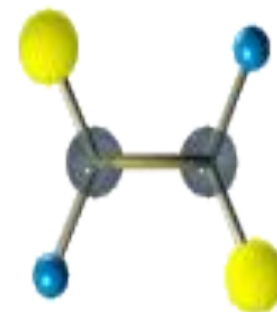
Trans

π - Диастереомерия

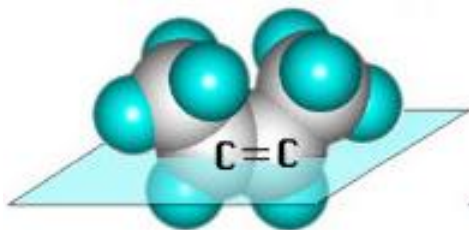
В цис-изомерах заместители находятся по одну сторону от плоскости π-связи, в транс-изомерах – по разные:



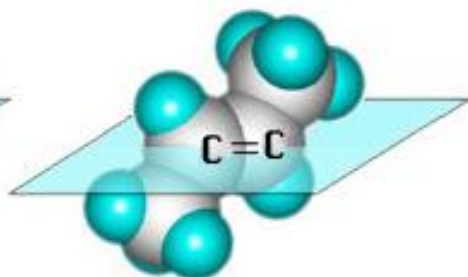
цис-



транс-

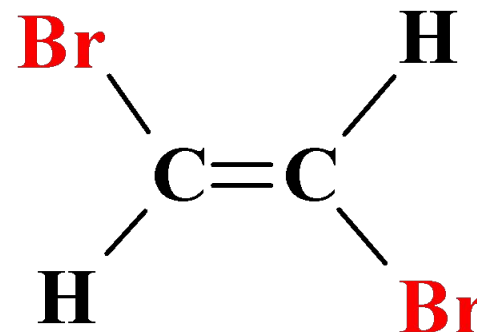
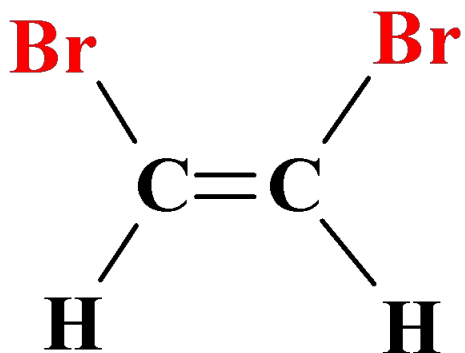


цис-изомер



транс-изомер

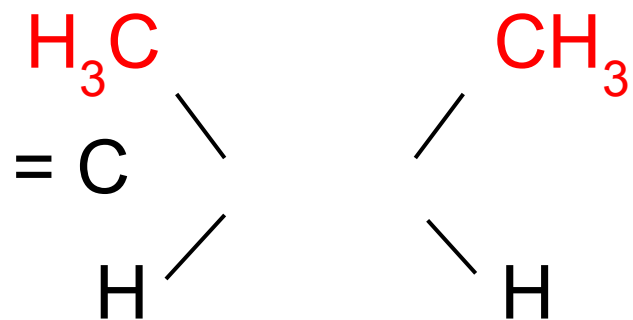
π - Диастереомерия



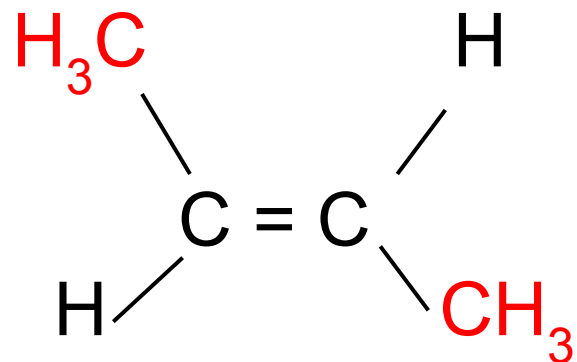
***Cis*-1,2-дибромэтен**

***Trans*-1,2-дибромэтен**

π - Диастереомерия

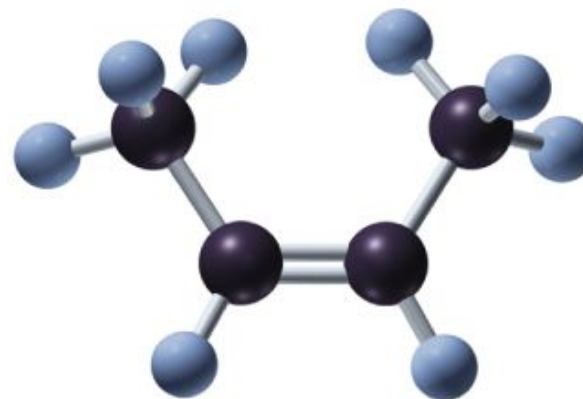


***Cis*-бутен-2**

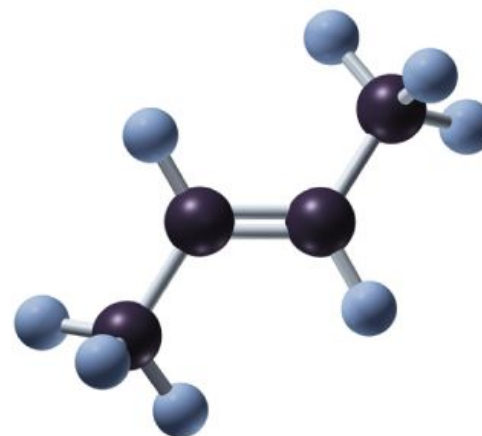


***Trans*-бутен-2**

C

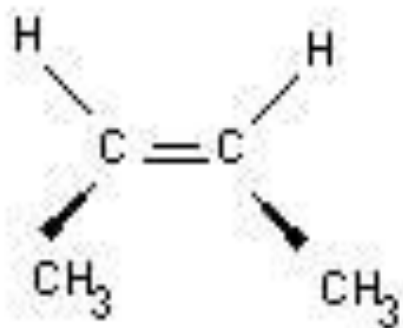
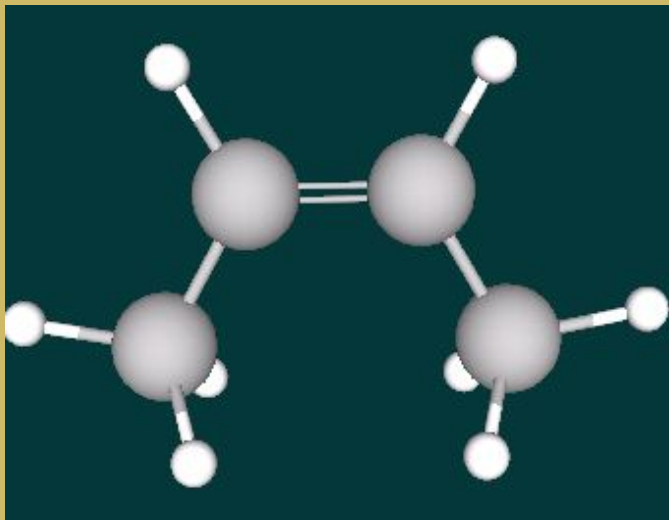


cis-

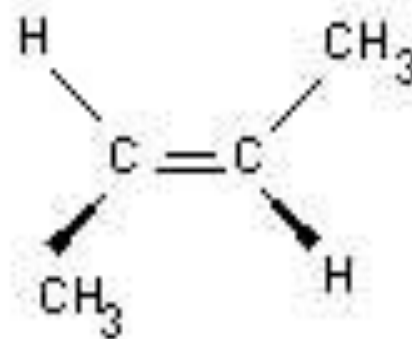
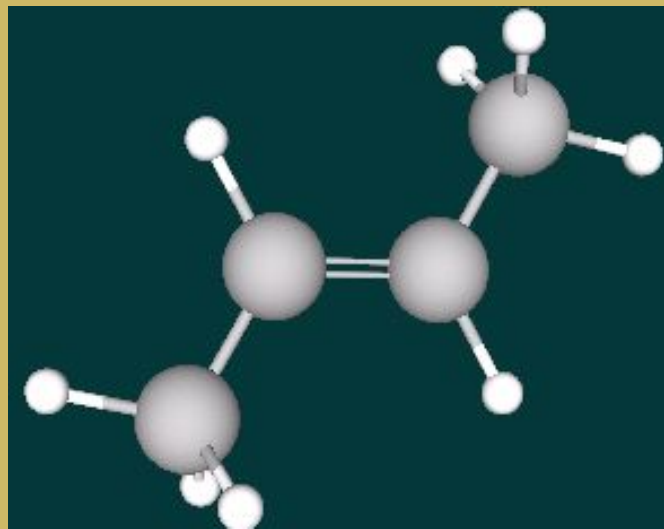


trans-

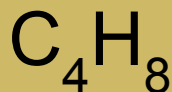
π - Диастереомерия



Более активен

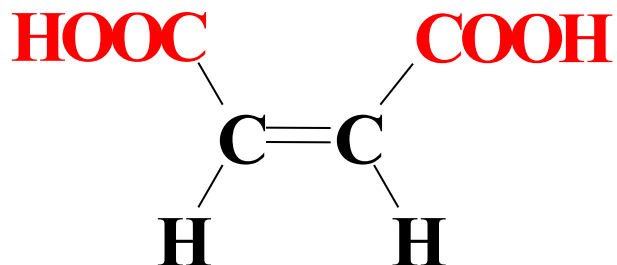
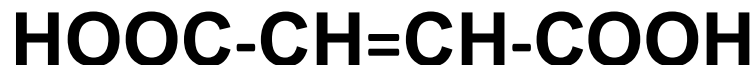
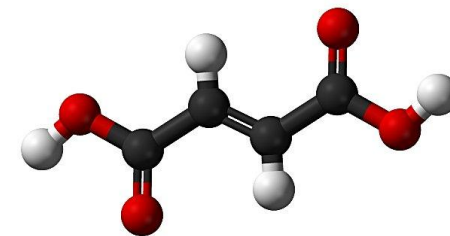


Менее активен



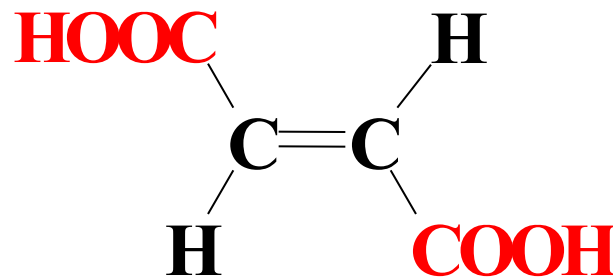
π - Диастереомерия

Пример: бутендиовая кислота



малеиновая кислота

**(*цис*-бутендиовая
кислота)**



фумаровая кислота

**(*транс*-бутендиовая
кислота)**

π - Диастереомерия

π-Диастереомеры отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам, а также по физиологическому действию.

Более устойчивыми являются транс-π-диастереомеры.

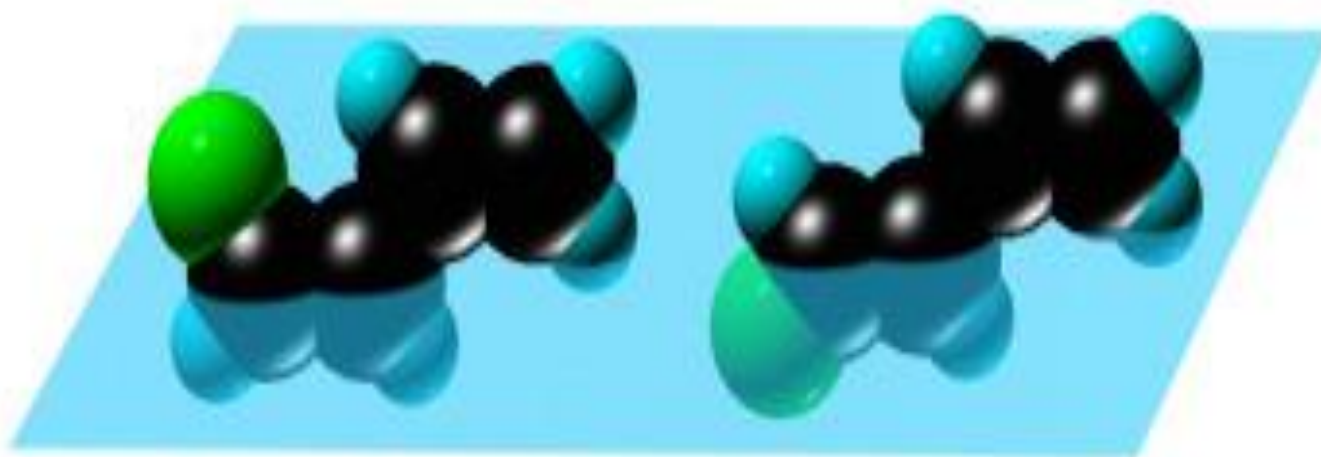
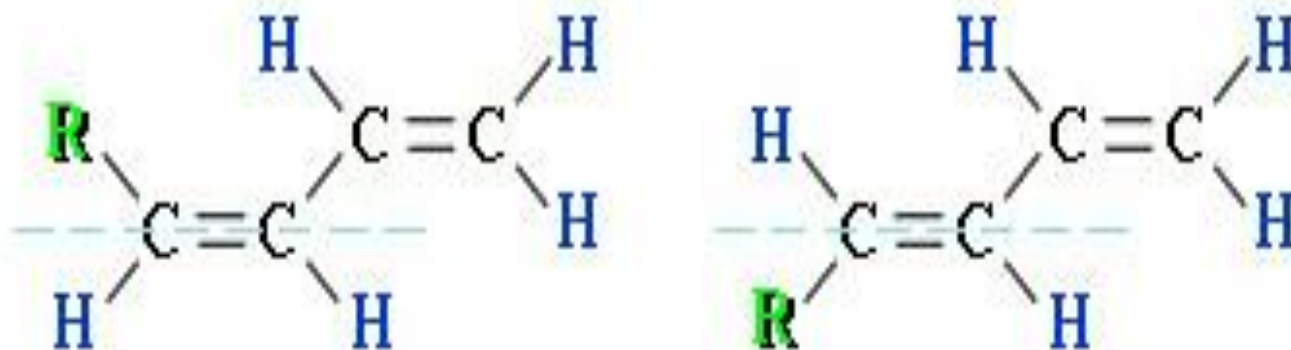
π - Диастереомерия

Фумаровая кислота содержится как в растительных, так и животных организмах, где она образуется как промежуточный продукт обмена углеводов в анаэробных условиях.

Малеиновая кислота токсична, в природе не встречается, получается синтетическим путём.

π -Диастереомерия диенов

Пространственные изомеры диенов

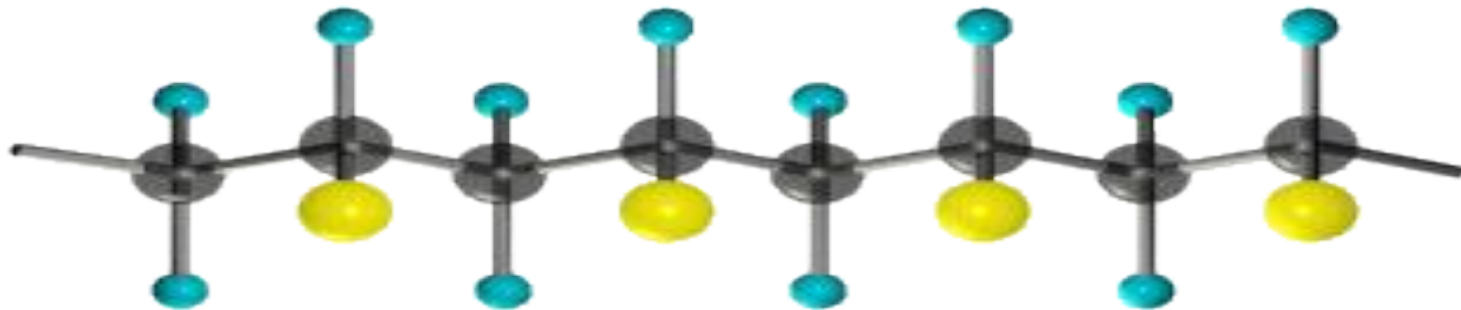
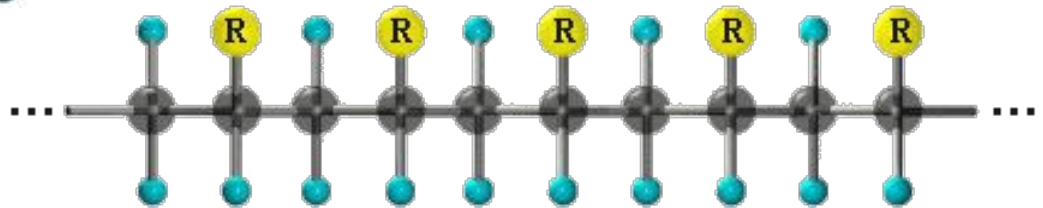
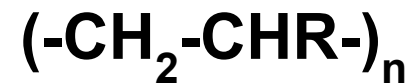
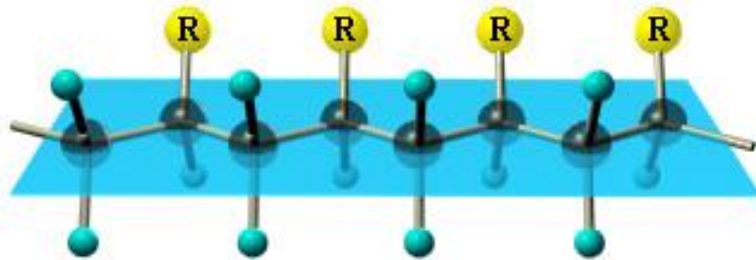


цис-изомер

транс-изомер

π -Диастереомерия полимеров

Пространственное строение макромолекул

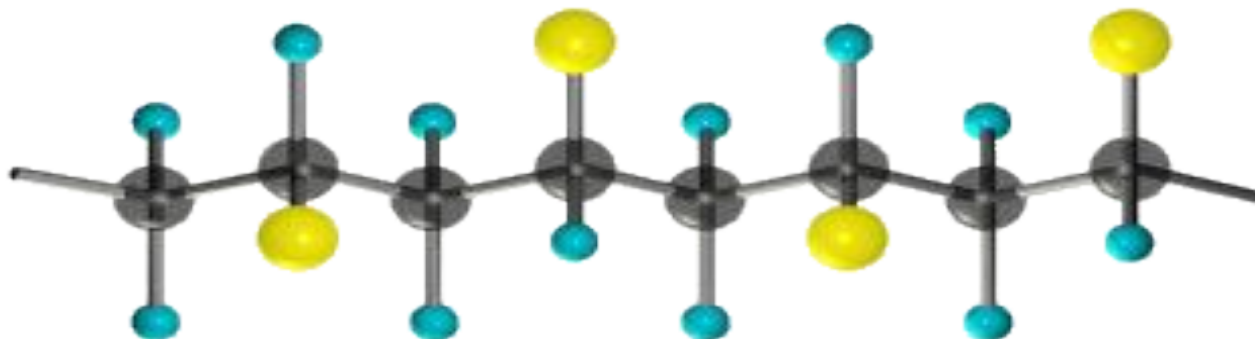
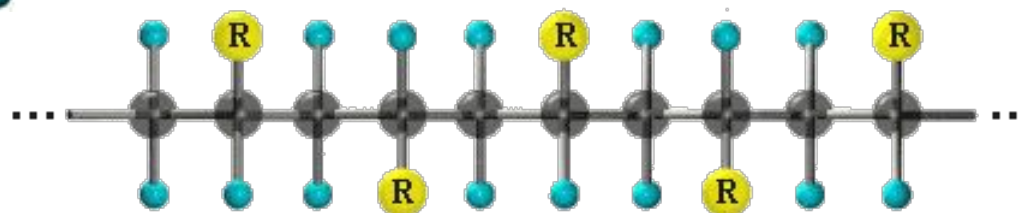
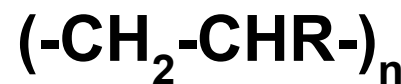
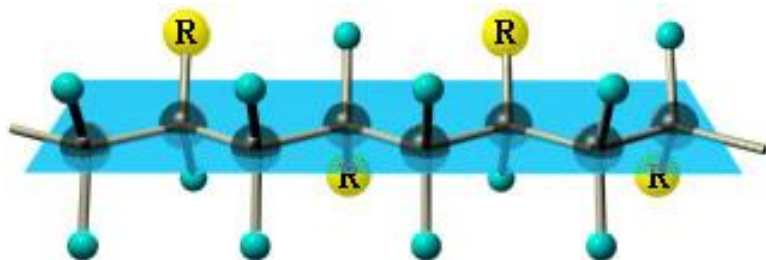


Заместители R расположены по одну сторону от плоскости главной цепи (изотактическое расположение).

π-Диастереомерия полимеров

Заместители R находятся по разные стороны от главной цепи (синдиотактическое расположение):

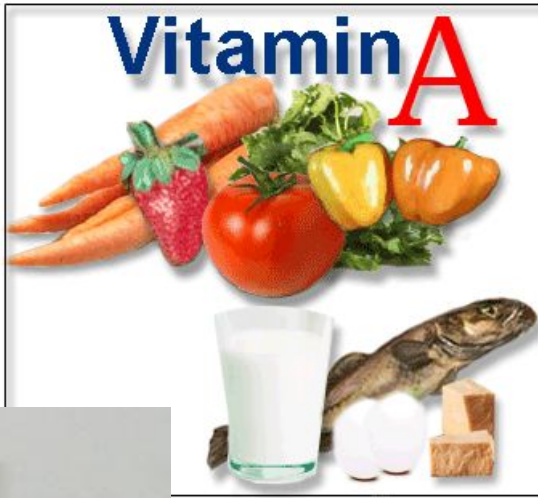
Пространственное строение макромолекул



Биологическое значение π-диастереомерии

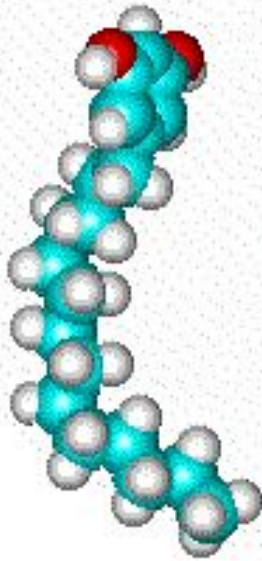
Ретинол (витамин А)

имеет транс-
конфигурацию

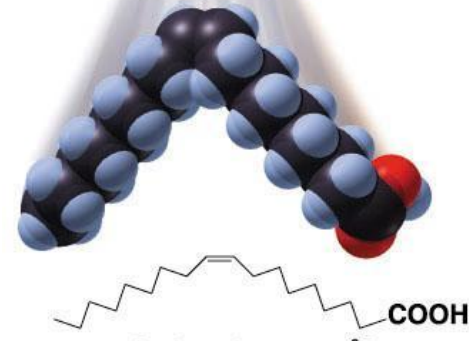


В организме человека он изомеризуется и приобретает цис-конфигурацию, которая принимает участие в процессе зрения.

Биологическое значение π-диастереомерии



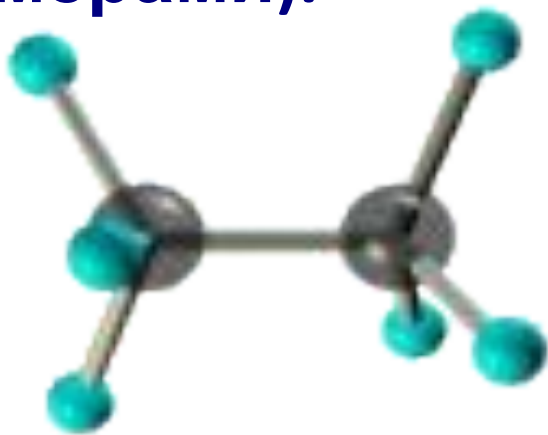
Высшие ненасыщенные жирные кислоты в составе липидов имеют цис-конфигурацию.



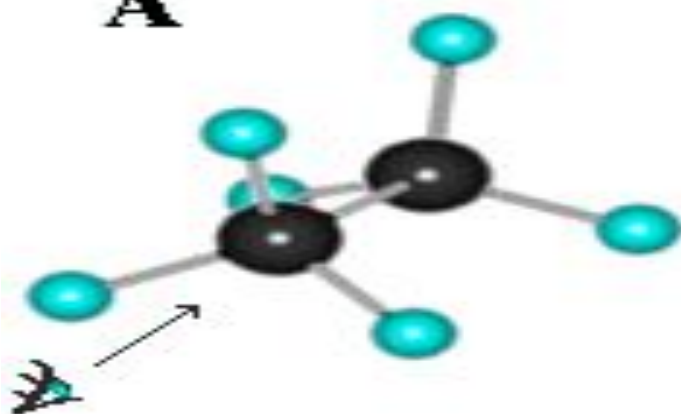
Это обуславливает их укороченный и согнутый вид, что имеет значение для поддержания структуры клеточной мембраны.

Конформационная изомерия

Различные пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения вокруг σ -связей С–С, называют конформациями или *поворотными изомерами* (конформерами).



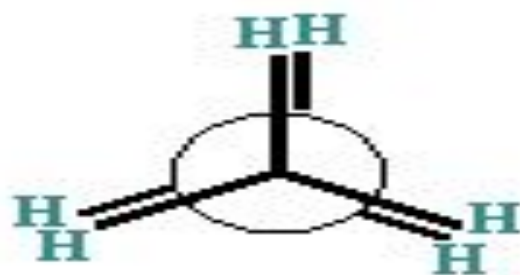
*Пример: поворотные
изомеры
этана H₃C–CH₃:*

А

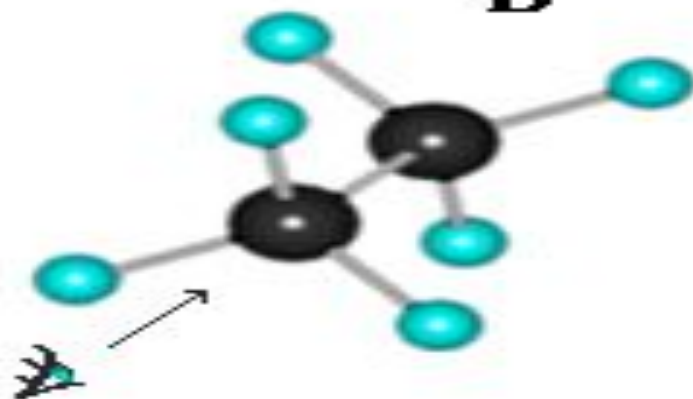
**Заслоненная
конформация**



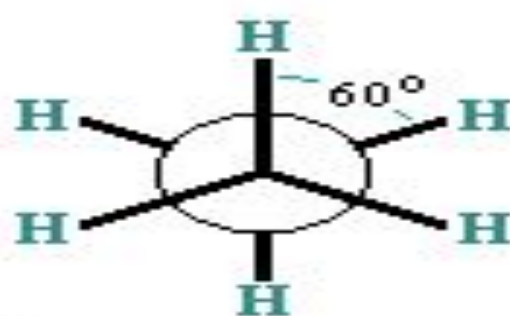
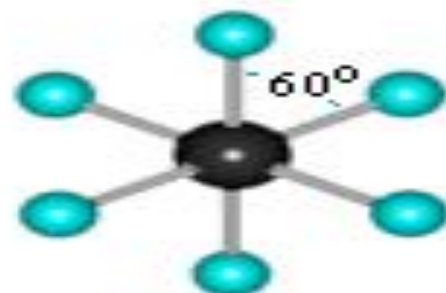
Вид вдоль связи С-С



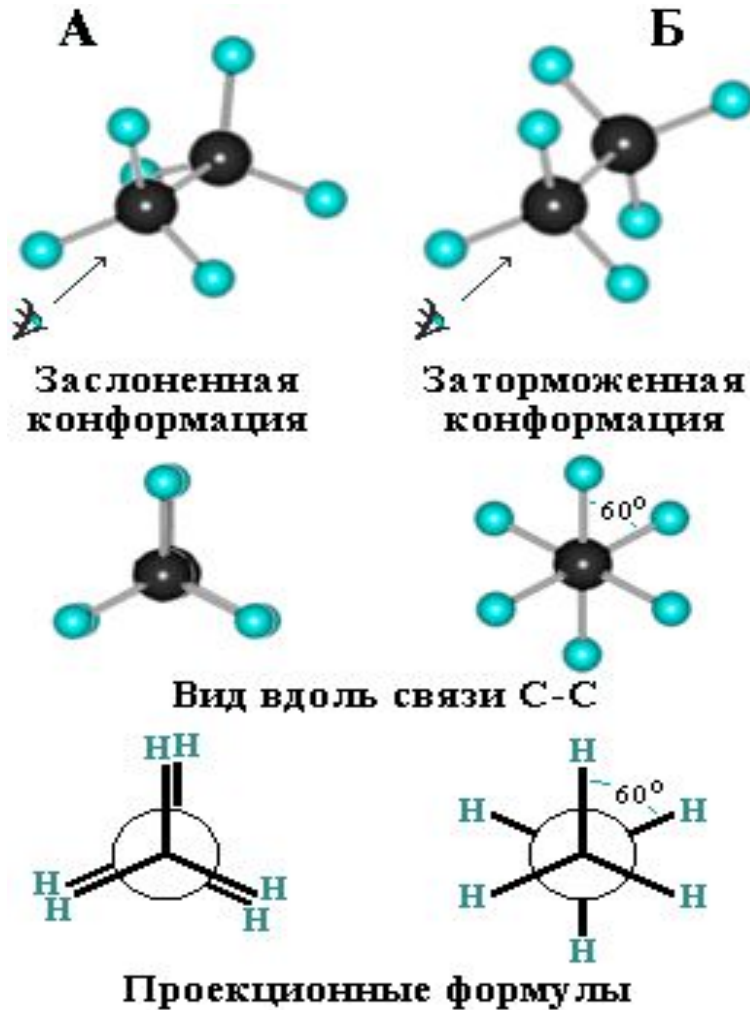
Проекционные формулы

Б

**Заторможенная
конформация**



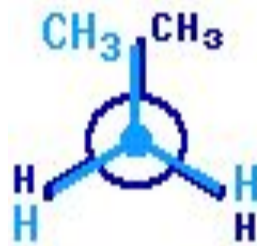
Конформации бутана



ВРАЩЕНИЕ ПО σ -СВЯЗЯМ В МОЛЕКУЛЕ БУТАНА



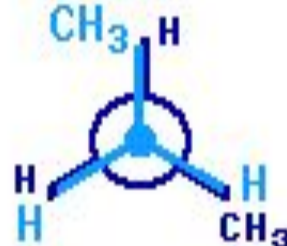
Поворотная изомерия *n*-бутана



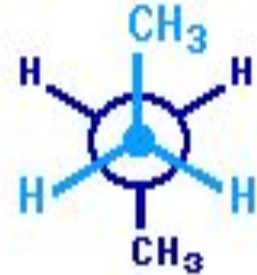
I



II

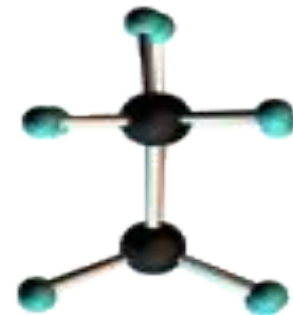
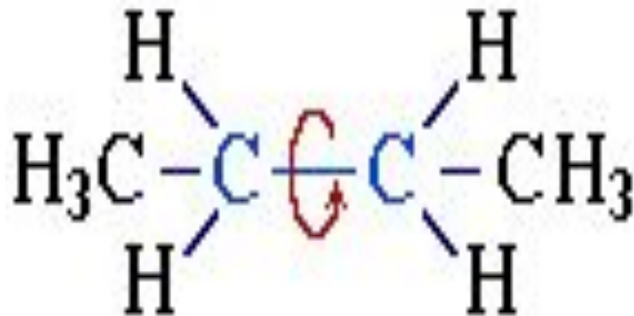


III

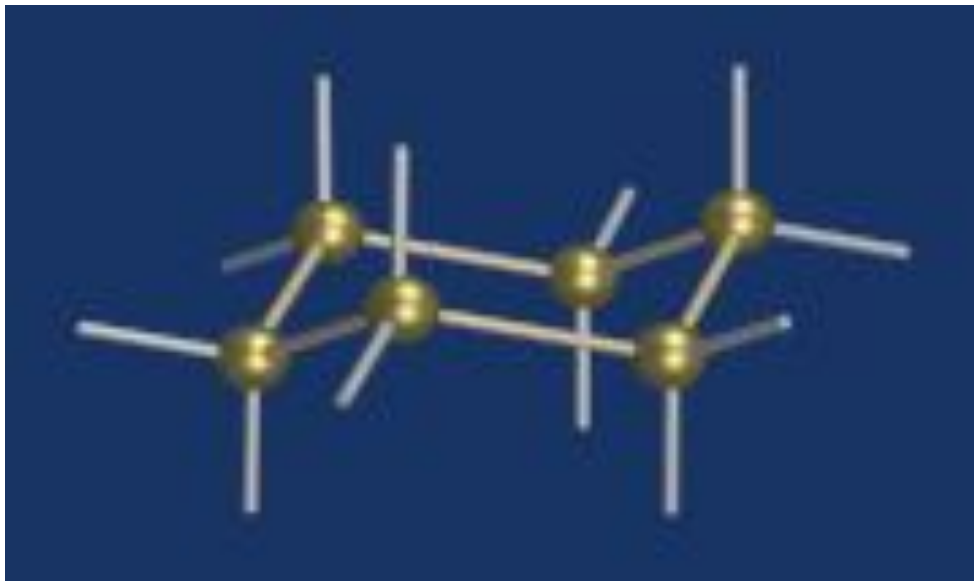


IV

Конформации *n*-бутана

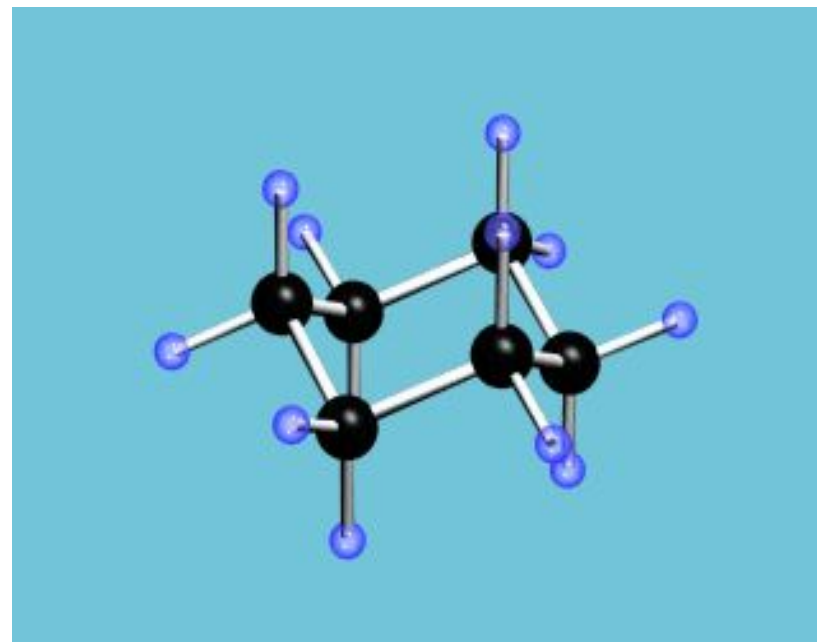


Конформации циклогексана



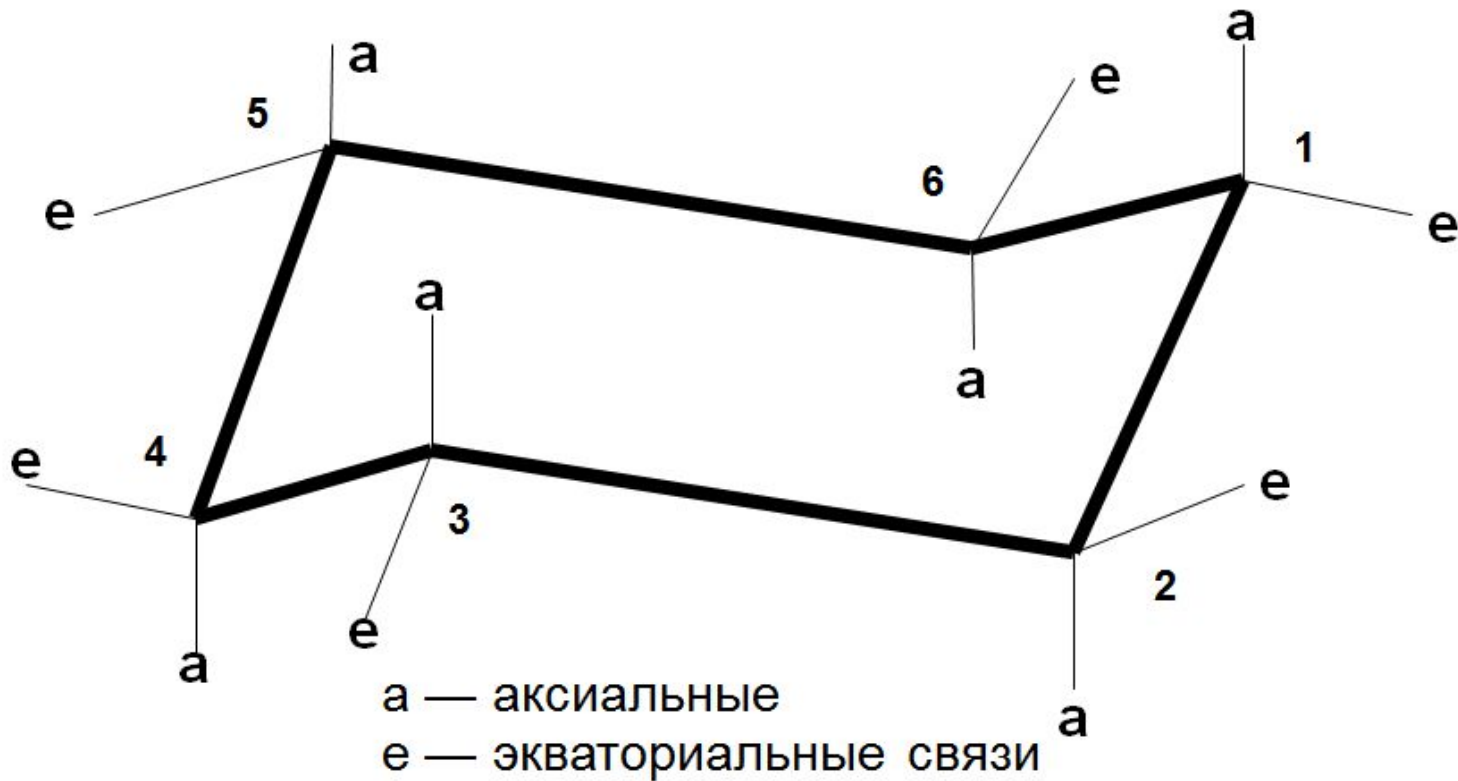
кресло

ванна



Для циклогексана и его производных возможна конформационная изомерия. Наиболее термодинамически устойчивой является конформация

«

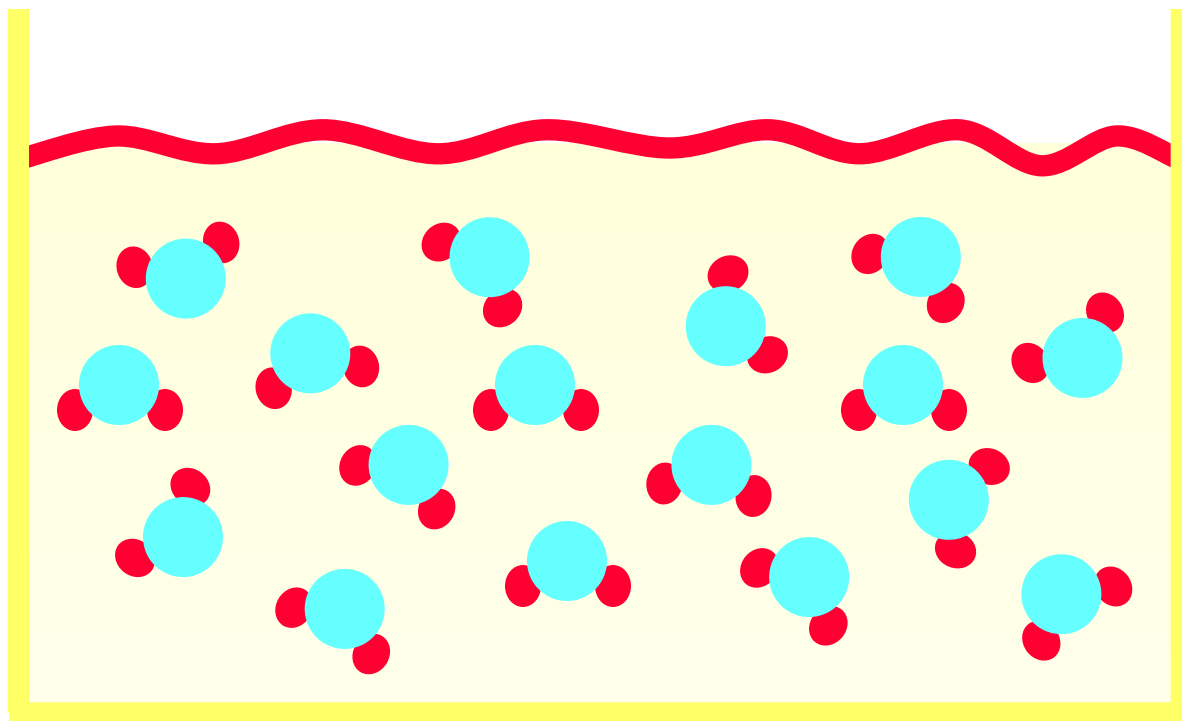


Кислотность органических соединений

Кисотно-основные свойства органических веществ рассматривают, основываясь на положениях протонной теории кислот и оснований (Бренстед-Лоури, 1913 г.).

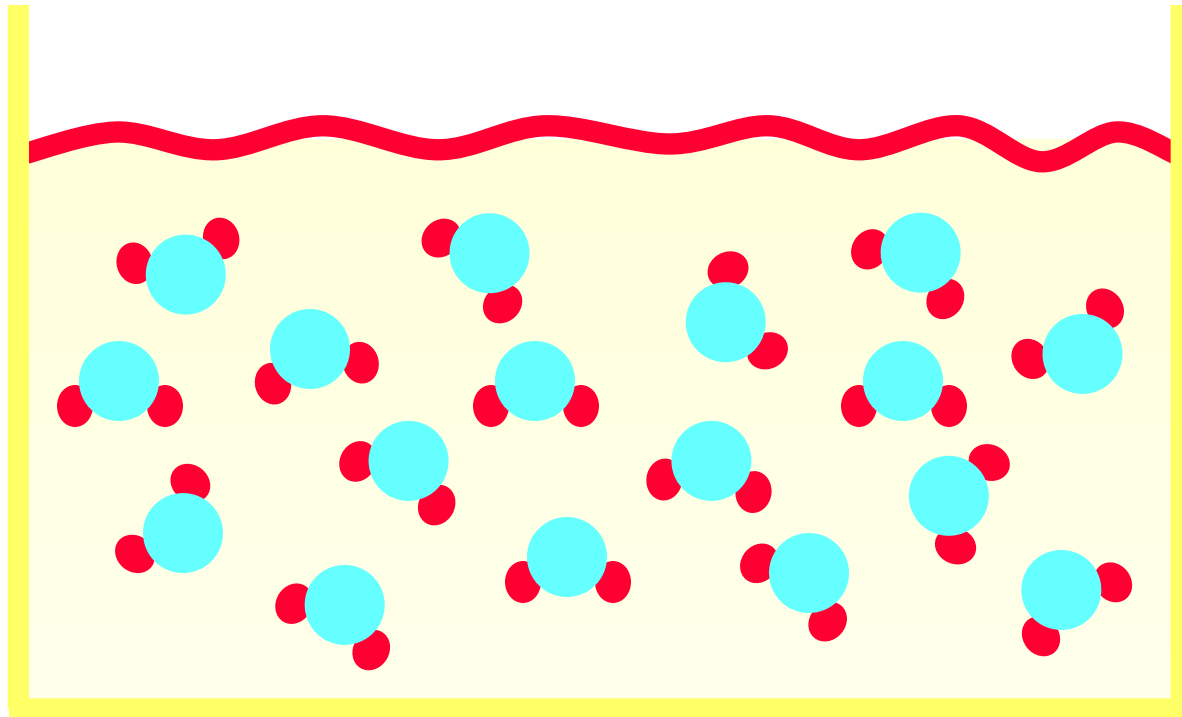
Основные положения теории:

- 1. Кислота – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .**

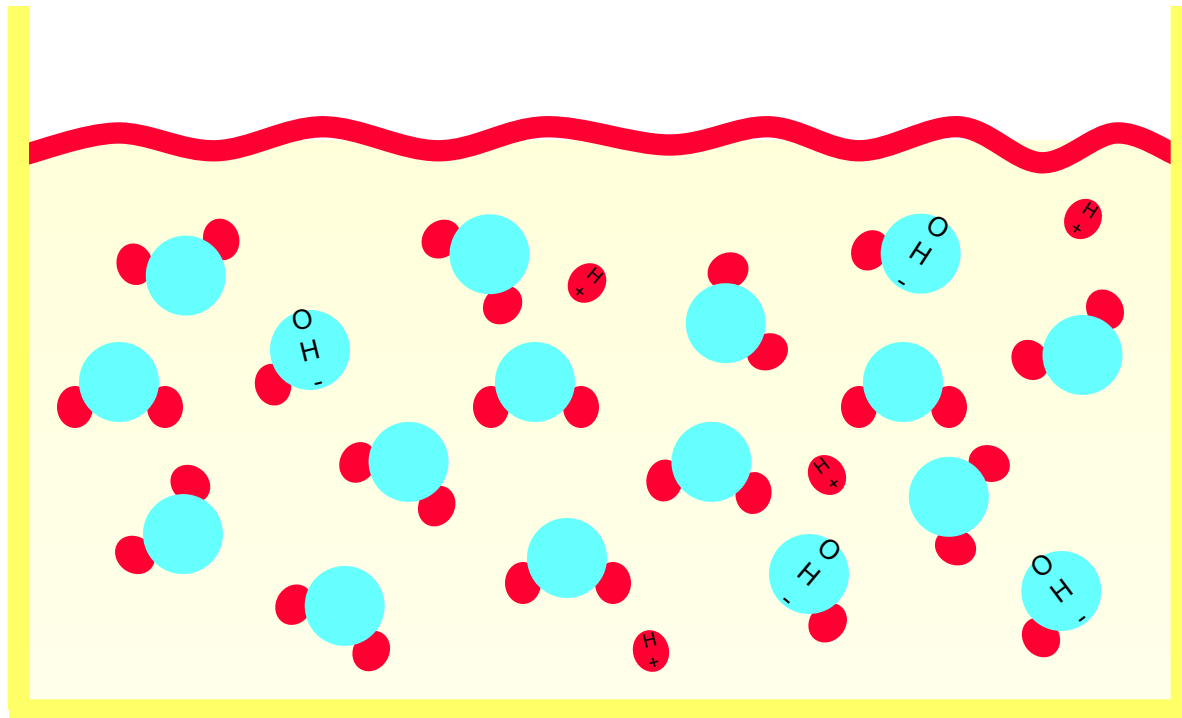


Основные положения теории:

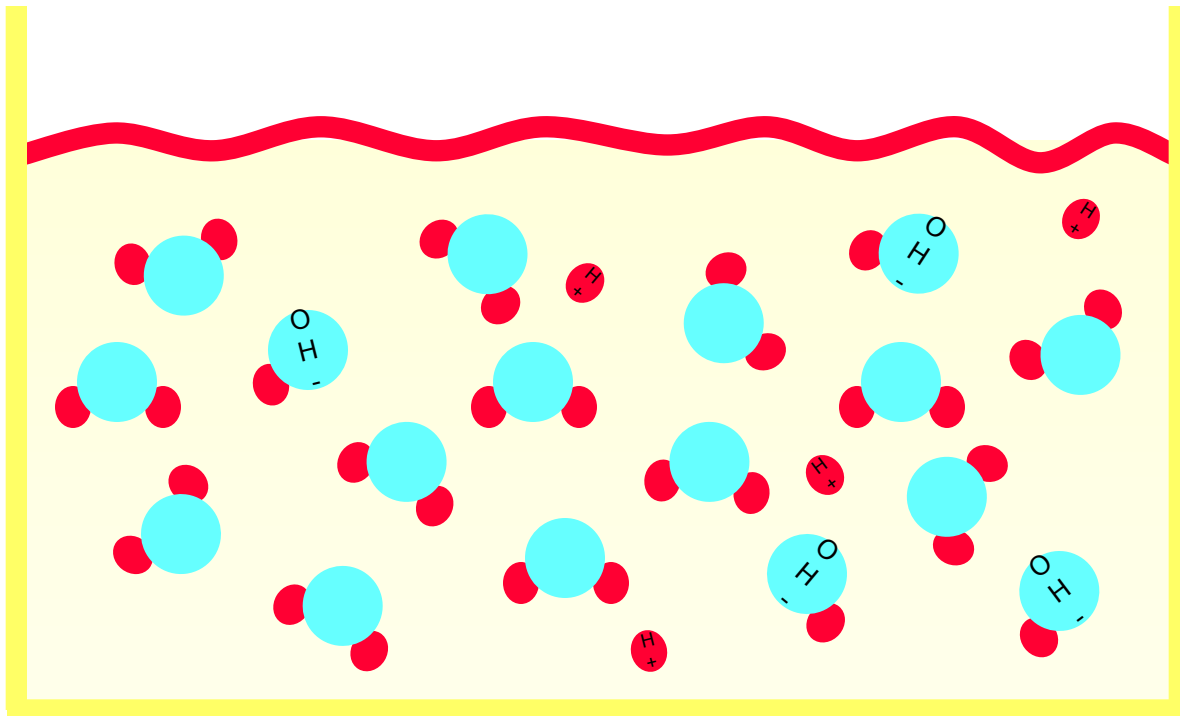
1. *Кислота* – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



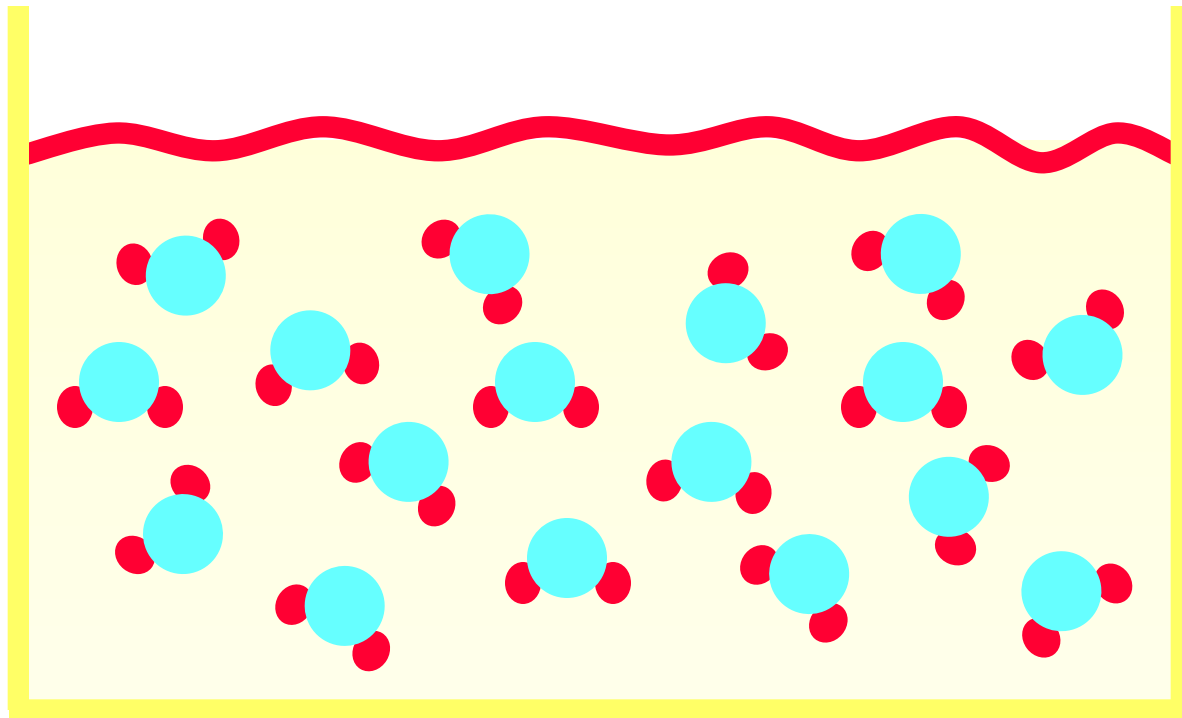
1. Кислота – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



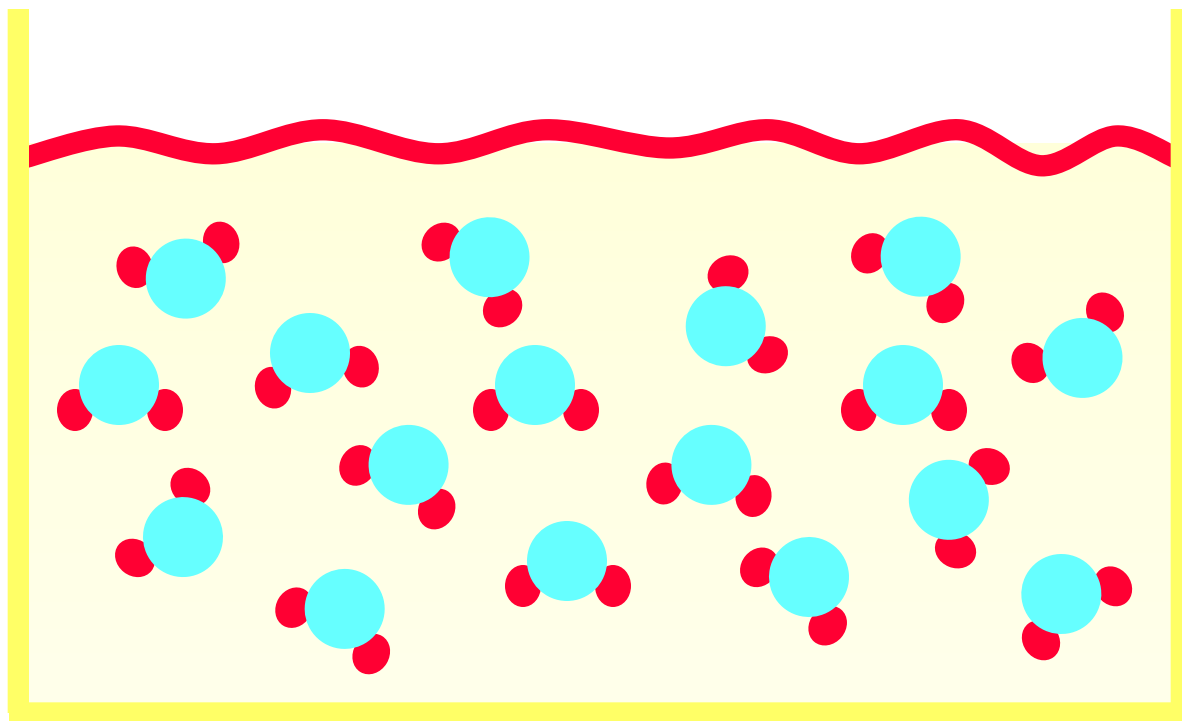
1. Кислота – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



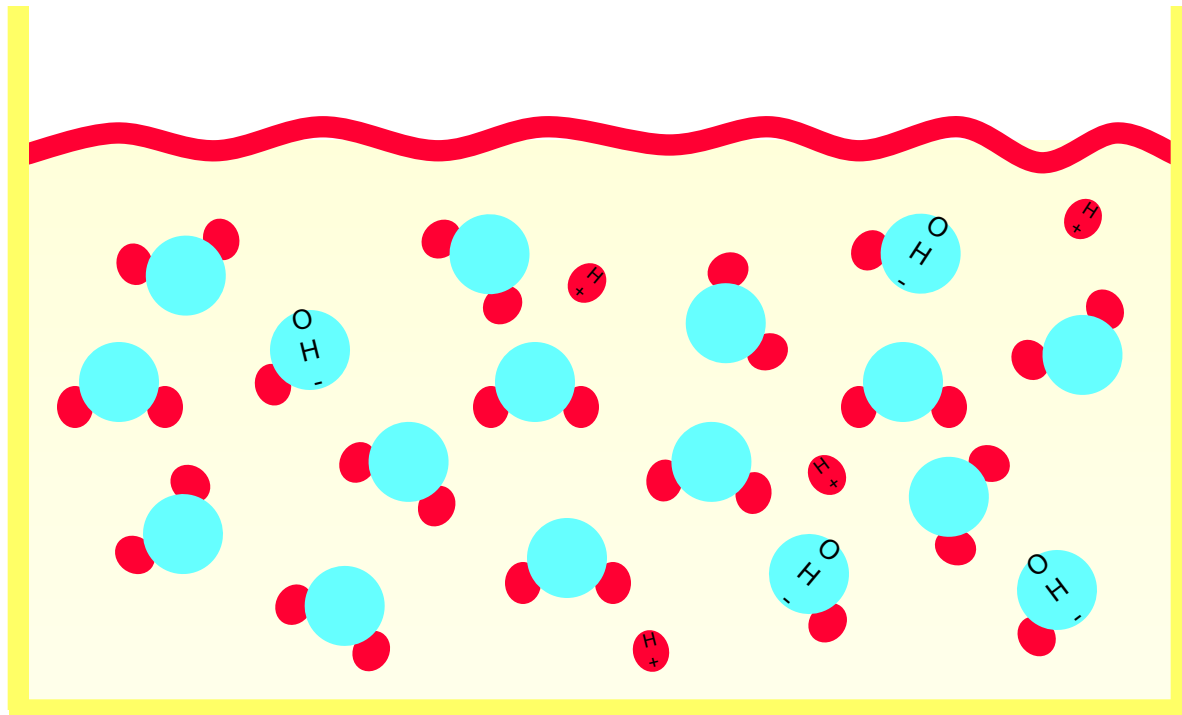
2. Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



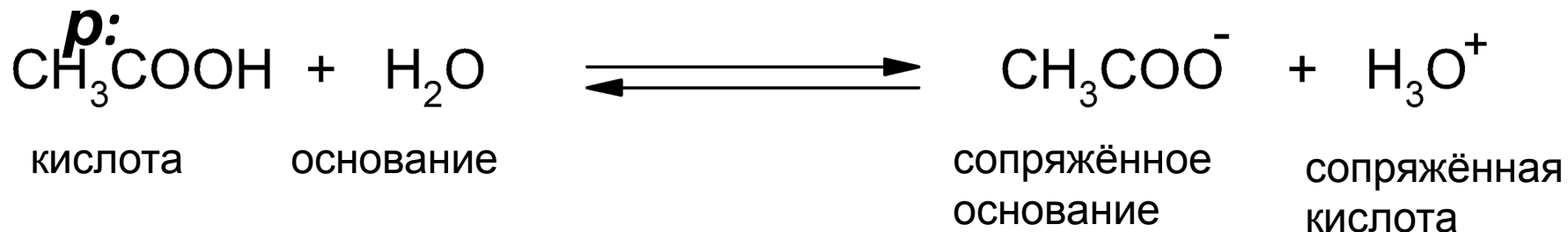
3. Кислота и основание связаны в сопряженную пару протолитов, частицы которой отличаются по составу на один передаваемый протон (H⁺):



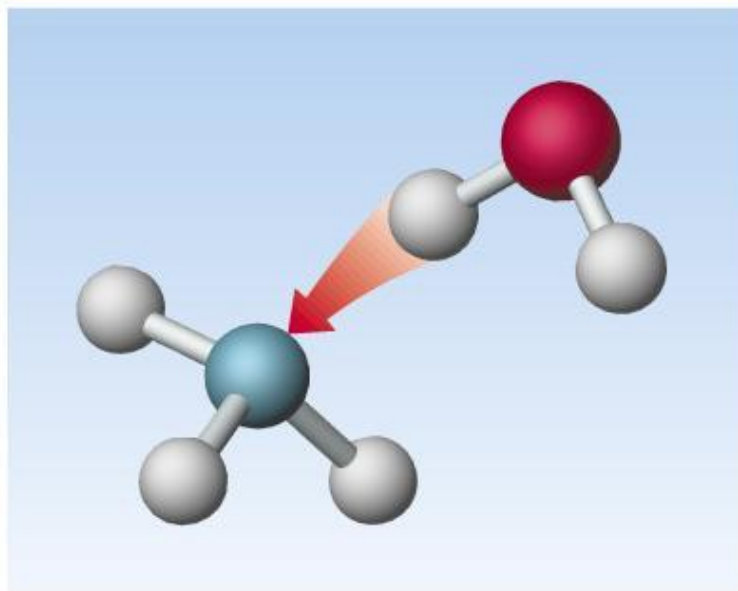
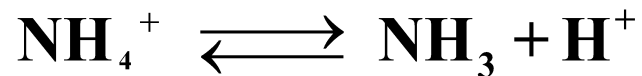
кислота

основание + H⁺

Наприме



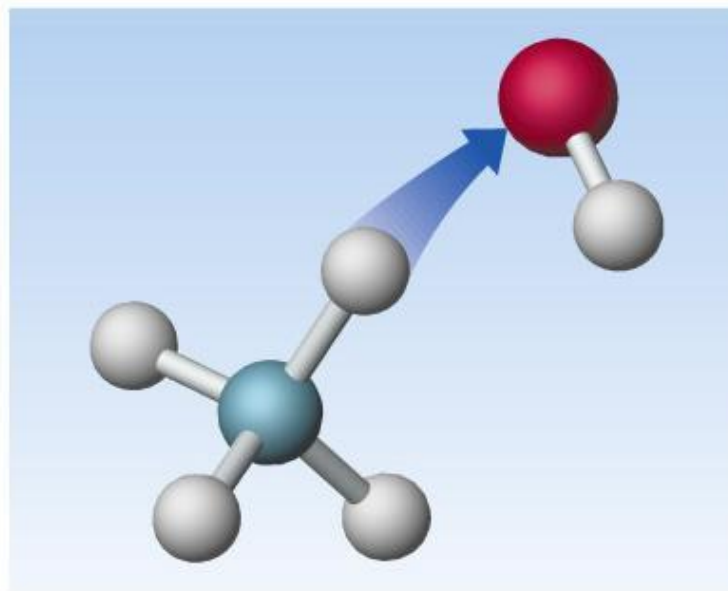
Например:



NH_3

+

H_2O



NH_4^+

+

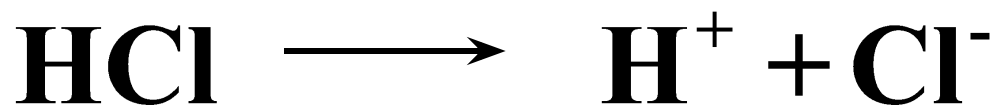
OH^-

Основание (1) Кислота (2)

Кислота (1)

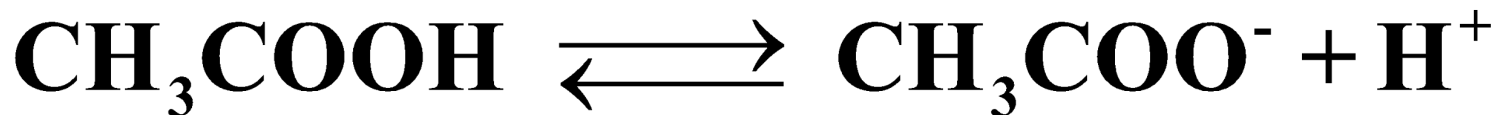
Основание (2)

4. Сильной сопряженной кислоте соответствует слабое сопряженной основание и наоборот:



сильная к-та

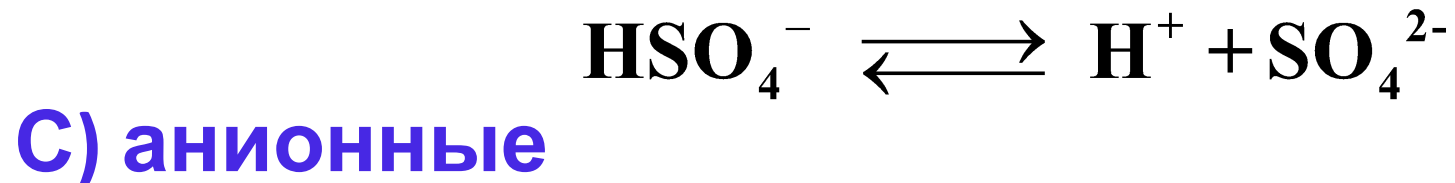
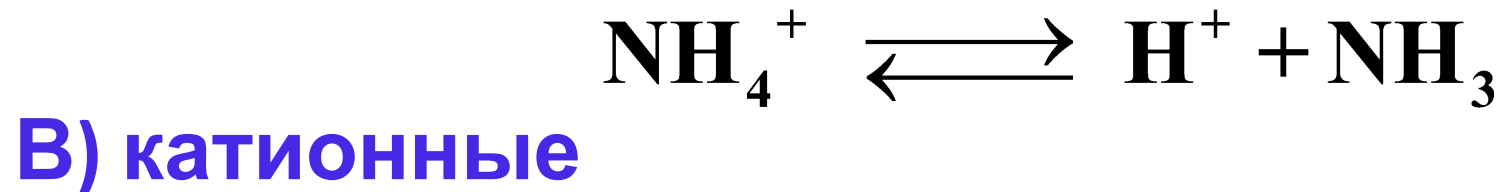
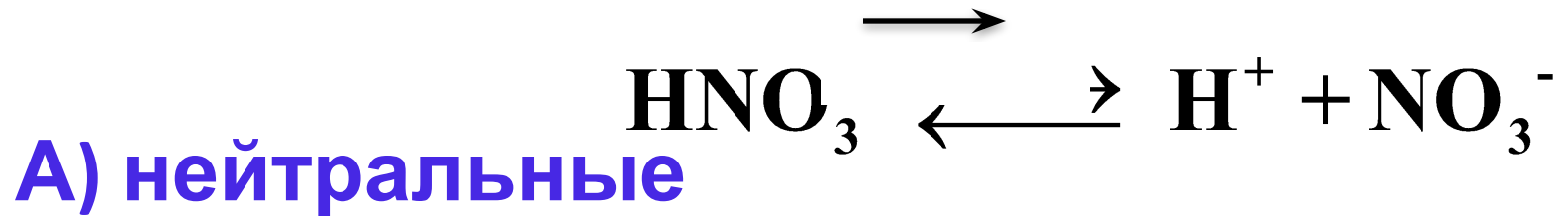
слабое осн-е



слабая к-та

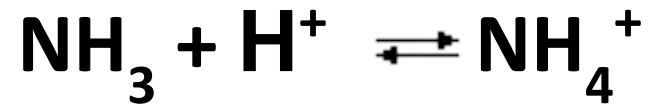
сильное основание

5. Кислоты-протолиты делят на 3 класса:



Основания-протолиты также делятся на 3 класса:

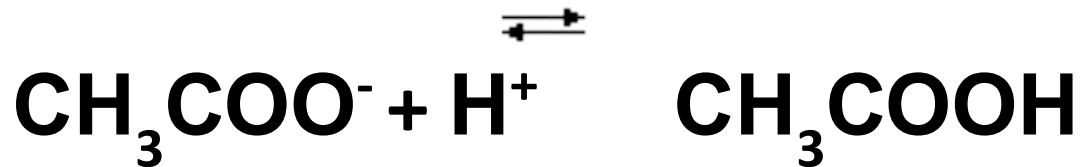
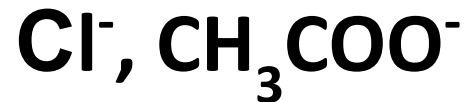
А) Нейтральные



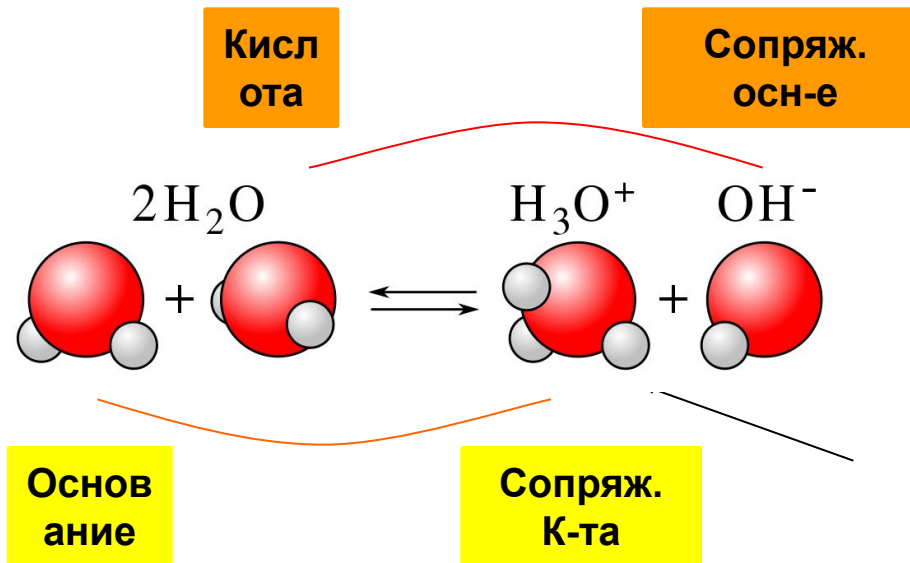
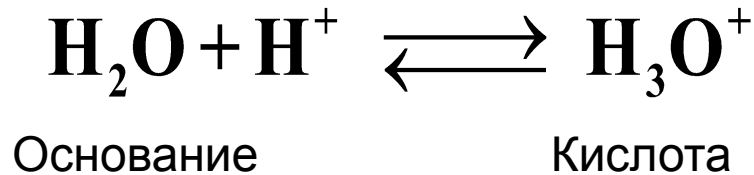
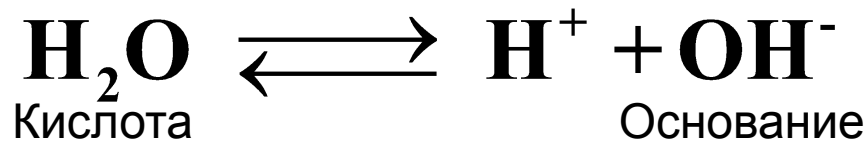
В) Катионные



С) Анионные



6. Амфолиты – протолиты, способные как принимать, так и отдавать протоны:

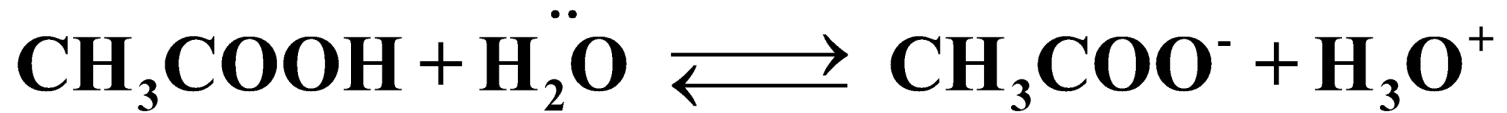


**7. Количественно сила кислот-
протолитов оценивается величиной
константы кислотности (K_a).**

**K_a характеризует момент
химического равновесия в процессе
переноса протона и определяется на
основании закона действующих масс.**

Константа кислотности.

Пример:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа кислотности.

Перемножим обе части уравнения на постоянную величину молярной концентрации воды:

$$K_{\text{равн}} \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [H_2O]},$$

$$K_{\text{равн}} \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]},$$

$$K_a = K_{\text{равн}} \cdot [H_2O]$$

Таким образом, чем выше концентрация сопряженных частиц продуктов протонного переноса, тем больше значение K_a , а значит тем сильнее кислота-протолит.

**На практике используют
показатель константы кислотности**

(pK_a):

$$pK_a = -\lg K_a$$

**Чем меньше значение pK_a , тем
сильнее кислота.**

Большинство органических соединений можно рассматривать как кислоты, поскольку в их молекулах содержатся ковалентные полярные связи атома водорода с более электроотрицательными элементами (C, S, O, N).

Кислотным центром называется элемент и связанный с ним атом водорода.

Органические кислоты соответственно классифицируются по кислотному центру на O-H; S-H; N-H; C-H кислоты.

Формулы и названия веществ		pKa
C_2H_5OH	этанол	18
C_2H_5SH	этантиол	10,5
$C_2H_5NH_2$	этанамин	30
C_6H_5OH	фенол	9,9

Чем больше значение pKa, тем слабее кислота.

Сила кислоты определяется стабильностью аниона, образующегося при диссоциации

На стабильность аниона оказывают влияние следующие факторы:

1. Природа элемента в кислотном центре.

а) электроотрицательность элемента

Сравним кислотные свойства веществ с одинаковыми радикалами:



Поскольку кислород является более электроотрицательным элементом, то связь O-H более полярна, чем N-H, что способствует большей подвижности иона H^+ и его более легкой отщепляемости в O-H кислотном центре по сравнению с N-H центром.

Образующийся алкоксид-ион более стабилен, чем алкил-амид-ион, так как у более электроотрицательного атома кислорода в большей степени выражена способность нести отрицательный заряд.

Амины более слабые кислоты, чем спирты.

б) поляризуемость элемента в кислотном центре.

Сравним кислотные свойства веществ с

одинаковыми радикалами:



Благодаря большему радиусу и более высокой поляризуемости атома серы, отрицательный заряд в анионе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}^-$ (меркаптид-ион) делокализован в большем объёме, чем в алкоксид-ионе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$.

Это обуславливает более высокую стабильность меркаптид-иона по сравнению с алкоксид-ионом.

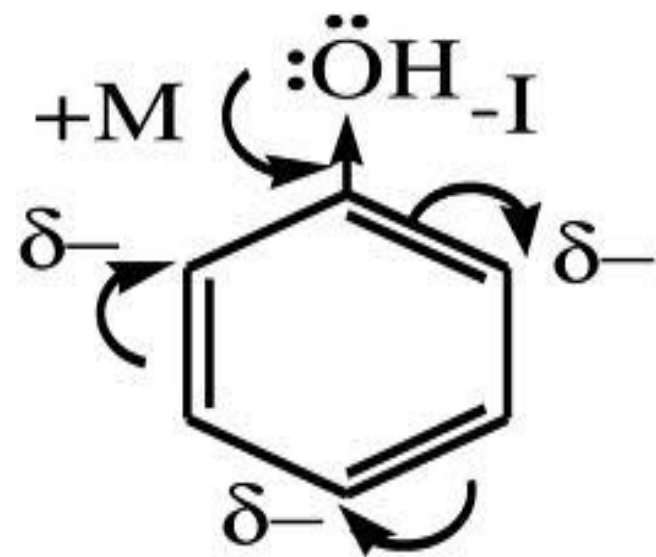
Этантиол является более сильной кислотой, чем этанол.

2. Влияние сопряжения на стабильность аниона

Пример:

Этанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\text{pK}_a=18$

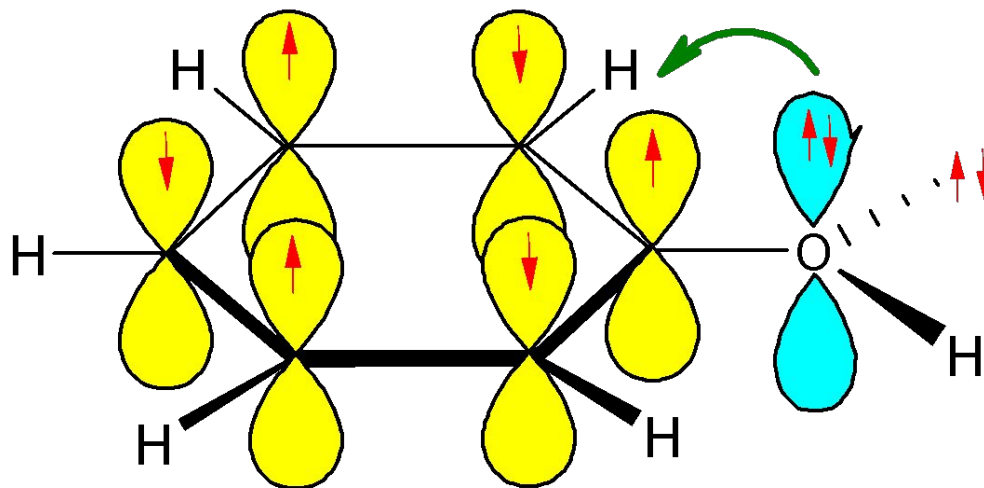
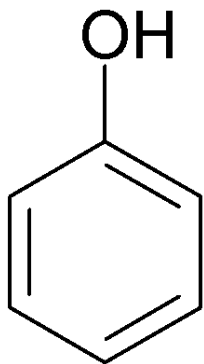
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ $\text{pK}_a=9,9$



В молекуле фенола под влиянием ЭД-заместителя электронная плотность смещена от заместителя и делокализована по ароматическому кольцу.

Образующийся при отщеплении иона H^+ феноксид-ион $C_6H_5-O^-$, является p, π-сопряжённой системой и обладает высокой стабильностью.

Кислотность органических соединений



Фенол проявляет более выраженные кислотные свойства, чем одноатомные спирты.

3. Влияние заместителей на стабильность аниона

Пример: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$ $\text{pK}_a=4,9$

пропановая к-та

$\text{CH}_3\text{--CH(OH)--COOH}$ $\text{pK}_a=3,83$

2-оксипропановая к-та

Наличие в радикале кислоты ЭА заместителя --OH -группы способствует делокализации отрицательного заряда в лактат-анионе, что повышает его стабильность по сравнению с пропионат-анионом.

ЭА-заместители усиливают кислотность,
а ЭД - снижают.

4. Влияние растворителя на стабильность аниона

В водных растворах анионы гидратированы, что повышает их стабильность и усиливает кислотные свойства веществ.

Чем меньше радикал аниона, тем он более гидратирован и стабилен.

Муравьиная кислота	$pK_a=3,7$
Уксусная кислота	$pK_a=4,76$
Пропионовая кислота	$pK_a=4,90$

Так как формиат-ион имеет малые размеры, он наиболее гидратирован и стабилен, по сравнению с ацетат-ионом и пропионат-ионом.

**Спасибо за
Ваше
внимание!**