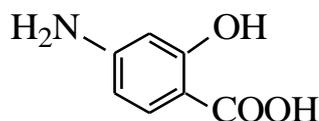
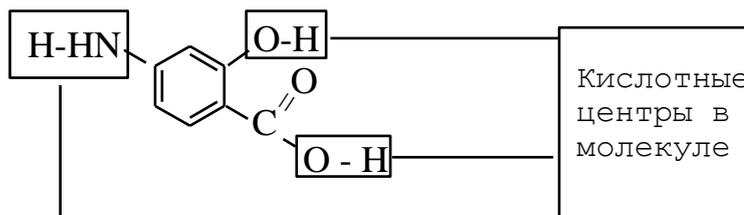


Обучающие задачи по кислотно-основным свойствам органических соединений

Задача 1. Укажите в молекуле *n*-аминосалициловой кислоты кислотные центры и определите порядок уменьшения их кислотности.



Решение: Найдем кислотные центры (элемент и связанный с ним водород).



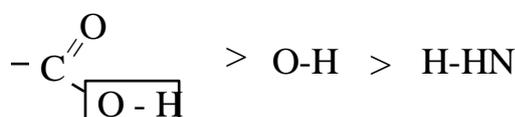
При сравнении кислотных центров, содержащих разные элементы, одним из критериев оценки кислотности служит электроотрицательность элемента. Во всех кислотных центрах в молекуле *n*-аминосалициловой кислоты протон связан с элементами первого периода (O, N). Исходя из большего значения электроотрицательности атома кислорода, можно заключить, что OH-кислотные центры будут наиболее сильными, а NH-кислотный центр — наиболее слабым.

О кислотности центров, содержащих одинаковые элементы, можно судить по стабильности соответствующих анионов. Так, в случае OH-кислотных центров в молекуле *n*-аминосалициловой кислоты сравнивают стабильность образующихся анионов.

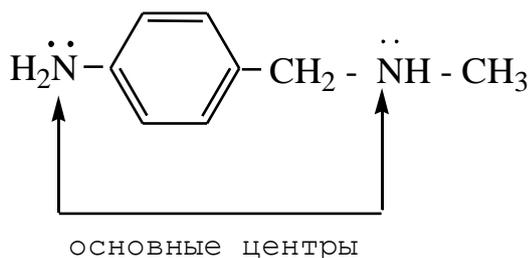
В карбоксилат-ионе отрицательный заряд в результате *p*,*π*-сопряжения равномерно распределен между двумя атомами кислорода, что обуславливает его высокую стабильность и соответственно более сильную кислотность карбоксильной группы. В феноксид-ионе в делокализации отрицательного заряда принимают участие менее электроотрицательные атомы углерода бензольного кольца. Таким образом, из двух OH-кислотных центров карбоксильная группа по кислотности будет превосходить фенольную гидроксильную группу.



Таким образом, кислотность кислотных центров уменьшается в следующем порядке:

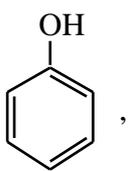


Задача 2. Определите центр протонирования в молекуле органического соединения.

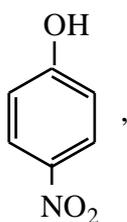


Решение. Способностью присоединять протон обладают соединения, проявляющие основные свойства. Сила оснований будет определяться концентрацией электронной плотности на основных центрах (центрах протонирования). Одна из аминогрупп в *m*-положении бензольного кольца находится в *p*, π -сопряжении с π -электронами бензольного кольца, что приводит к делокализации неподеленной пары электронов по общей сопряженной системе. Атом азота в алифатическом фрагменте $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ молекулы имеет не участвующую в сопряжении неподеленную пару электронов, которая обуславливает довольно сильные основные свойства. Основность этой замещенной аминогруппы благодаря электронодонорному влиянию алкильных групп сравнима с основностью вторичных алифатических аминов. Поэтому можно прогнозировать, что в данной органической молекуле протонирование будет происходить по более основному вторичному атому азота.

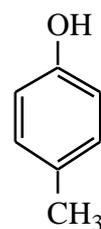
Задача 3. Используя теорию электронных эффектов, расположите следующие соединения в ряд по увеличению кислотности, укажите электронные эффекты заместителей. Кратко поясните ответ.



1

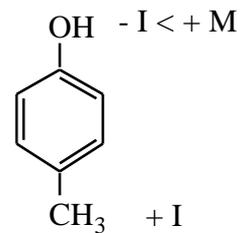
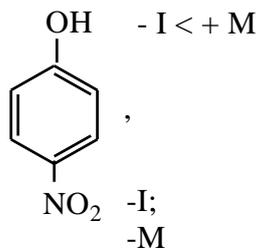
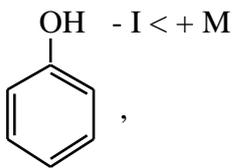


2



3

Решение. Распределение электронной плотности в молекуле можно качественно рассмотреть с помощью теории электронных эффектов. Рассмотрим электронные эффекты данных соединений:



Так как центр кислотности в трех соединениях одинаковый, то кислотность зависит от величины электронной плотности на атоме кислорода в кислотном центре: чем она меньше, тем сильнее кислота. Известно, что электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анион и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, наоборот, понижают. По электронным эффектам видно, что NO_2 -группа является электроноакцепторным заместителем, а CH_3 -группа электронодонорным заместителем, поэтому соединения будут располагаться в следующем порядке: $3 < 1 < 2$