

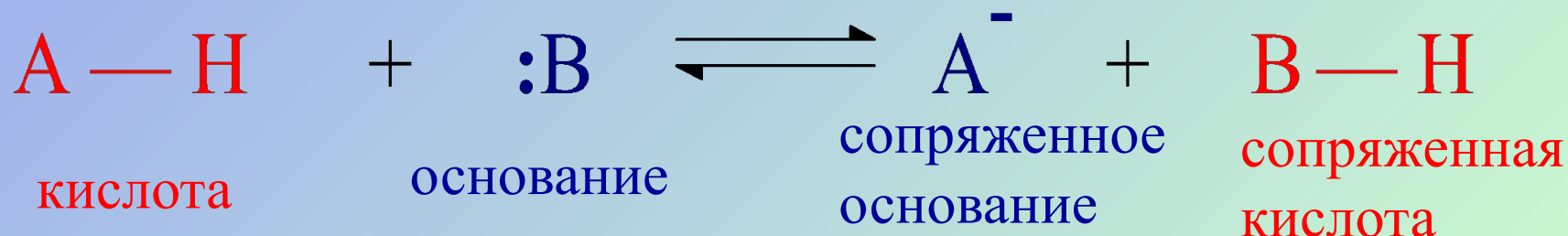
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

теория Бренстеда-Лоури

протолитическая теория

КИСЛОТЫ - вещества, способные в растворах отдавать протон

ОСНОВАНИЯ - вещества, способные присоединять протон



Кислотность

Классификация органических кислот

ОН-кислоты: спирты, фенолы, карбоновые кислоты, сульфокислоты, гидроксикислоты, аминокислоты

SH-кислоты: тиоспирты, SH-содержащие соединения

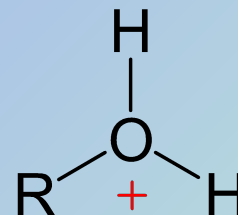
NH-кислоты: амины, имины, гетероциклические соединения с атомом азота

СН-кислоты: углеводороды, радикалы гетерофункциональных соединений

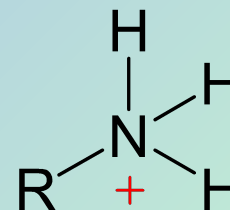
Классификация органических кислот

Положительно заряженные ионы:

алкилоксониевый ион



алкиламмониевый ион

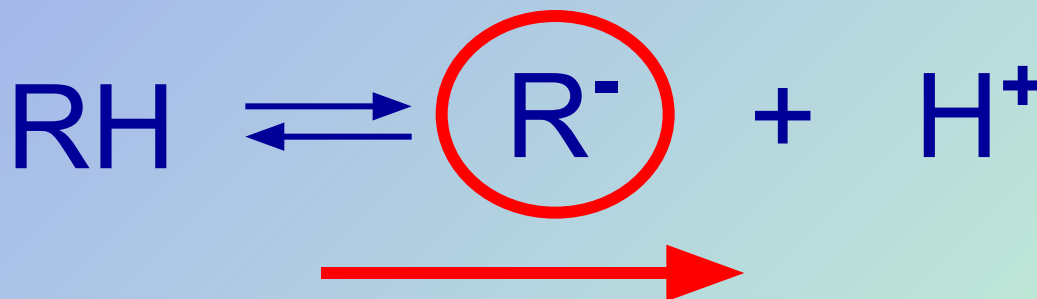


**pK_a — количественная
характеристика кислотных свойств**

$$pK_a = -\lg K_a$$

Качественная характеристика
кислотности – **стабильность**
аниона, образующегося при
диссоциации кислоты

чем стабильнее анион, тем сильнее кислота



Стабильность аниона зависит:

- от природы атома: электроотрицательности и поляризуемости (радиуса)
- от степени делокализации отрицательного заряда в анионе
- от способности к сольватации

Электроотрицательность элементов кислотного центра

- учитывается, если кислоты имеют одинаковые радикалы и элементы кислотного центра расположены в одном периоде



Радиус атома

- учитывается, если кислоты имеют одинаковые радикалы и элементы кислотного центра расположены в одной группе

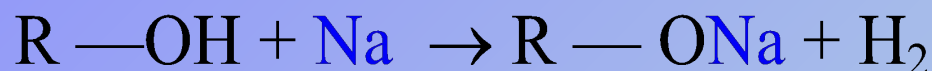
$$R_s > R_o$$



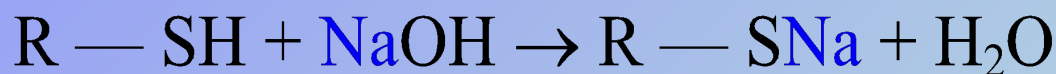
Если радикалы кислот одинаковы



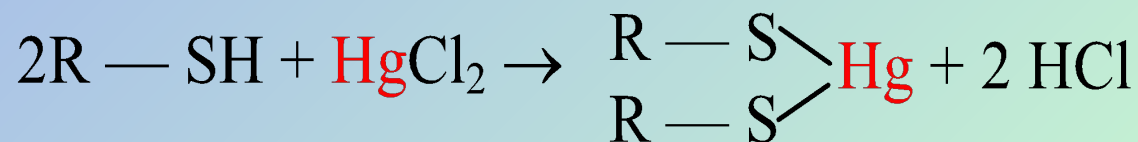
Реакции замещения



алкоголят Na

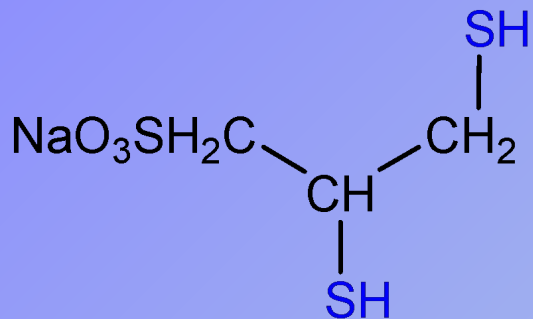


тиолят Na

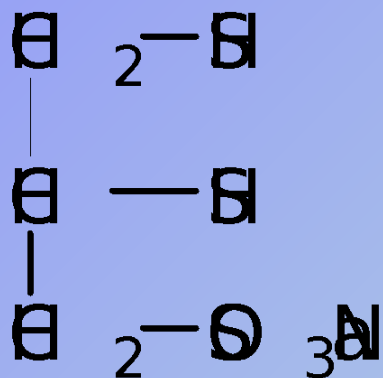


меркаптид ртути

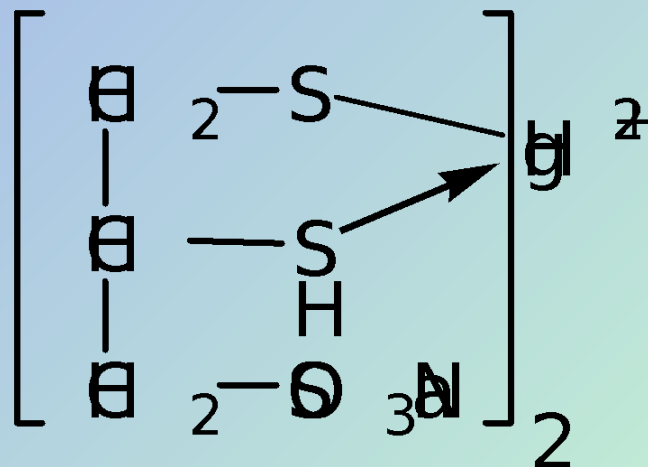
- тиолы используют как антидоты при отравлении соединениями мышьяка, ртути, хрома, висмута



2,3-димеркаптопропан-1-сульфонат натрия



2

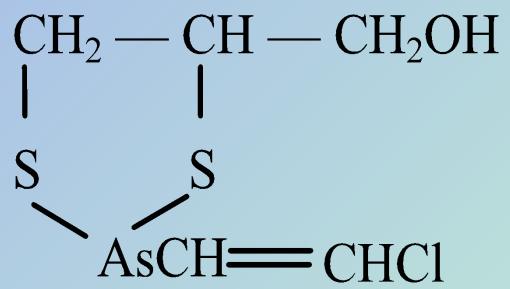




ЛЮИЗИТ

2,3-димеркапто-
пропанол-1

БАЛ



**нетоксичное
производное**

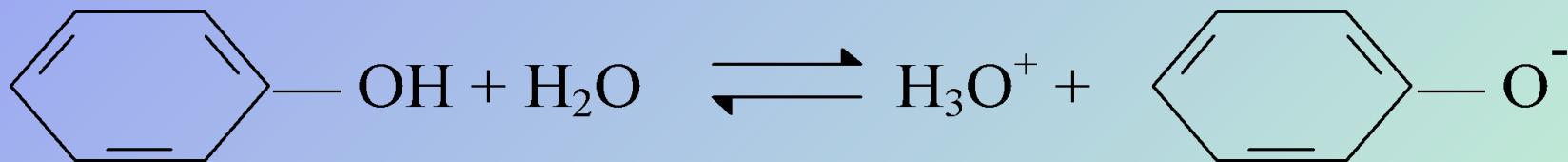
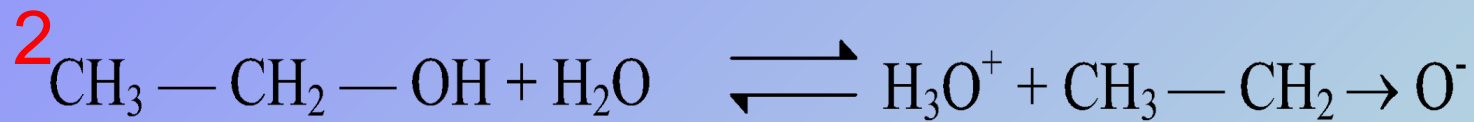
Степень делокализации отрицательного заряда в анионе

- учитывается, если кислоты имеют
одинаковые кислотные центры

□ наличие сопряжения,
электроноакцепторных заместителей
увеличивает стабильность аниона

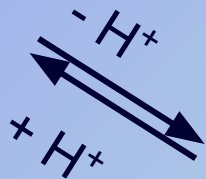
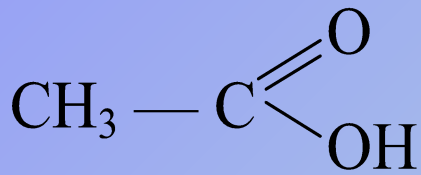
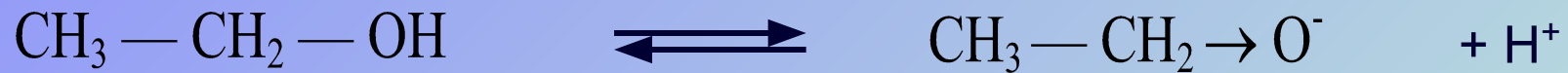
□ наличие электронодонорных
заместителей уменьшает стабильность
аниона

Сравнение кислотности этанола и фенола

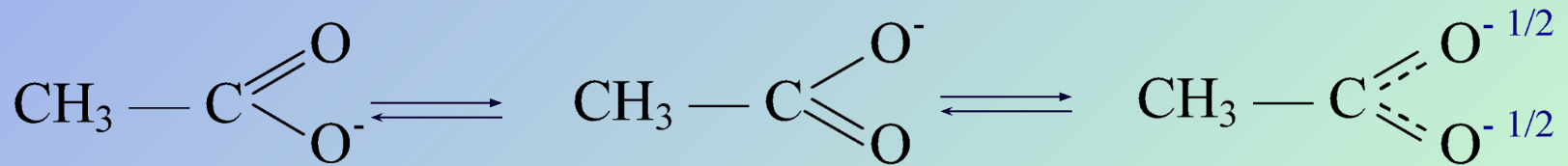


сравнение кислотности этанола и этановой кислоты

2



1



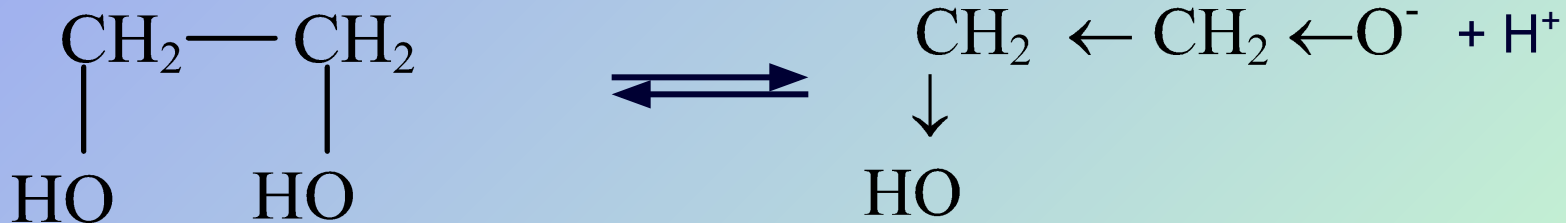
делокализация
заряда

сравнение кислотности этанола и этандиола

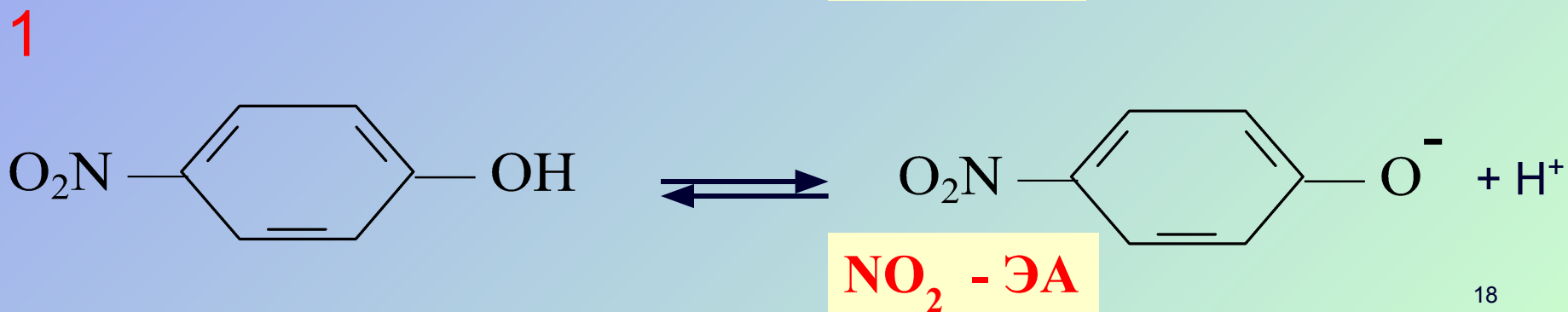
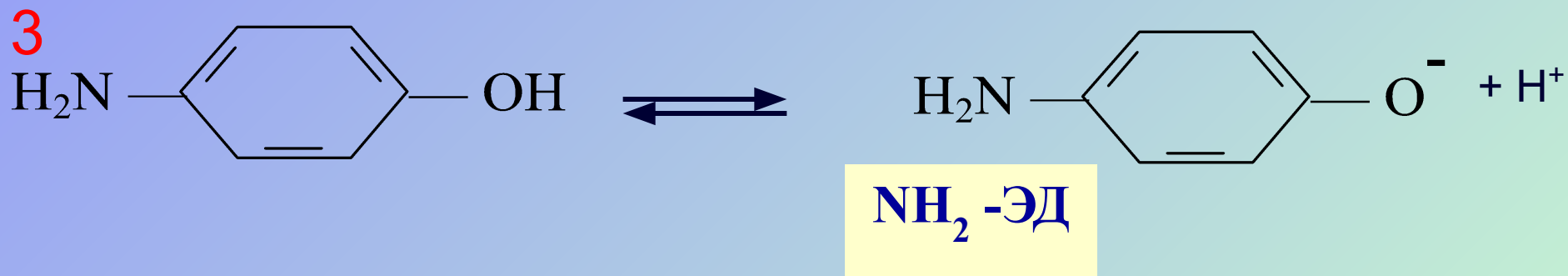
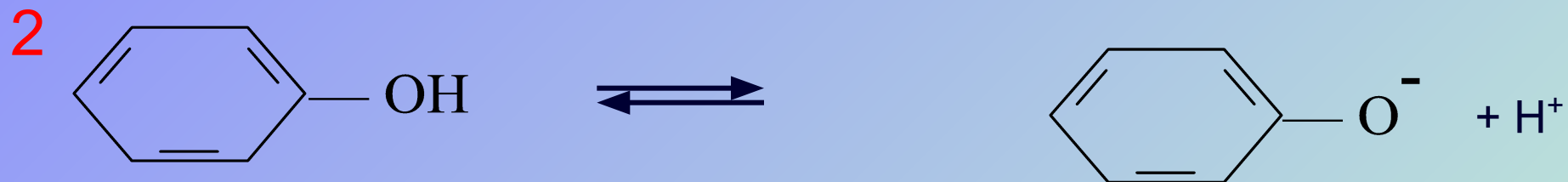
2



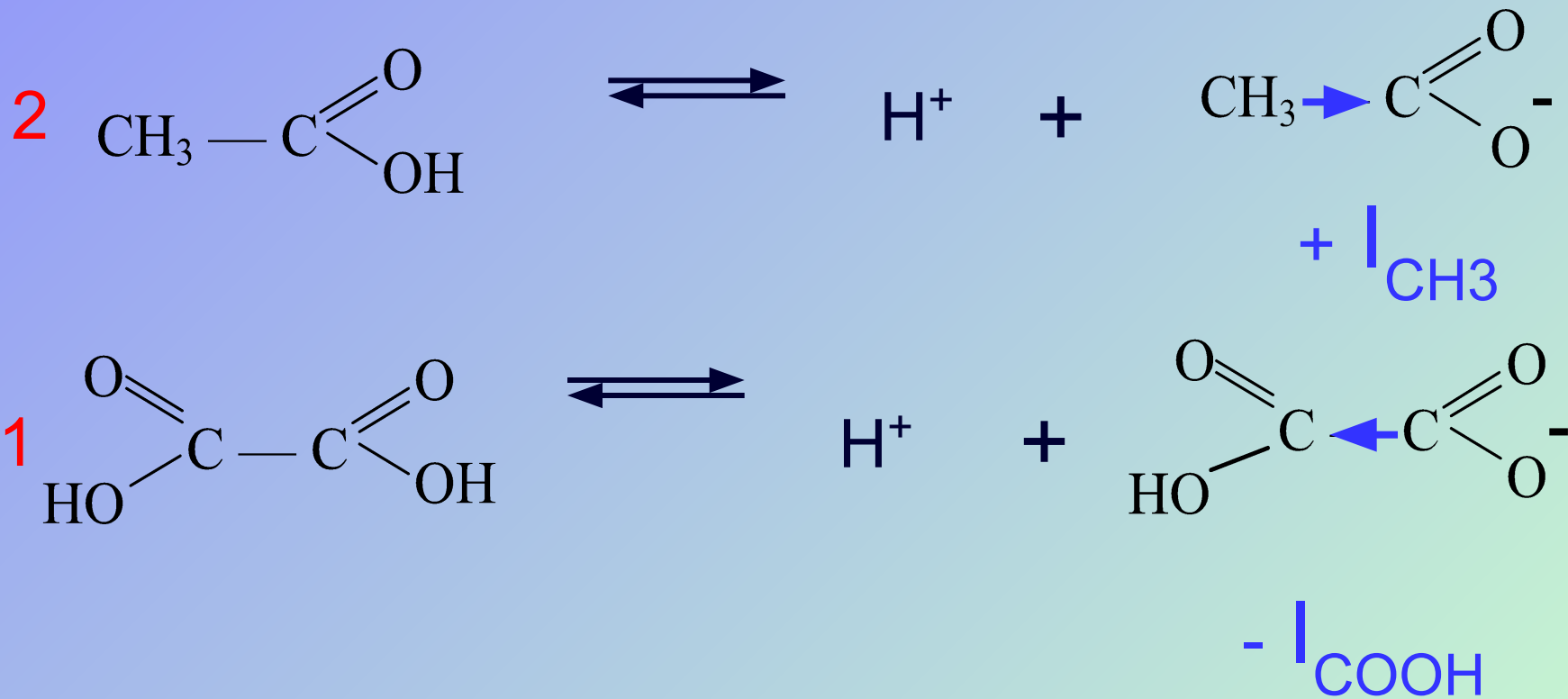
1



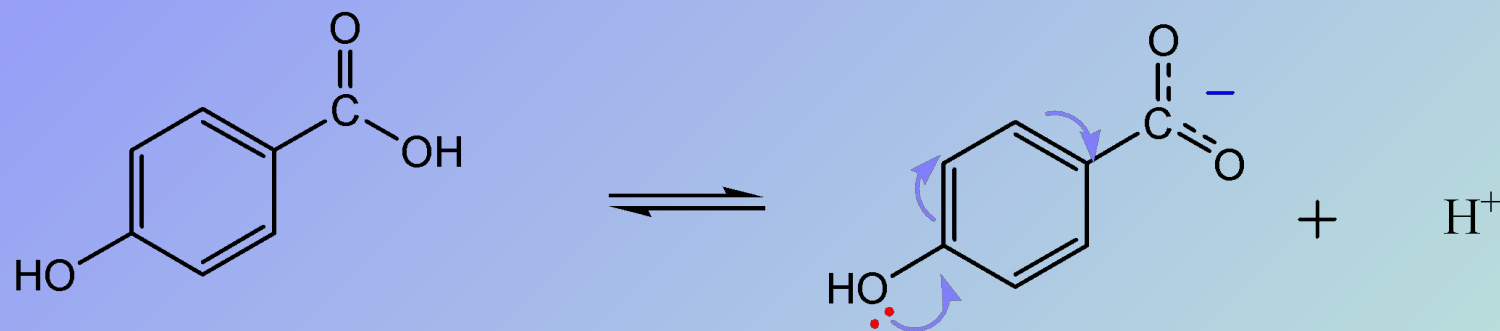
сравнение кислотности фенола, *p*-аминофенола, *p*-нитрофенола



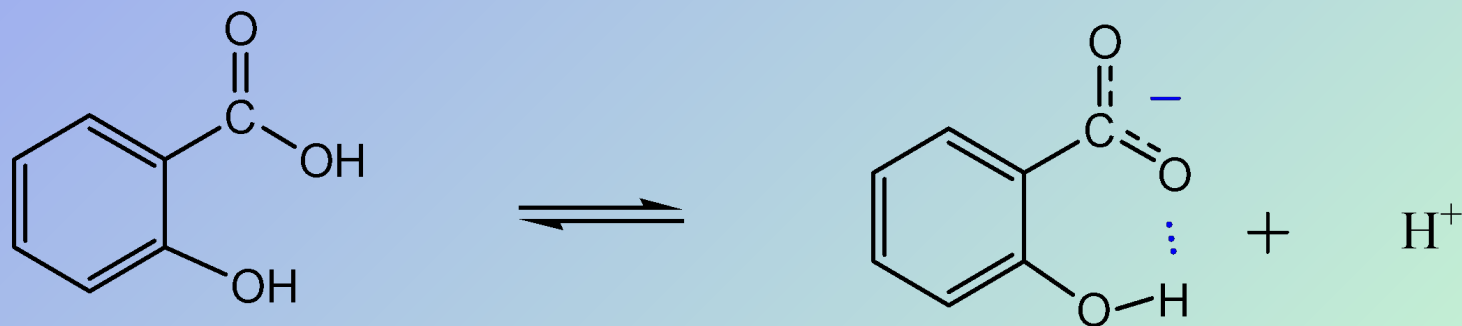
сравнение кислотности этановой кислоты, этандиовой кислоты



сравнение кислотности *p*-гидроксибензойной кислоты и *o*-*p*-гидроксибензойной кислоты

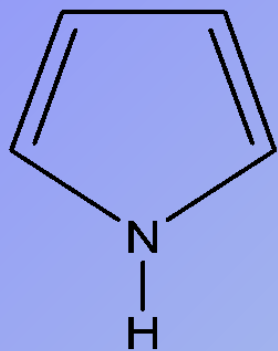


pK_a 4,58

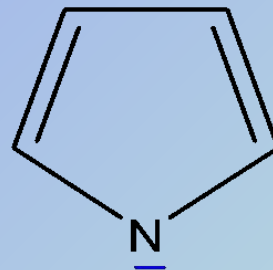
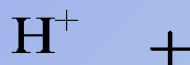


pK_a 2,98

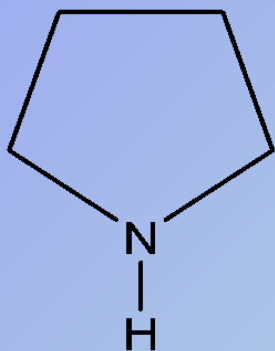
КИСЛОТНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛОВ



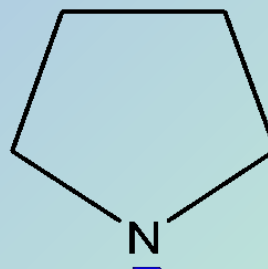
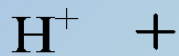
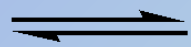
пиррол



1

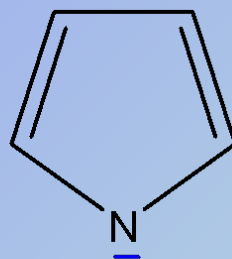
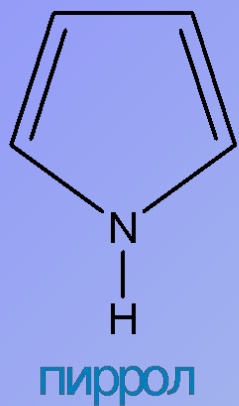


пирролидин

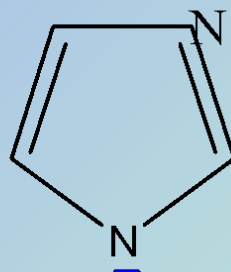
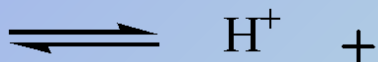
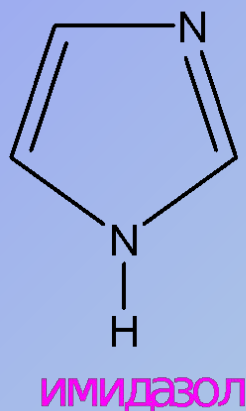


2

КИСЛОТНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛОВ



2

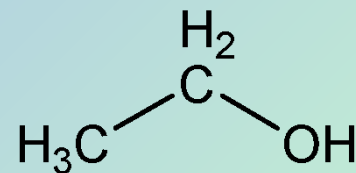
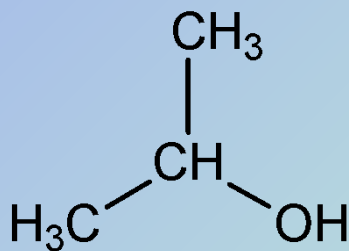
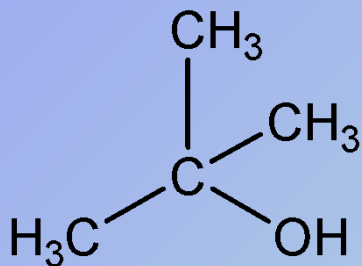


1

ЭА

Влияние сольватации

чем меньше размер иона, чем больше локализован заряд, тем лучше ион сольватируется



увеличивается кислотность

Влияние сольватации

| | муравьиная | уксусная | пропионовая |
|-----|------------|------------|-------------|
| pKa | 3,7 | 4,7 | 4,9 |

Основность по Бренстеду

- это способность присоединять протон

ОСНОВАНИЯ



МОЛЕКУЛЫ

АНИОНЫ



<



В зависимости от природы гетероатома

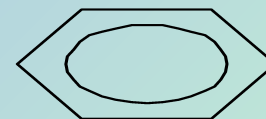
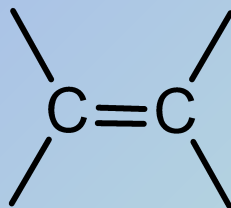
ОСНОВАНИЯ



n-ОСНОВАНИЯ

π-ОСНОВАНИЯ

- аммониевые
- оксониевые
- тиониевые



pK_{BH^+} - количественная характеристика
ОСНОВНОСТИ

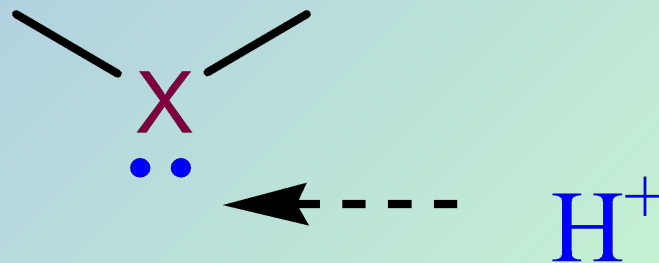
$$pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$$

чем выше pK_{BH^+} , тем сильнее основание

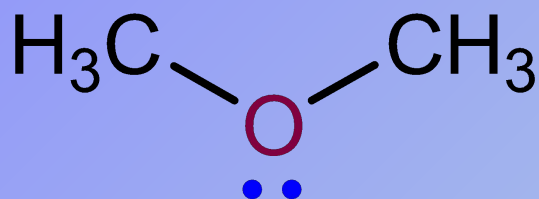
| | |
|------------------|------|
| Гидроксид натрия | > 14 |
| Этиламин | 11 |
| Аммиак | 9 |
| Хинин | 8 |
| Анилин, пиридин | 5 |
| п-Нитроанилин | 1 |

Качественная характеристика основности – величина электронной плотности на основном центре

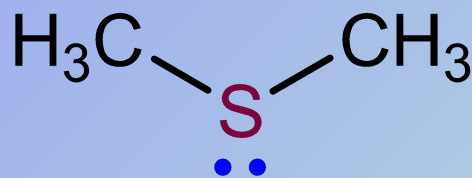
Чем выше
электронная
плотность на
основном центре,
тем сильнее
основание



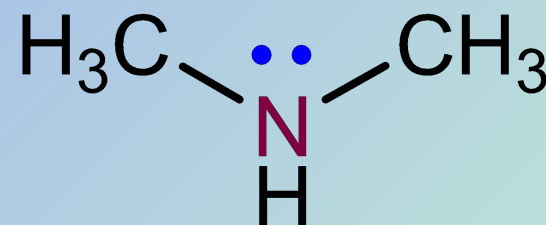
Природа атома



2



3

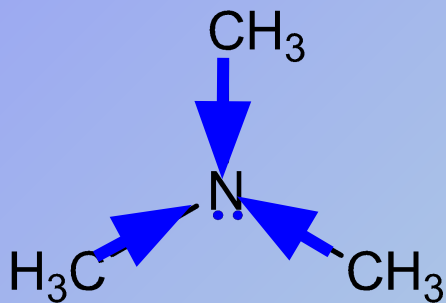


1



Влияние радикала

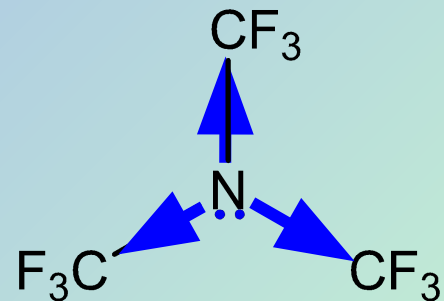
*электронодонорные заместители
повышают основность,
электроноакцепторные - понижают*



1



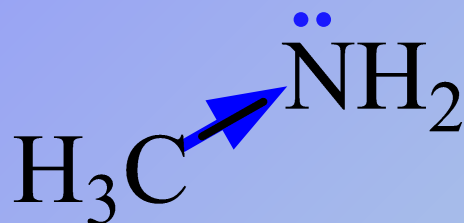
2



3

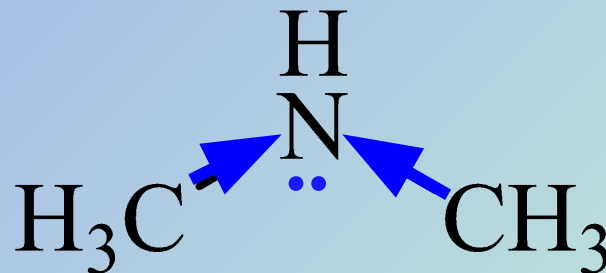
Влияние радикала

2



метиламин

1

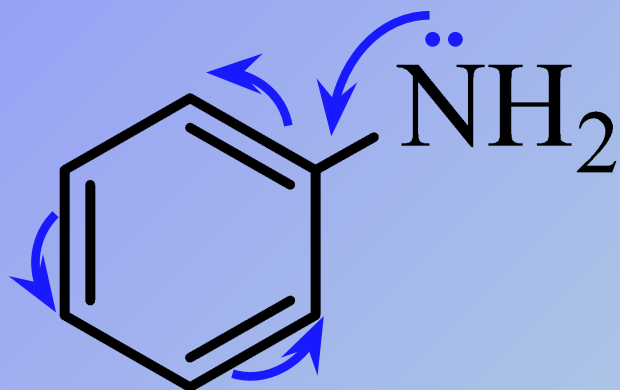


диметиламин



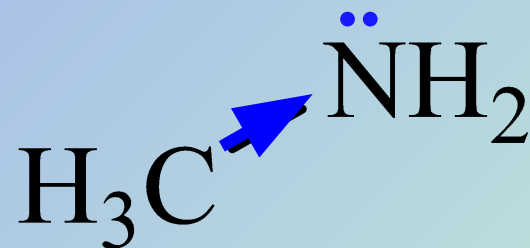
Влияние радикала

2



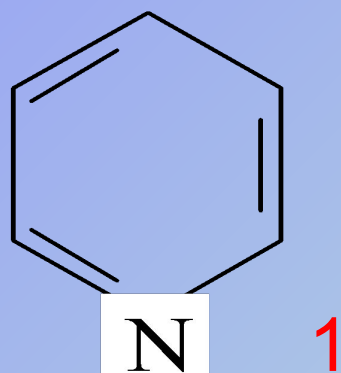
сопряжение

1

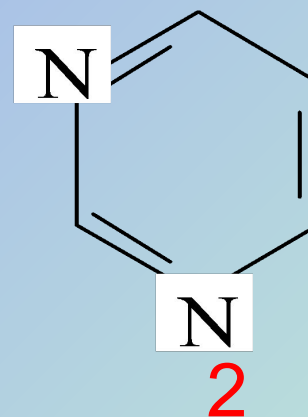


$+\text{I}_{\text{CH}_3}$

Основность гетероциклов



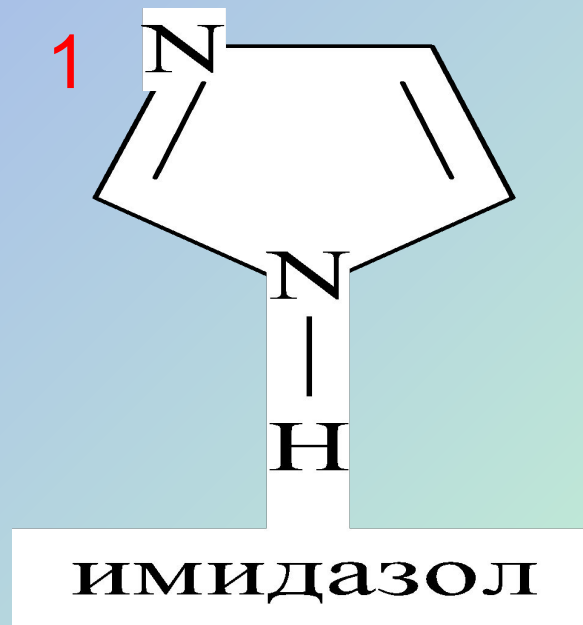
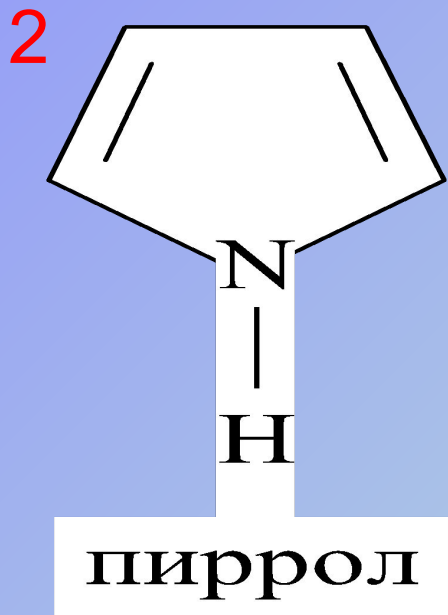
пиридин



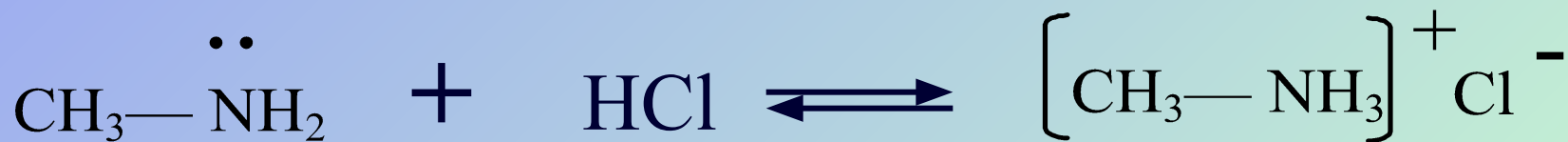
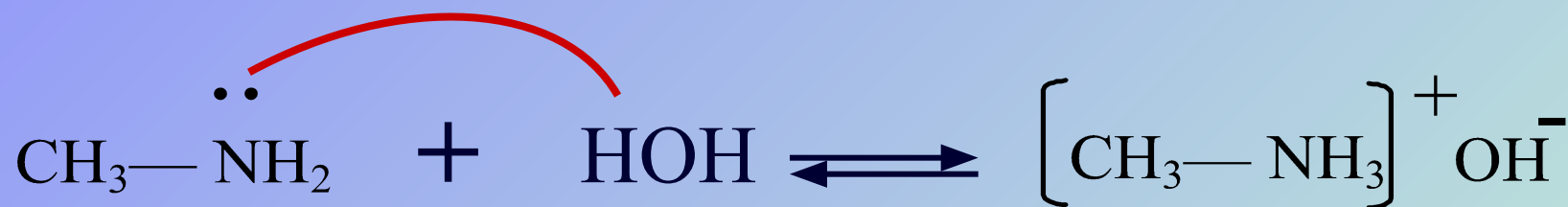
пиримидин

ЭА свойства
второго атома
азота

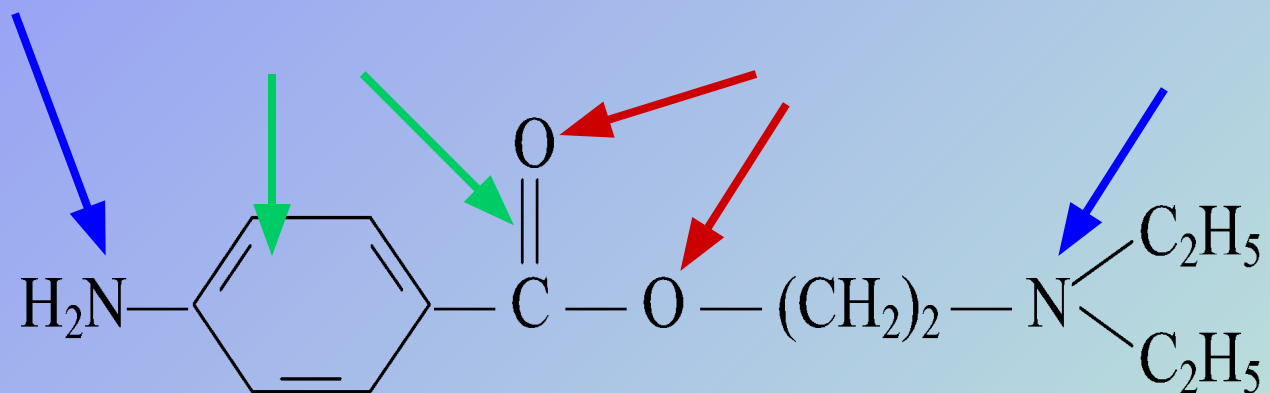
Основность гетероциклов



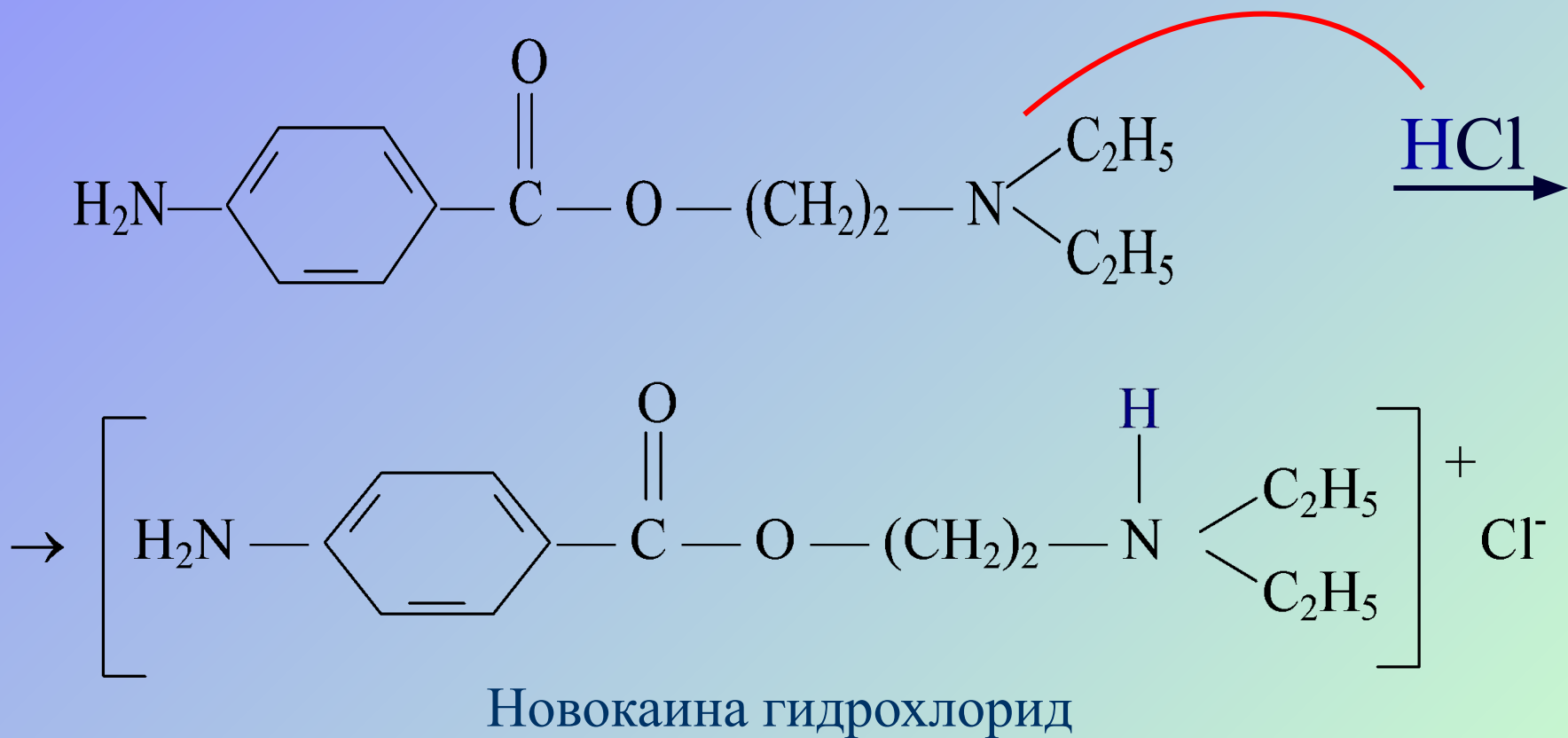
Реакции кислотно-основного взаимодействия



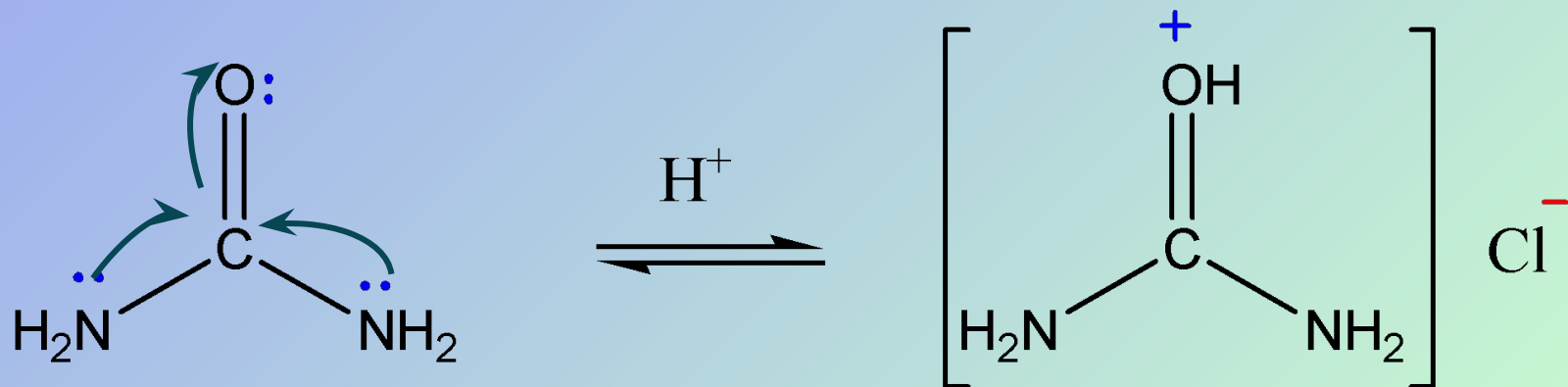
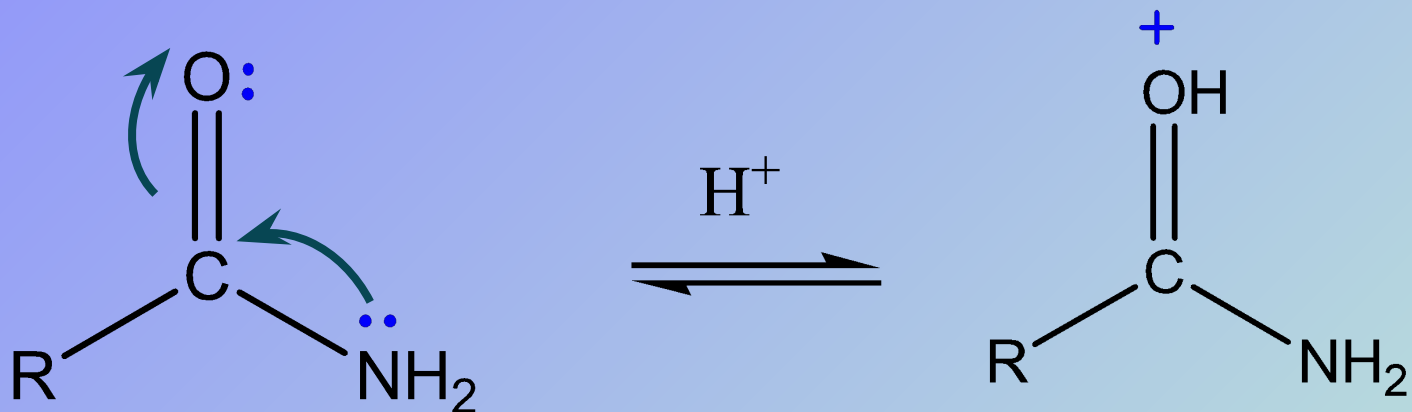
НОВОКАИН



НОВОКАИН



амиды кислот



Амфотерность органических соединений

спирты

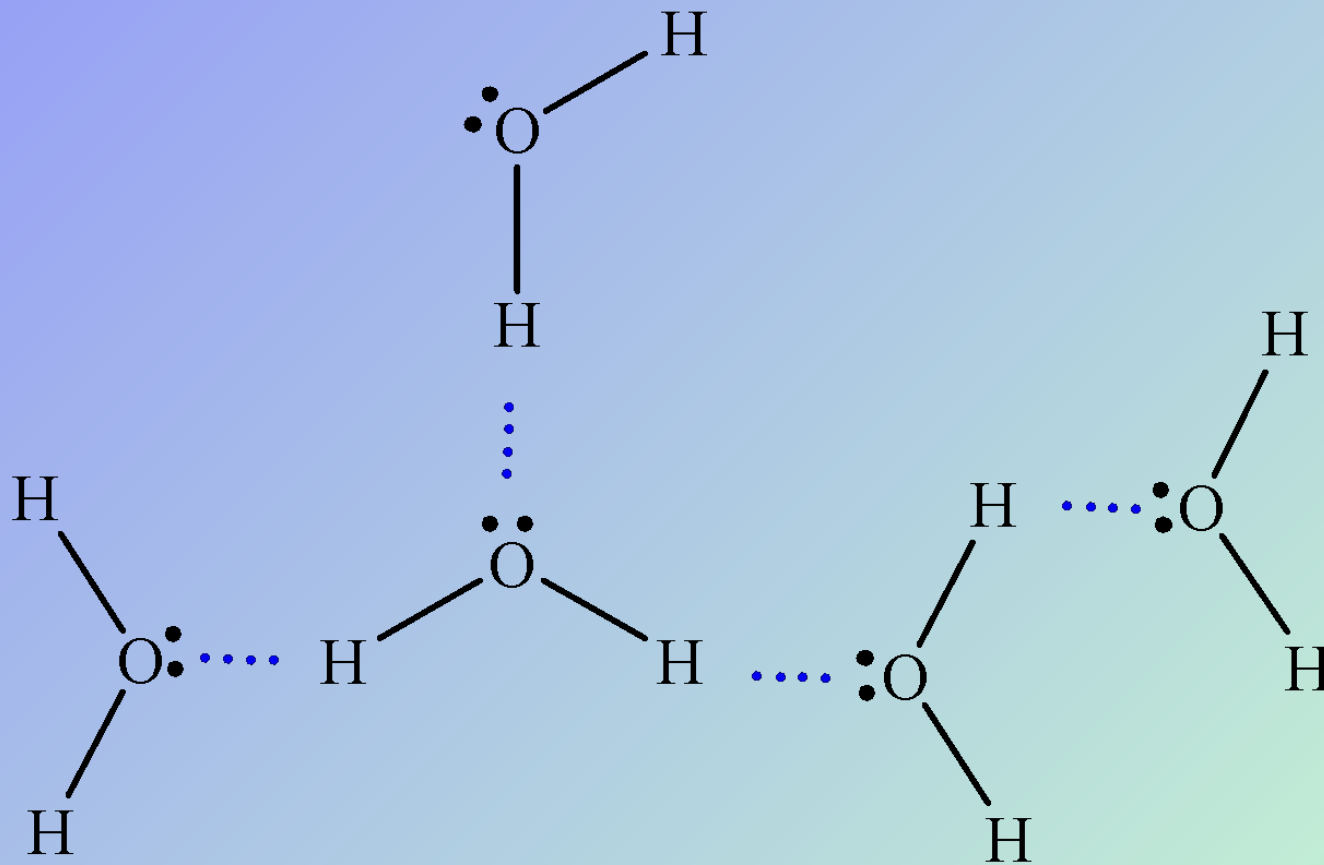
гидроксикислоты

фенолокислоты

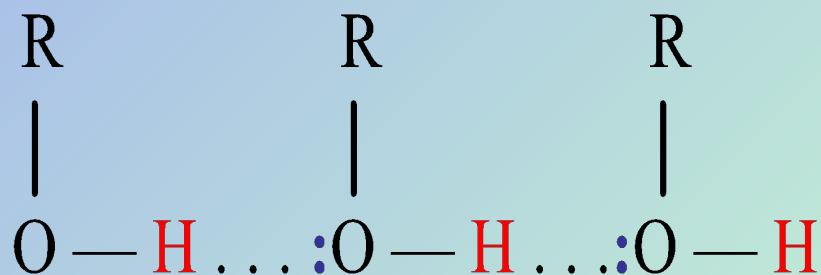
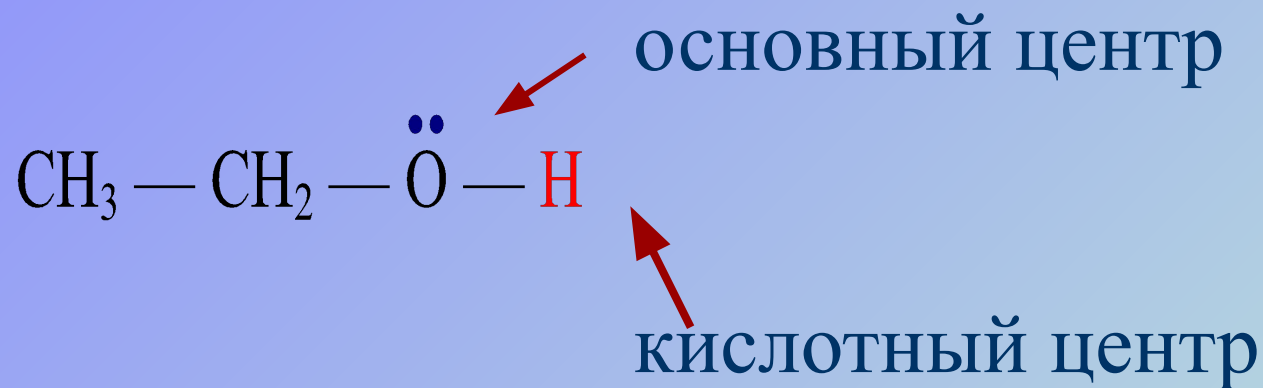
аминокислоты

пуриновые и пиримидиновые основания

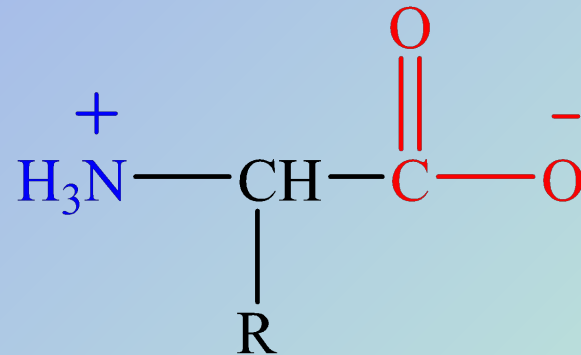
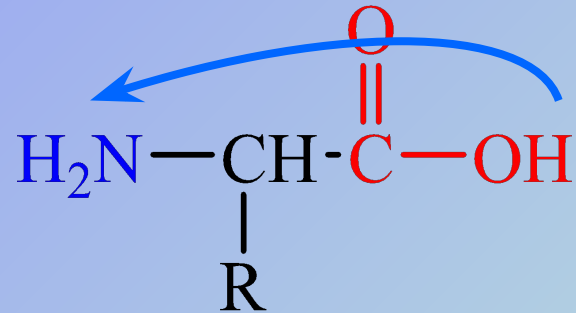
Водородные связи- проявление амфотерности

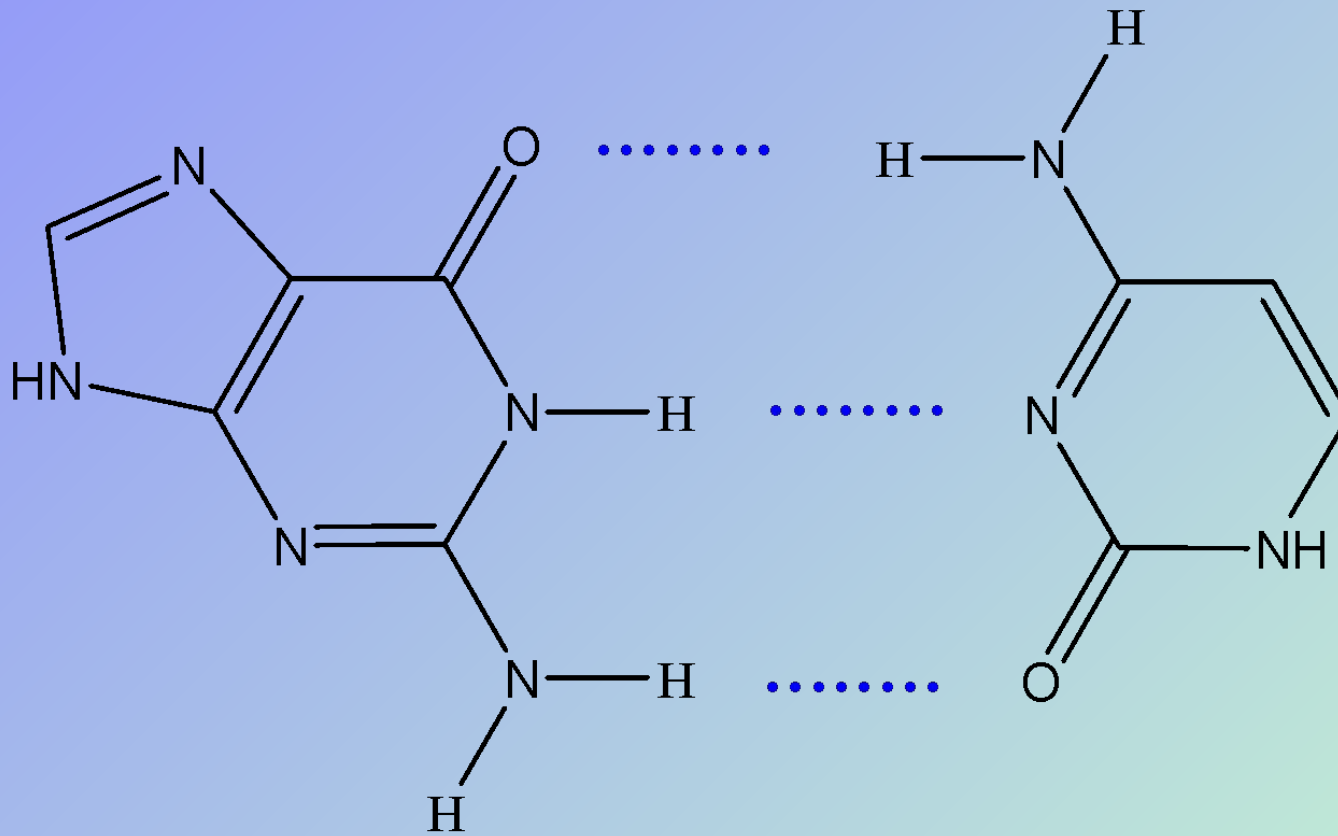
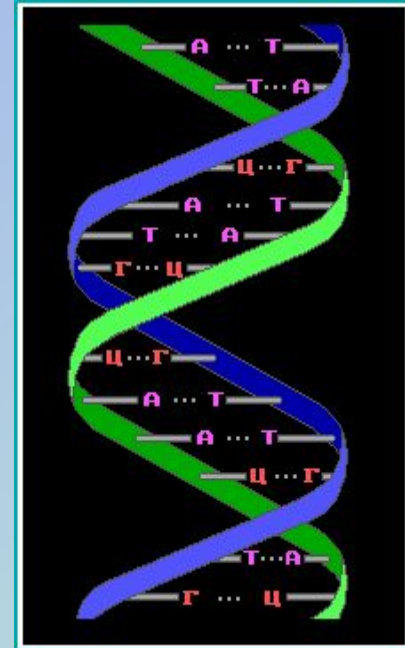


амфотерность спиртов



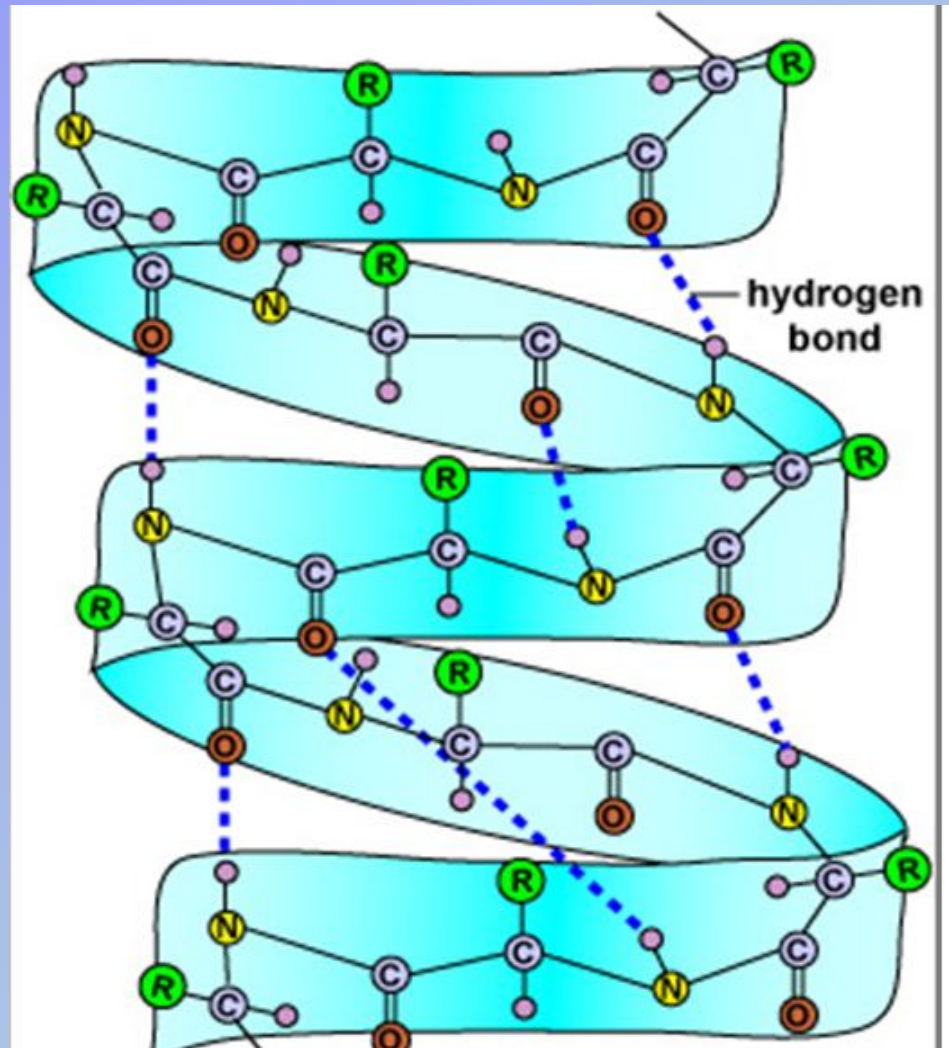
амфотерность аминокислот





гуанин

ЦИТОЗИН



Электронная теория Льюиса

кислота — акцептор пары электронов

основание — донор пары электронов



Кислота
Льюиса

Основание
Льюиса

Кислоты

жесткие

мягкие

**малый R
высокая ЭО
низкая
поляризуемость**



**большой R
низкая ЭО
высокая
поляризуемость**



Основания

ЖЕСТКИЕ

трудно окисляются
высокая ЭО
низкая поляризуемость



МЯГКИЕ

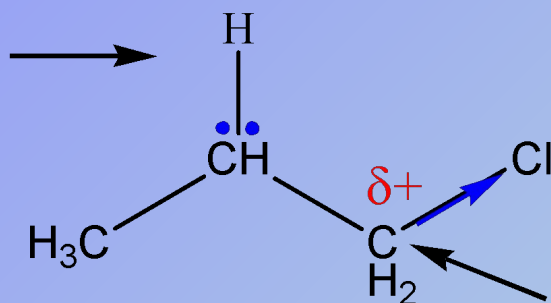
легко окисляются
низкая ЭО
высокая
поляризуемость



***ПЖМКО** – принцип жестких и мягких кислот и оснований (Пирсона):*

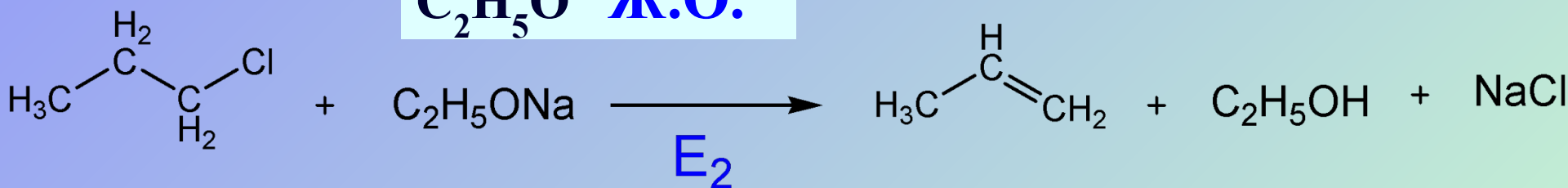
жесткие кислоты будут преимущественно связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями

H^+ - жесткая
кислота

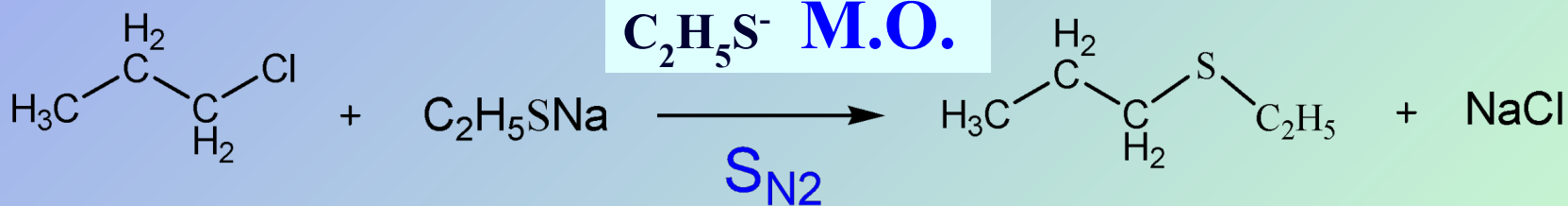


мягкая кислота

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ Ж.О.



$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ М.О.

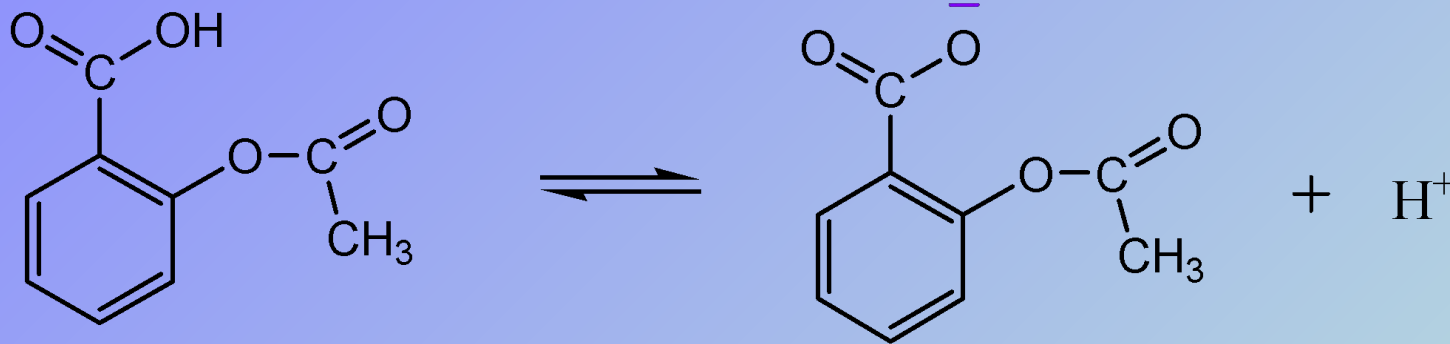


Кислотность, основность в биологических системах

- Большинство *БВС* и лекарственных средств – слабые кислоты или основания



- Важное значение имеет степень ионизации соединения в определенной среде
- Различия в степени ионизации обеспечивают избирательность действия



ацетилсалициловая

кислота pK_a 3,5

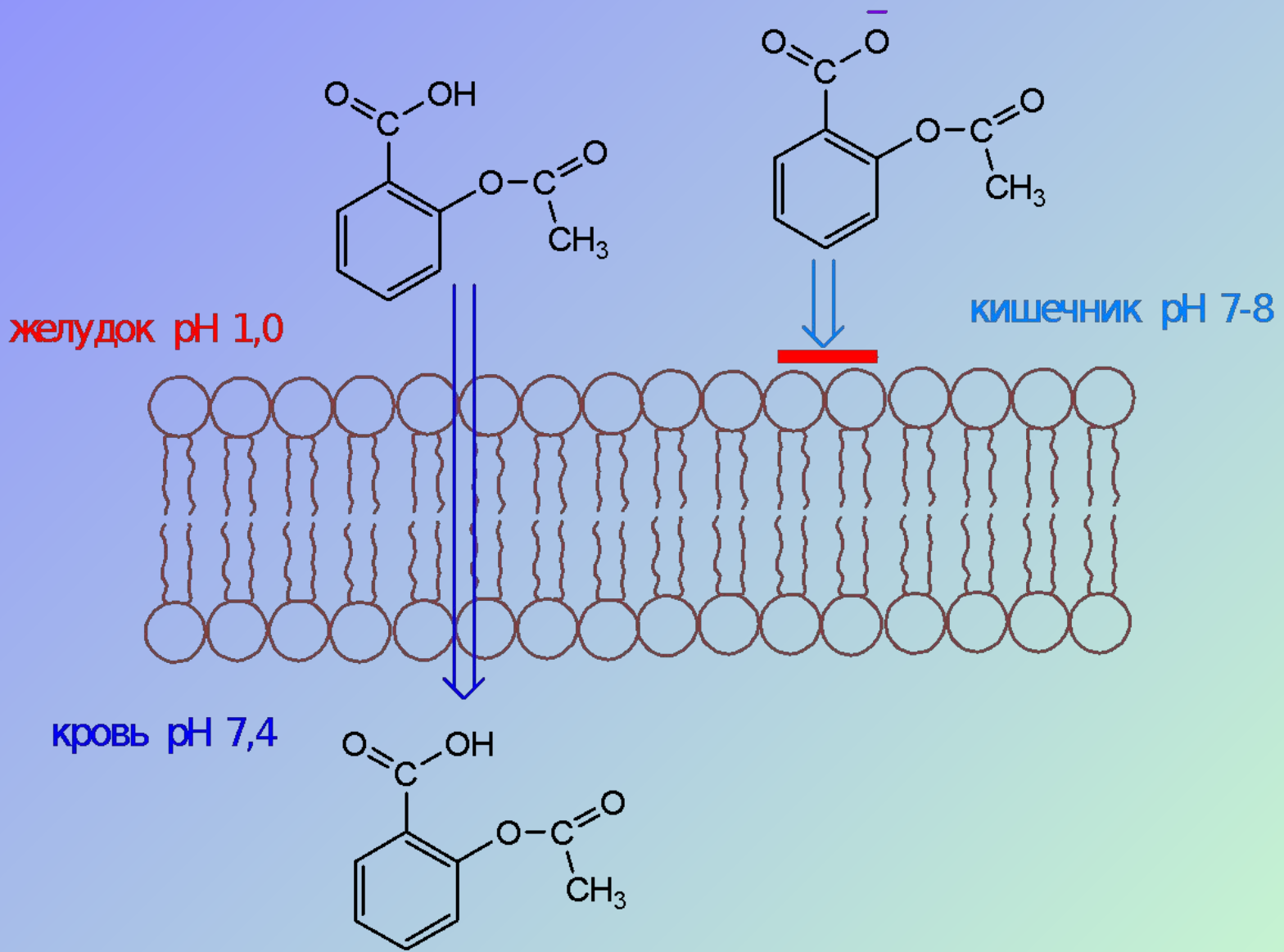
При $pH = 3,5$ 50% - в ионизированном состоянии

100

$1 + 10^{(3,5-3,5)}$

При $\uparrow pH$ (7,4) 99,99% ацетилсалициловой кислоты
будет находиться в ионизированной форме

При $pH = 1$ - в **не**ионизированном состоянии

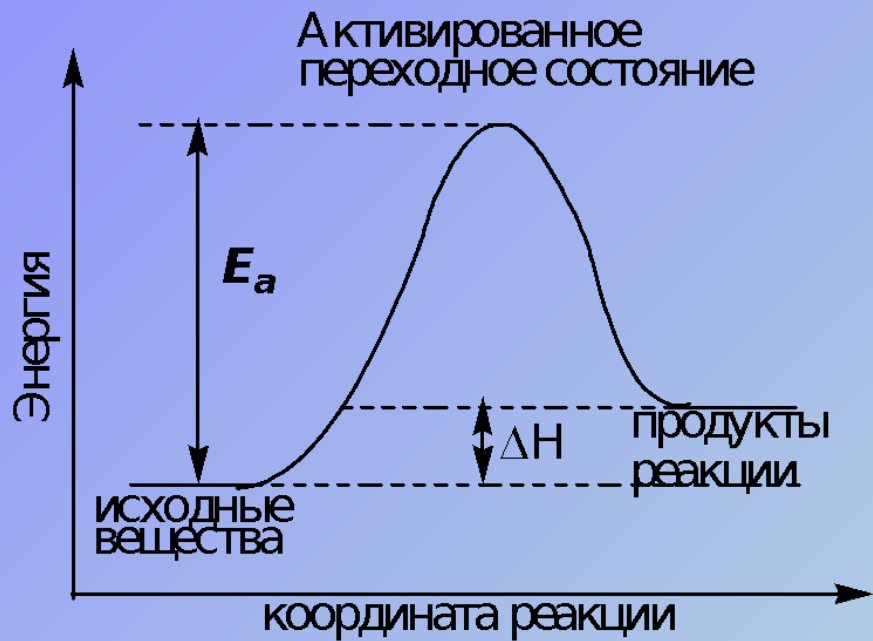


Классификация органических реакций

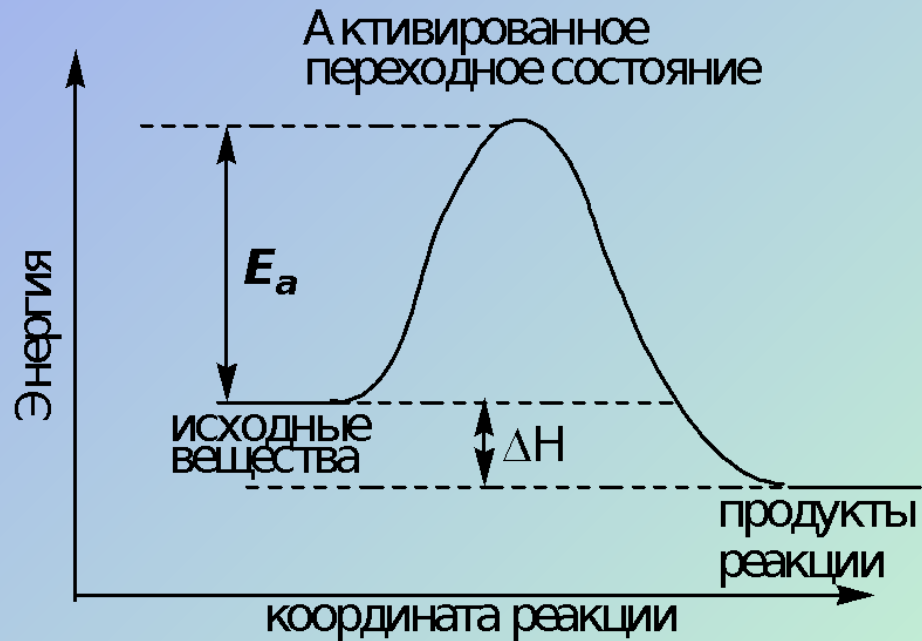
- В органической химии **субстрат** – это соединение, молекула которого поставляет атом углерода для образования связи
- **Реагент** – это действующее на субстрат вещество
- **Механизм реакции** – детальное описание процесса в результате которого исходные вещества превращаются в конечные продукты

- Для того чтобы осуществилась реакция, необходимо столкновение двух частиц, обладающих энергией, достаточной для преодоления *энергетического барьера реакции*

- Энергия необходимая для образования активированного комплекса называется *энергией активации (E_a)*



Эндотермический процесс



Экзотермический процесс

По направлению реакций с учетом
Классификация органических реакций
конечного результата:

□ р. замещения

Substitution - **S**

р. присоединения

Addition - **A**

р. отщепления

Elimination - **E**

р. перегруппировки

Isomerisation - **I**

р. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ

р. КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

По числу молекул, участвующих в стадии, определяющей скорость реакции:

- мономолекулярные*
- бимолекулярные*

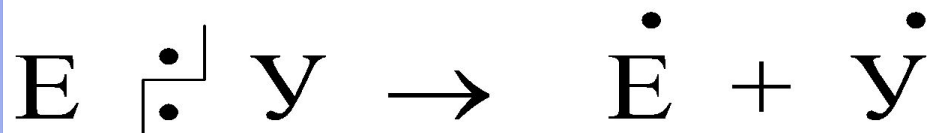
По характеру изменений связей в субстрате и реагенте

- радикальные*
- ионные*
- согласованные*

Радикальные реакции

Гомолитический разрыв связи

- свободные радикалы:

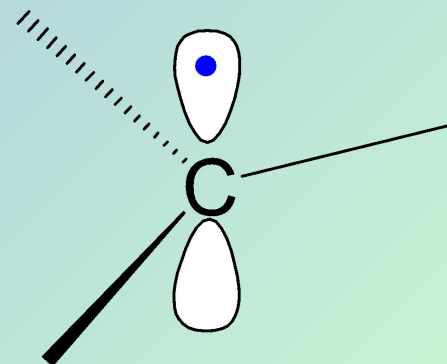


ГОМОЛИЗ

радикалы

sp^2 -гибридизация

плоскостное строение



Признаки радикальных реакций

1.гомолитически разрывается неполярная ковалентная связь

2.реакции протекают в газовой фазе или в неполярных растворителях

3.инициируются физическими (излучения, t), а также химическими факторами ($R-O-O-R$, Fe^{2+})

Признаки радикальных реакций

4. чувствительны к действию акцепторов электронов

5. являются цепными самоускоряющимися реакциями

Стадии радикальных реакций:

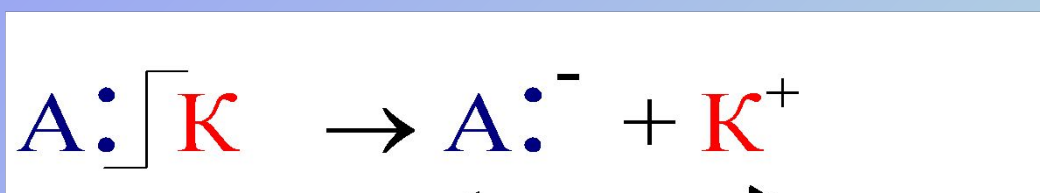
1. инициирование радикалов

2. рост цепи

3. обрыв цепи

Ионные реакции

Гетеролитический разрыв связи



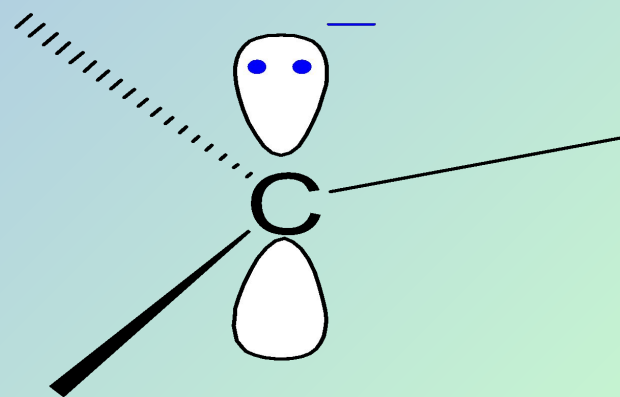
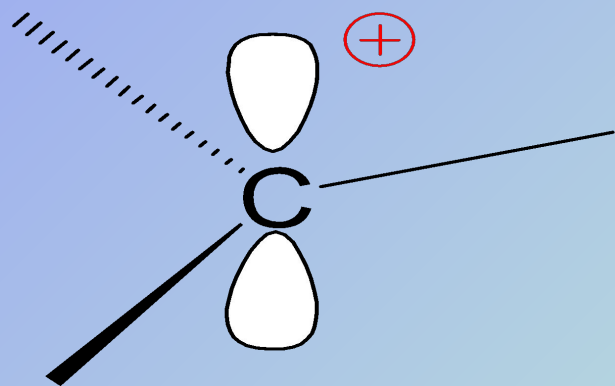
гетеролиз



анион



катион



Реагенты:

Нуклеофильные реагенты Nu

Образуют новые ковалентные связи с партнером, предоставляя для этого пару электронов

а) отрицательно заряженные ионы



б) молекулы, имеющие неподеленную пару электронов



Реагенты:

Электрофильные E

Образуют новые ковалентные связи за счет пары электронов партнера

а) положительно заряженные ионы

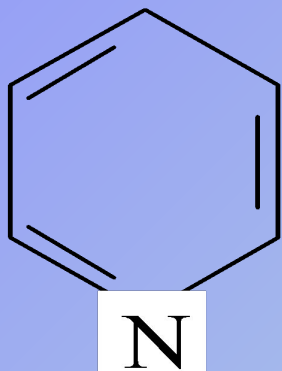


б) молекулы с частичным положительным зарядом на одном из атомов

Признаки ионных реакций

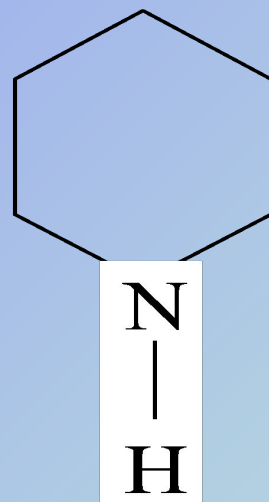
1. гетеролитически разрывается полярная ковалентная связь
2. реакции протекают в полярных растворителях
3. катализируются кислотами или основаниями

Основность гетероциклов



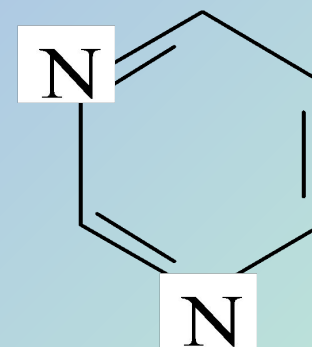
2 пиридин

sp^2



1 пиперидин

sp^3

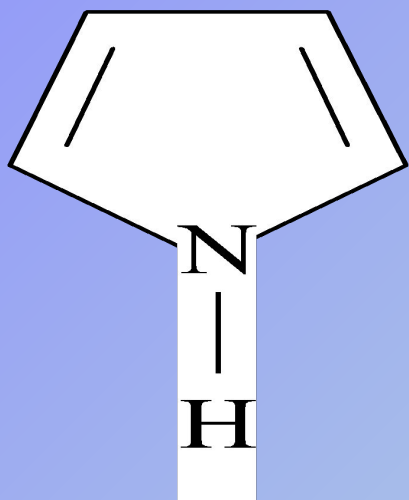


3

пириимидин

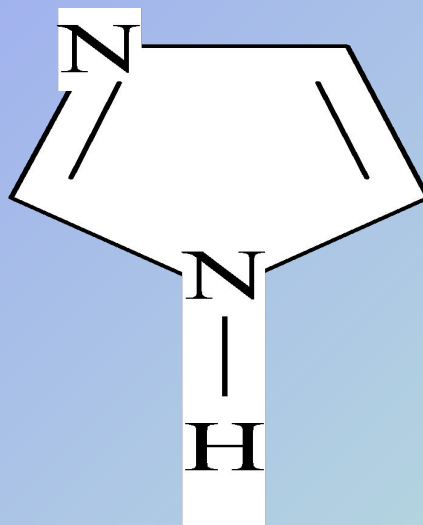
ЭА свойства
второго атома
азота

Основность гетероциклов



пиррол

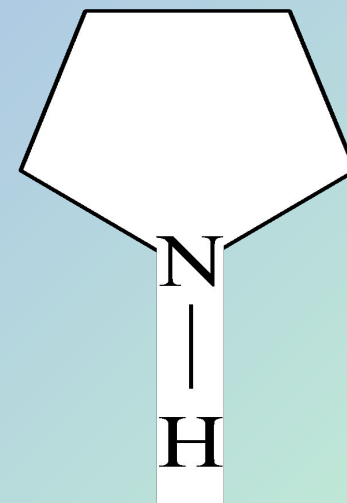
3



имидазол

sp^2

2



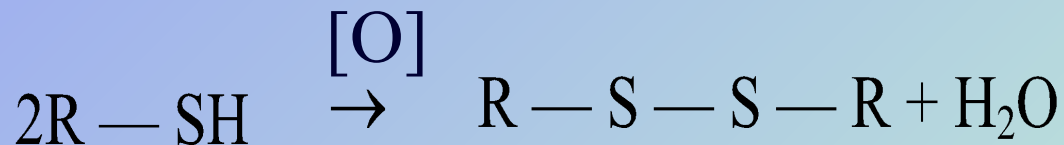
пирролидин

sp^3

1

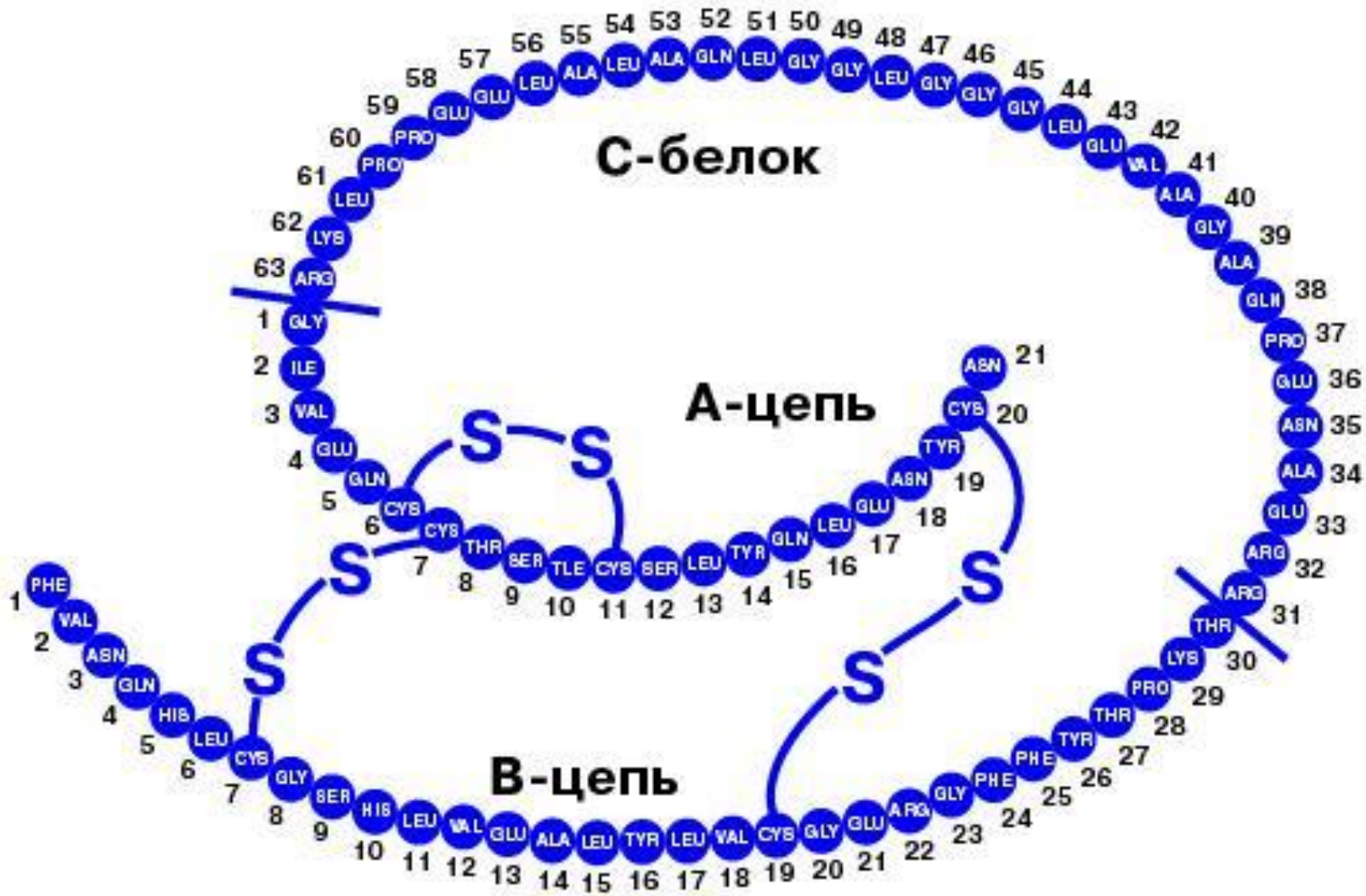
ТИОЛЫ ОКИСЛЯЮТСЯ ЛЕГКО

ТИОЛЫ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ ОКИСЛЯЮТСЯ ДО
дисульфидов



диалкилдисульфид

Антиоксиданты – вещества, препятствующие
окислению

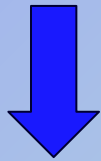


- Степень ионизации зависит от pH раствора и pK_a кислоты (или pK_{BH^+} основания)

$$\text{Степень ионизации кислоты} = \frac{100}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \\ (\% \text{ анионной формы})$$

$$\text{Степень ионизации основания} = \frac{100}{1 + 10^{(pH - pK_{BH^+})}} \\ (\% \text{ катионной формы})$$

□ Собственная кислотность проявляется в газовой фазе



□ Определяется только структурой соединения