

**ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ.
СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ.**

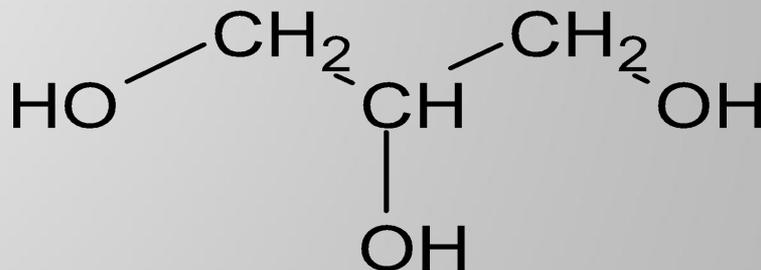
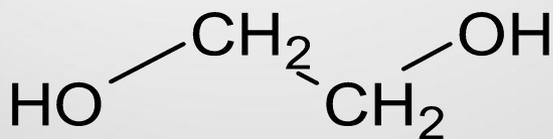
Спирты-производные углеводородов, в которых **ОН-** группа связана с **sp³-гибридным атомом углерода**.

КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

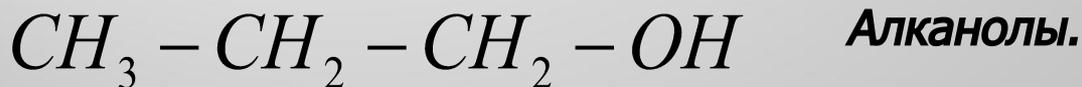
1. По числу **НО-** групп : одно-, двух-, трех-, полиатомные.

Одноатомные спирты:

У многоатомных спиртов НО- группы обычно находятся у **разных атомов углерода**



2. По природе углеводородного радикала:

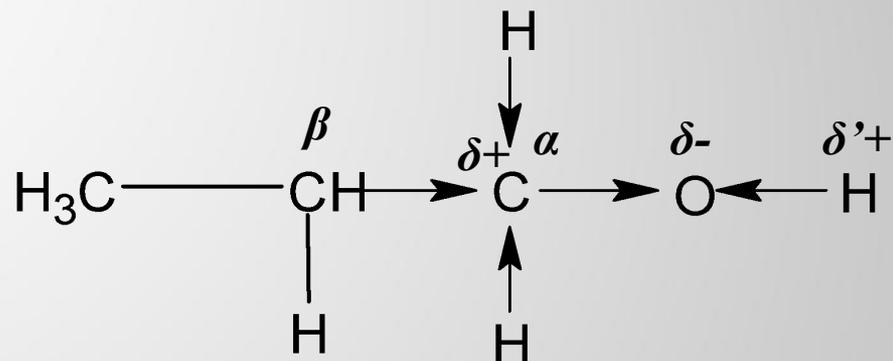


Пропанол-1

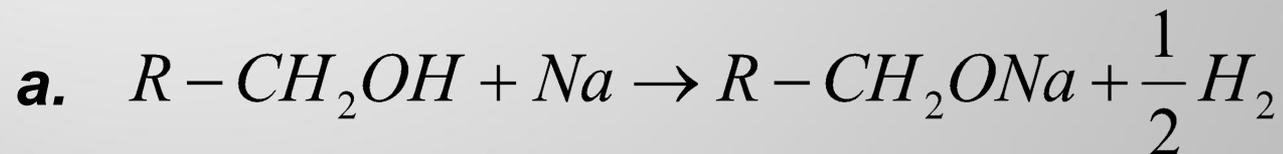


Аллиловый спирт

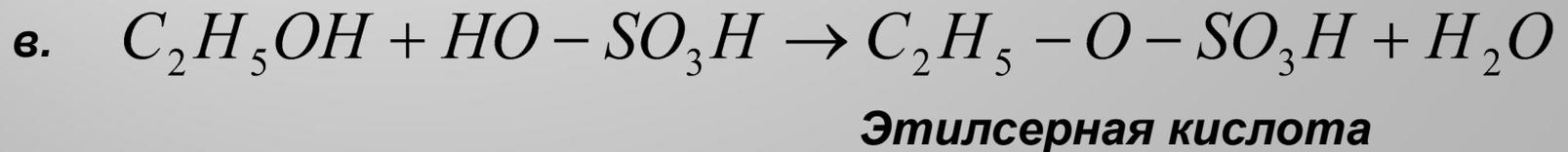
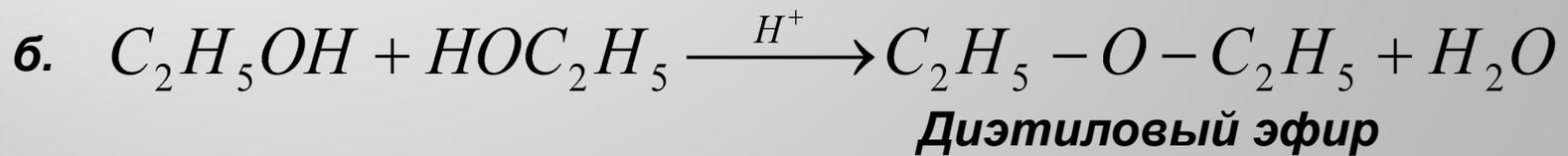
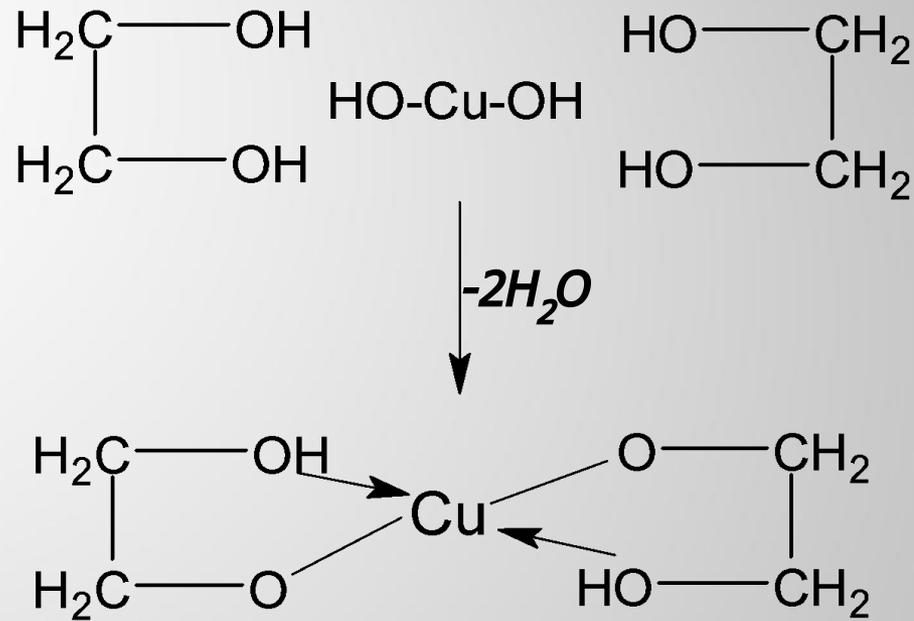
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

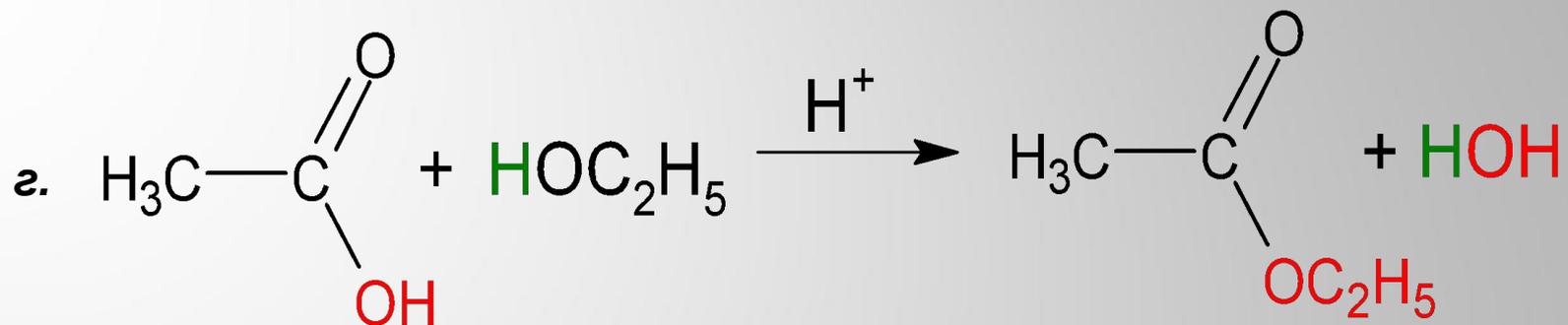


1. Кислотные свойства спиртов (по связи O-H)

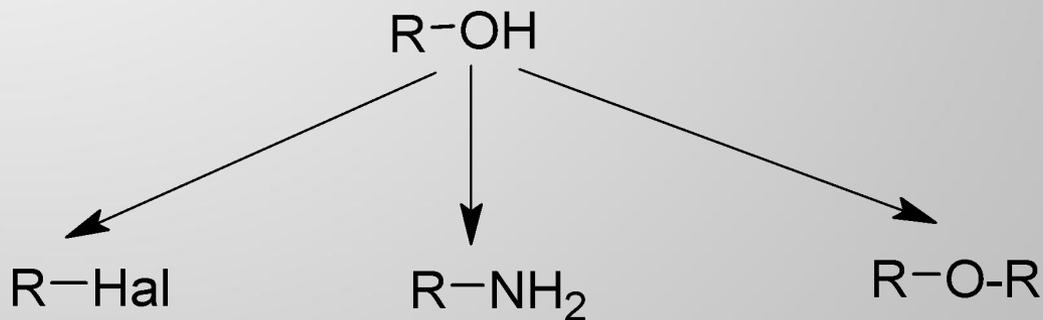


Спирты более слабые кислоты, чем вода. При переходе **от первичных к третичным спиртам кислотность падает.** А при переходе к **двух- и трехатомным спиртам – кислотность увеличивается.**



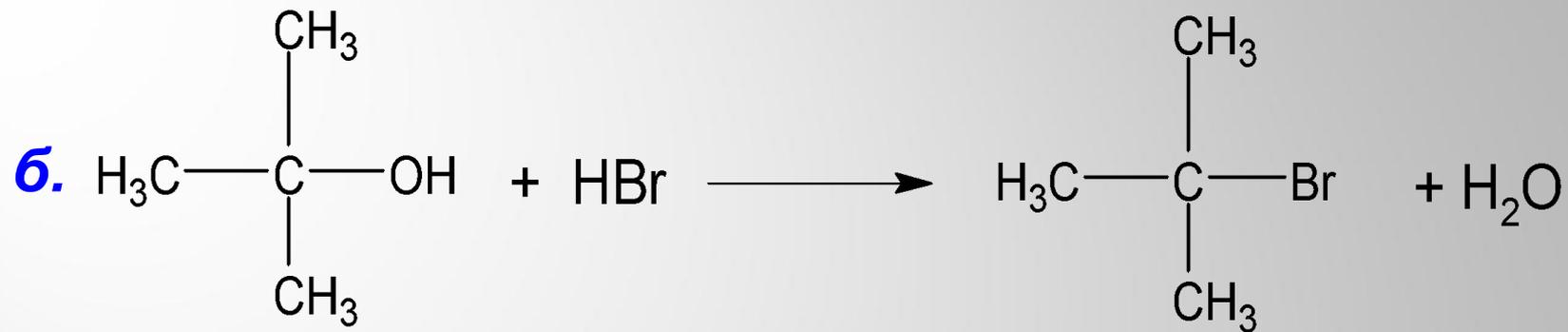


2. Реакции замещения HO-группы спиртов катализируются кислотами (S_N1 и S_N2 механизмы).



образование галогенидов



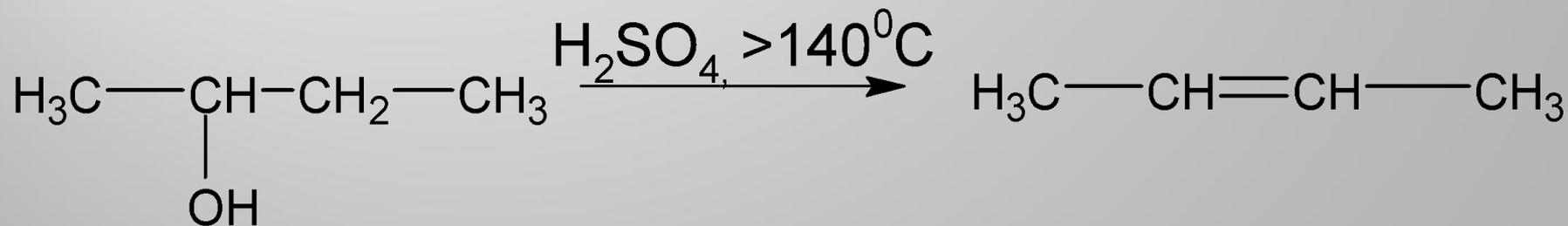
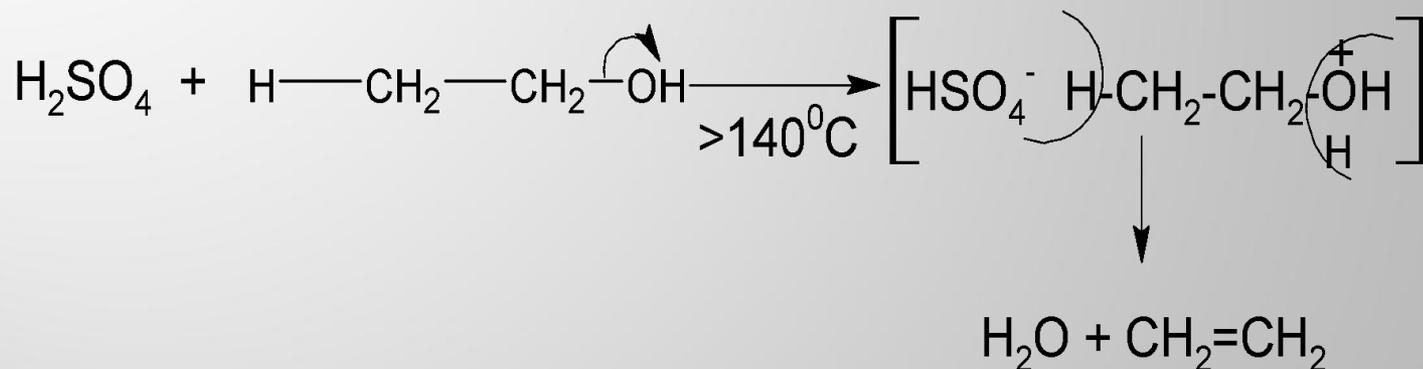


Механизм S_N1

3. Дегидратация спиртов (образование простых эфиров)

а. Межмолекулярная (S_N -механизм).

б. Внутримолекулярная (E-механизм)



4. Окисление спиртов.

В зависимости от положения HO -группы при окислении спиртов образуются различные продукты:

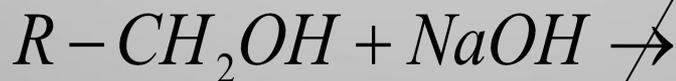
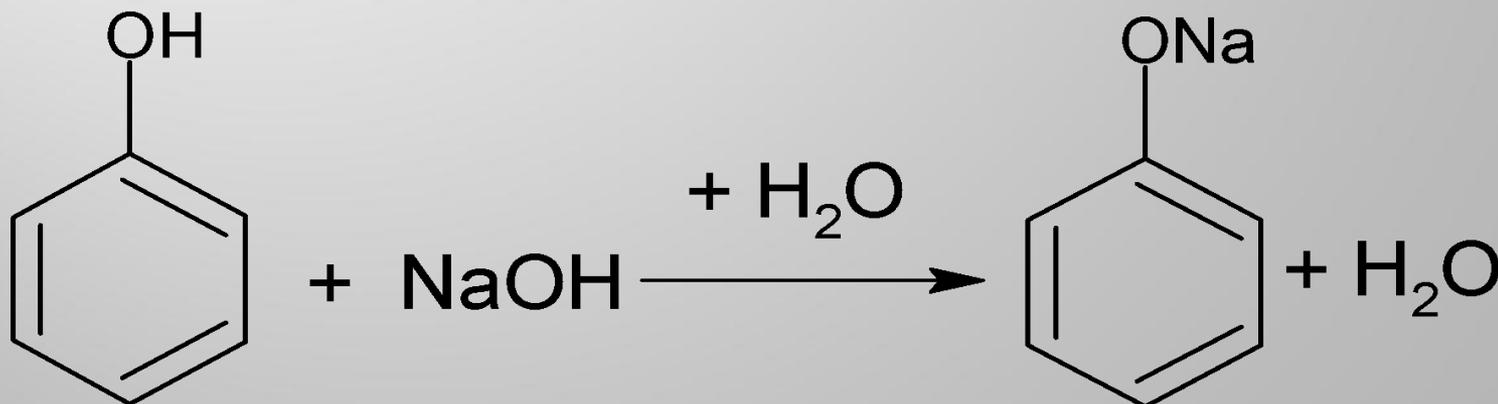
Первичные спирты сначала превращаются в альдегиды, которые потом дают кислоты;

вторичные спирты - дают кетоны;

третичные спирты в данных условиях не окисляются.

ФЕНОЛЫ

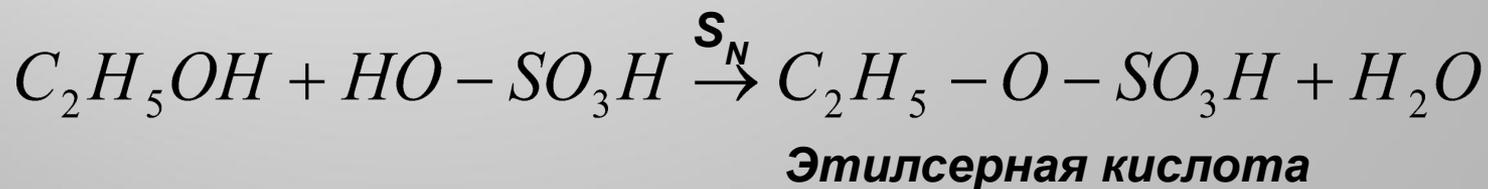
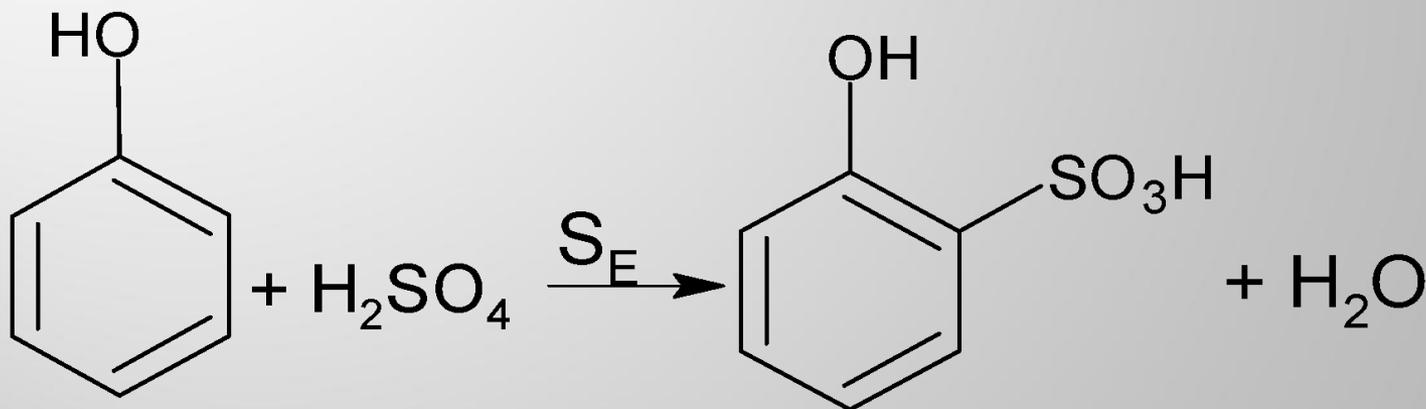
1. Кислотные свойства выражены сильнее, чем у спиртов.

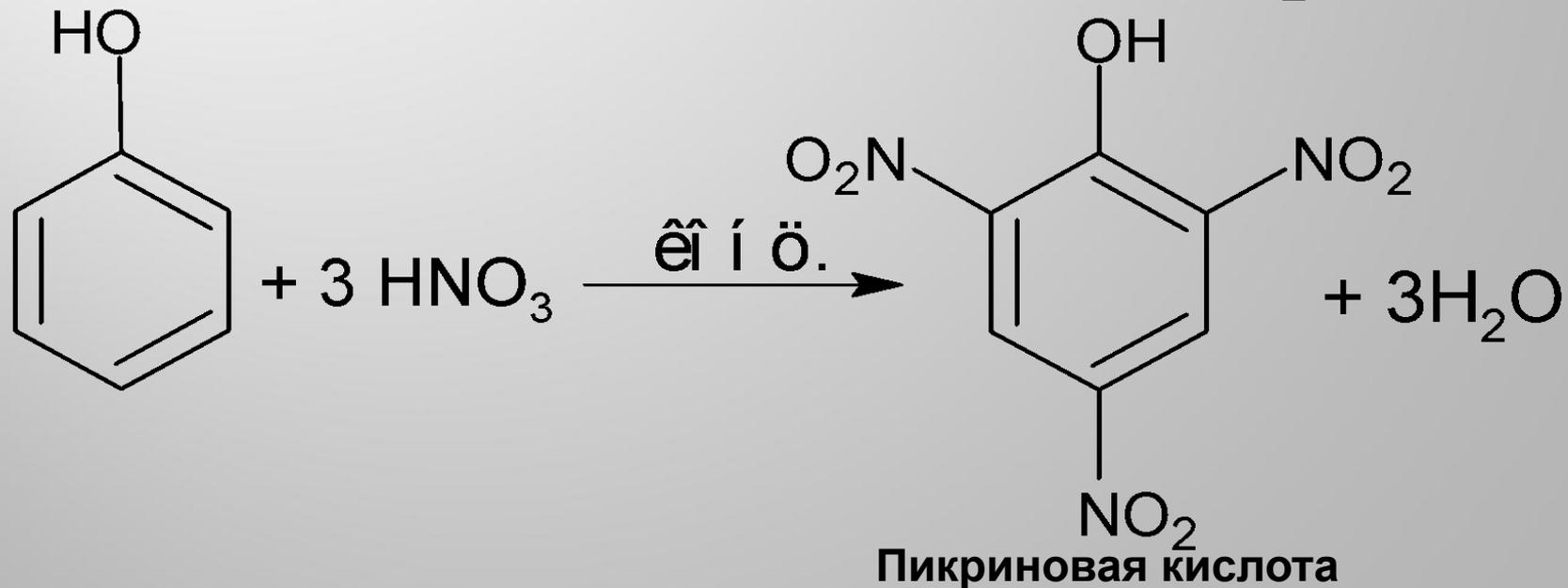
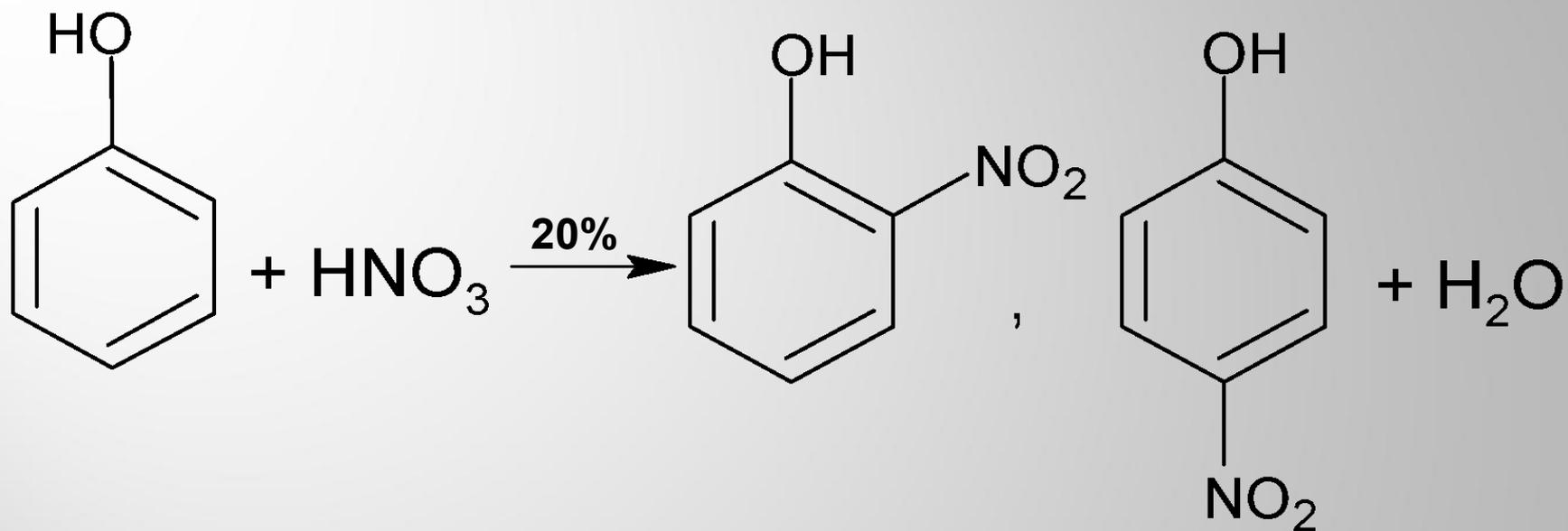


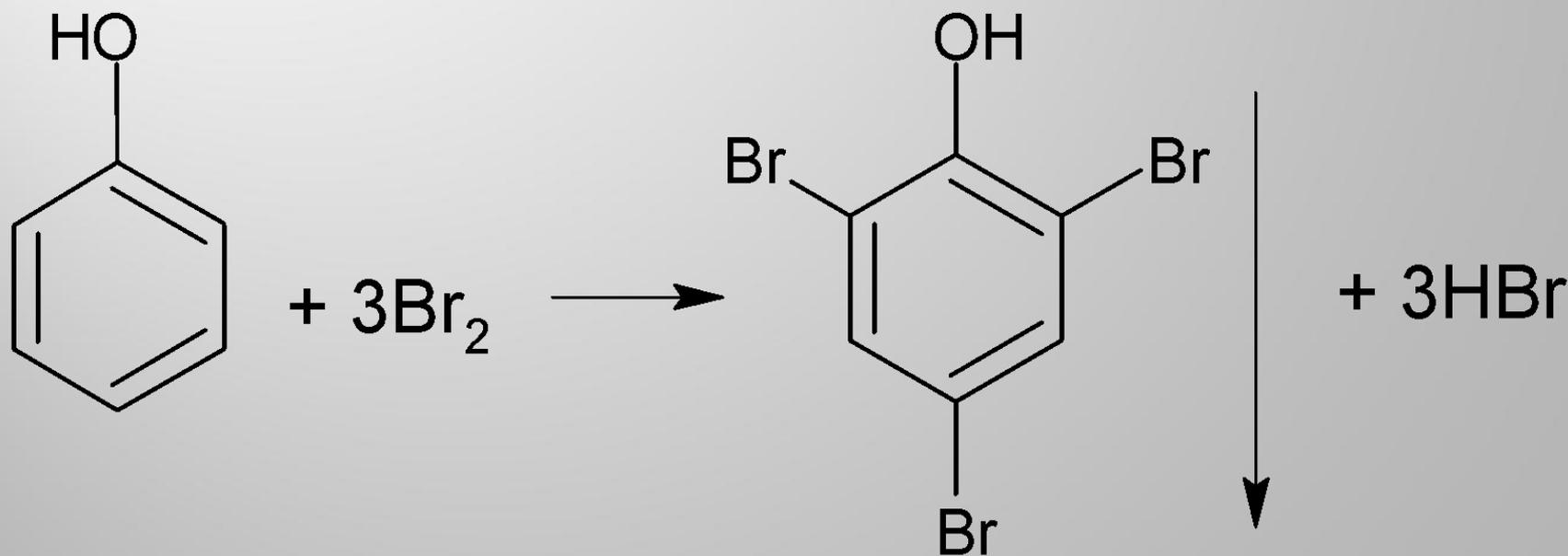
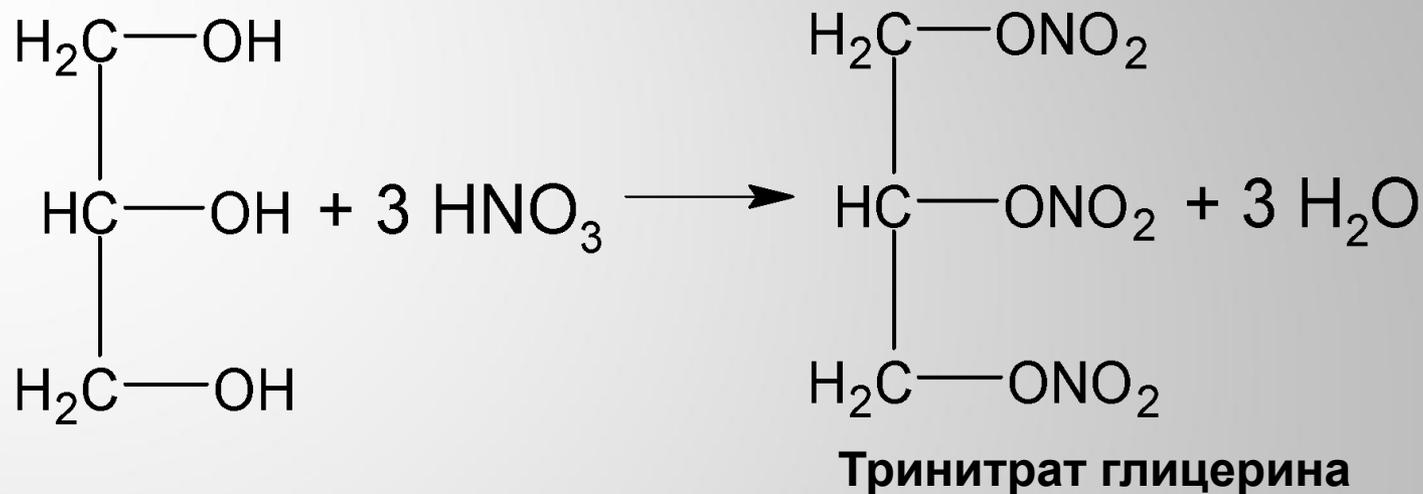
2. Электрофильное замещение:

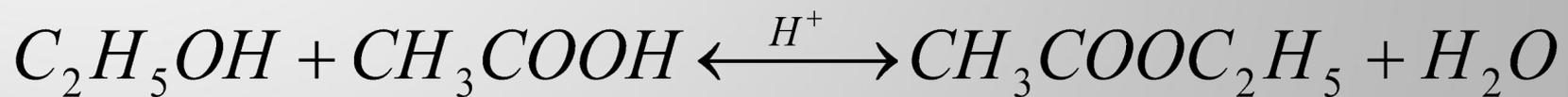
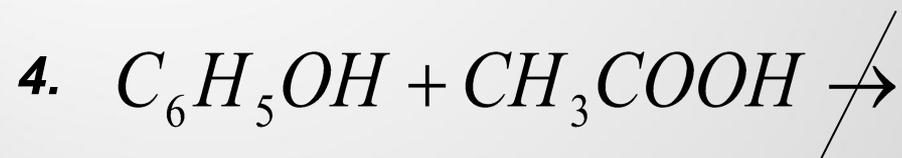
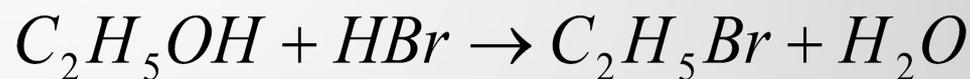
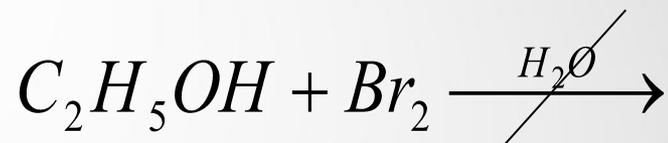
HO- группа в фенолах является ЭД (о- и п- ориентантом) и облегчает реакции электрофильного замещения.

Фенолы вступают в реакции, сульфирования, нитрования галогенирования.

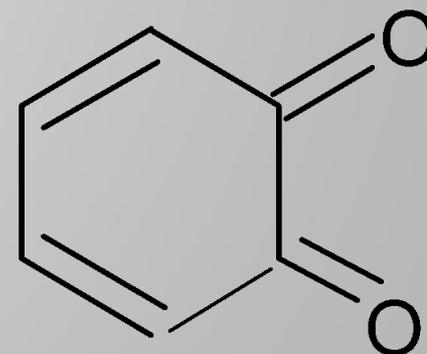
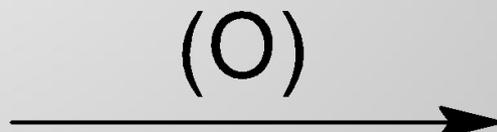
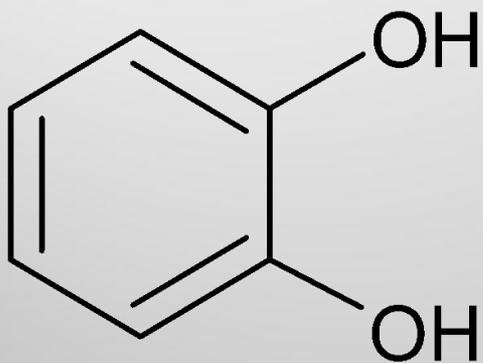
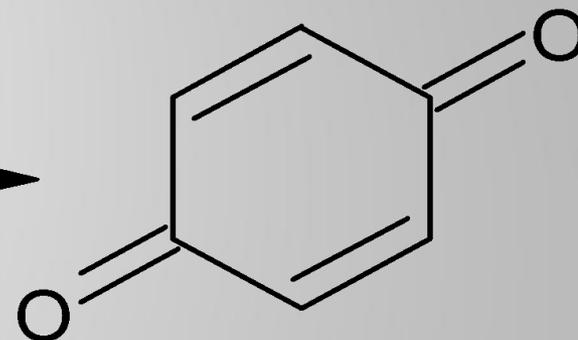
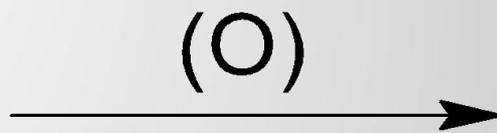
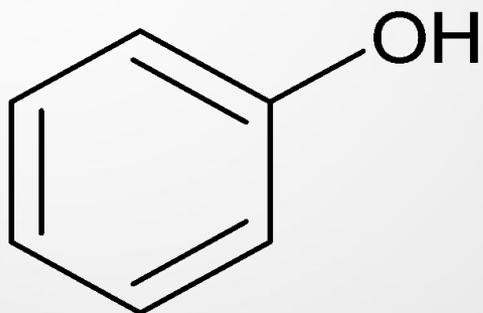






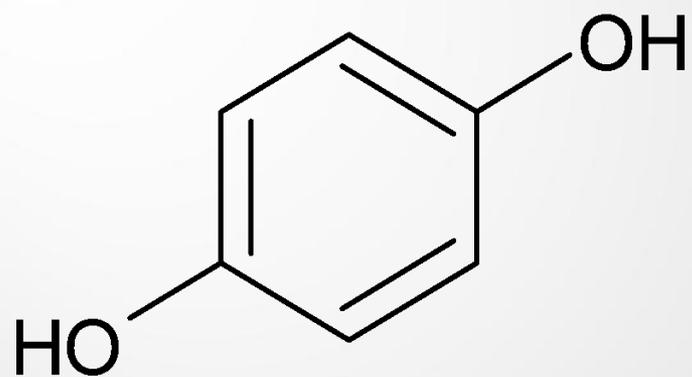


Окисление фенолов (CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$)

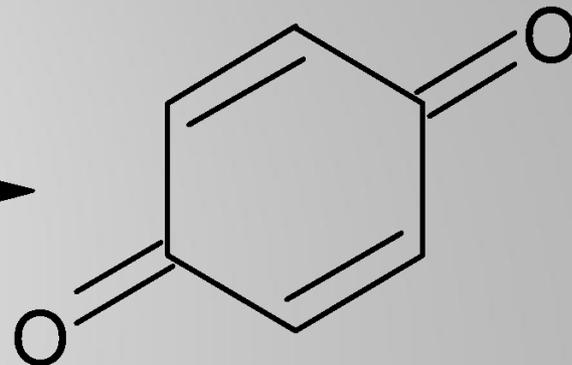
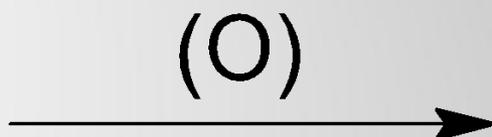


пирокатехин

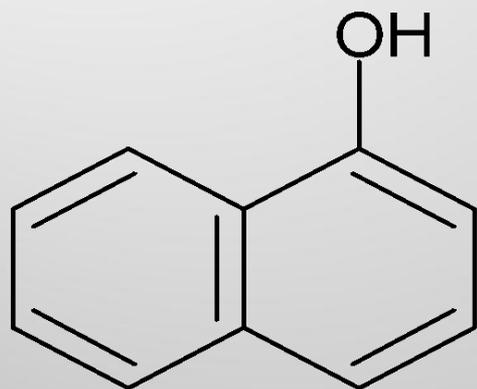
o-бензохинон



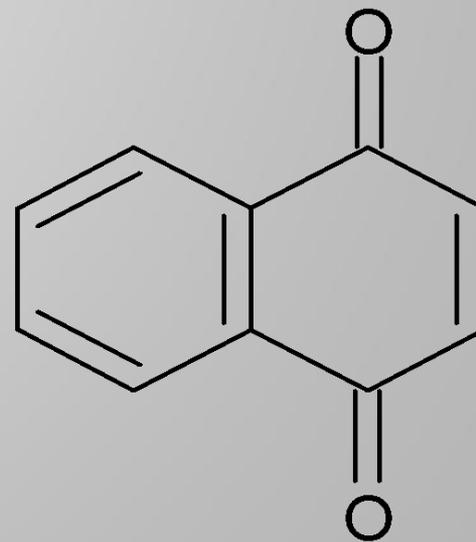
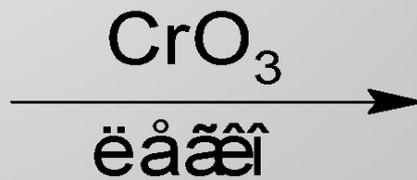
гидрохинон



п-бензохинон



α-нафтол



нафтохинон

Кисотно-основные свойства органических соединений

Кислотность и основность – важнейшие понятия, которые определяют многие свойства и биологическую активность органических соединений.

Существует несколько теорий, которые дают возможность классифицировать химические соединения на кислоты и основания.

В органической химии для объяснения кислотно-основных свойств применяют две основные теории:

- 1. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури;*
- 2. Теория Льюиса.**

ТЕОРИЯ БРЕНСТЕДА-ЛОУРИ

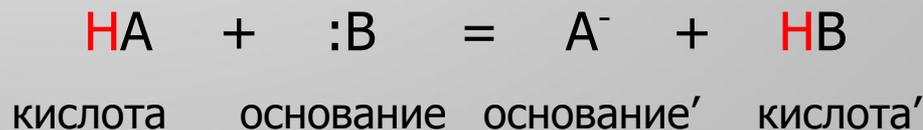
Эта теория связана с переносом протона, H^+ (протолитическая теория).

Согласно этой теории

Кислоты – вещества, которые в данной реакции способны отдавать протон (доноры протонов)

Основания – вещества, которые в данной реакции способны принимать протон (акцепторы протонов).

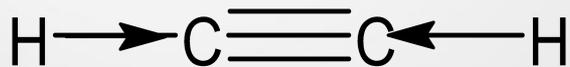
В общем виде для реакции:



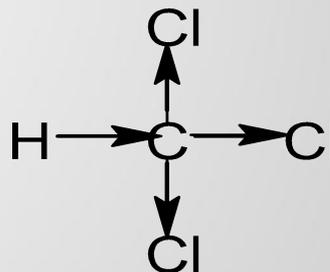
В органических соединениях атом водорода (H) связан с различными атомами чаще всего C, N, S, O.

Различают: CH-, NH-, OH-, SH- кислоты.

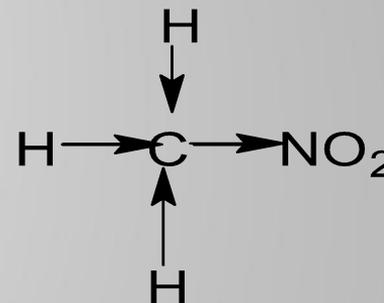
Примеры CH- кислот:



ацетилен

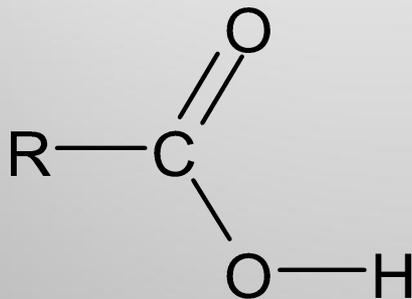


хлороформ

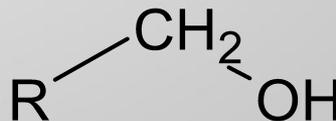


нитрометан

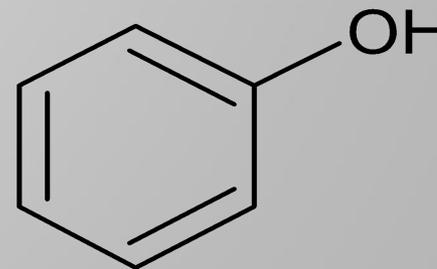
Примеры OH- кислот:



карбоновые
кислоты

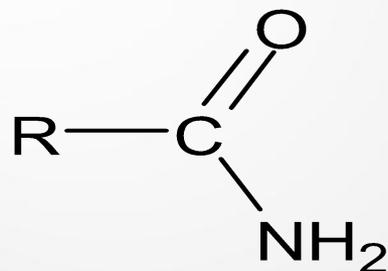


спирты

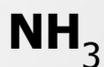


фенол

Примеры NH- кислот:

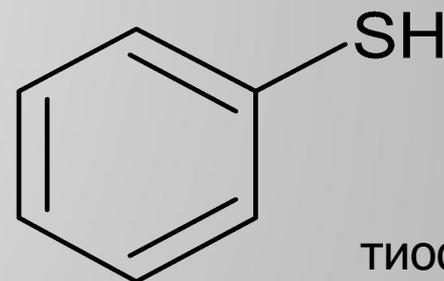
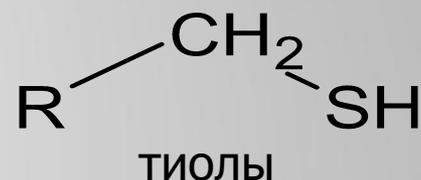


амиды



аммиак

Примеры SH- кислот:



Органические основания для соединения с H^+ должны иметь либо неподеленную электронную пару



Либо быть анионами:

Т.к. органических соединений много и не все они растворимы в воде или других полярных растворителях (например, жидкий аммиак), невозможно для каждого вещества иметь количественную характеристику кислотных свойств.

Поэтому чаще используют качественный подход к оценке кислотных свойств, который основан на оценке стабильности сопряженного основания

Сила кислоты определяется стабильностью сопряженного основания (аниона), который образуется из этой кислоты.

Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота.

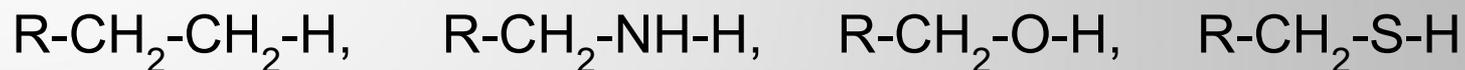
С другой стороны, **кислоты – это доноры протонов. Чем легче оторвать протон, тем сильнее кислота.**

От чего зависит легкость отдачи протона?

Рассмотрим факторы, влияющие на кислотность органических соединений.

1. Природа атома в кислотном центре.

Этот фактор связан с поляризуемостью и электроотрицательностью элемента в кислотном центре.



По возрастанию кислотности кислоты Бренстеда располагаются в следующем порядке

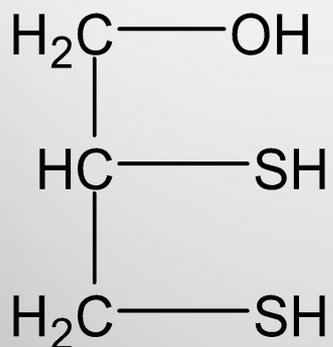
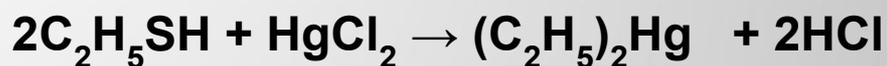


В таком же порядке возрастает стабильность соответствующих анионов (сопряженных оснований):



Атом серы больше по размеру и легче поляризуется, чем элементы второго периода. Отрицательный заряд на атоме серы делокализуется в большей степени. Поэтому тиолят-анион (RS^-) стабильнее, чем алкоксид-анион (RO^-).

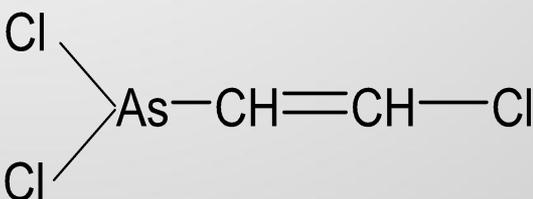
Эта зависимость подтверждается и химическими реакциями: так тиолы, как более сильные кислоты реагируют со щелочами, солями тяжелых металлов.



BAL

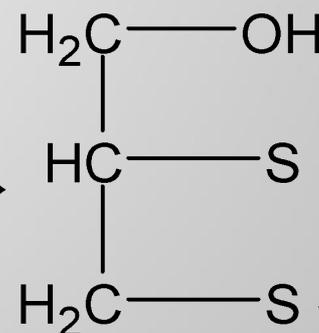
Британский
антилюизит

+
Cl
Cl

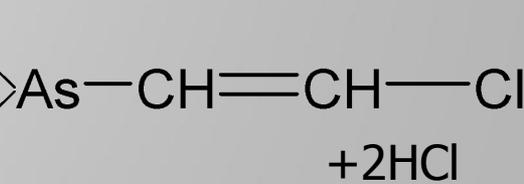


ЛЮИЗИТ

→



→



+2HCl

Нетоксичное
производное

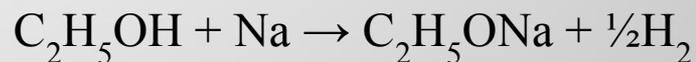
Значения электроотрицательности:

$\text{C}(\text{sp}^3) = 2.5$; $\text{C}(\text{sp}) = 2.75$; $\text{N} = 3.0$; $\text{O} = 3.5$; $\text{S} = 2.5$



Чем более электроотрицательным является элемент в кислотном центре, тем прочнее он несет отрицательный заряд и тем стабильнее образующийся анион. При этом способность отдачи протона усиливается, а значит усиливаются и кислотные свойства вещества.

Спирты, как слабые кислоты практически не реагируют со щелочами, но реагируют с активными металлами:



Амины и углеводороды не проявляют заметных кислотных свойств.

2. Влияние на кислотность электронных эффектов заместителей.

Независимо от механизма передачи электронного эффекта заместителя в общем случае выполняется правило:

Электроноакцепторные заместители усиливают кислотность,

Формула	K_a	pK_a
ClCH_2COOH	$1.38 \cdot 10^{-3}$	2.86
BrCH_2COOH	$1.26 \cdot 10^{-3}$	2.90
FCH_2COOH	$2.17 \cdot 10^{-3}$	2.66
Cl_2CHCOOH	$5.62 \cdot 10^{-2}$	1.25
Cl_3CCOOH	$2.19 \cdot 10^{-1}$	0.66

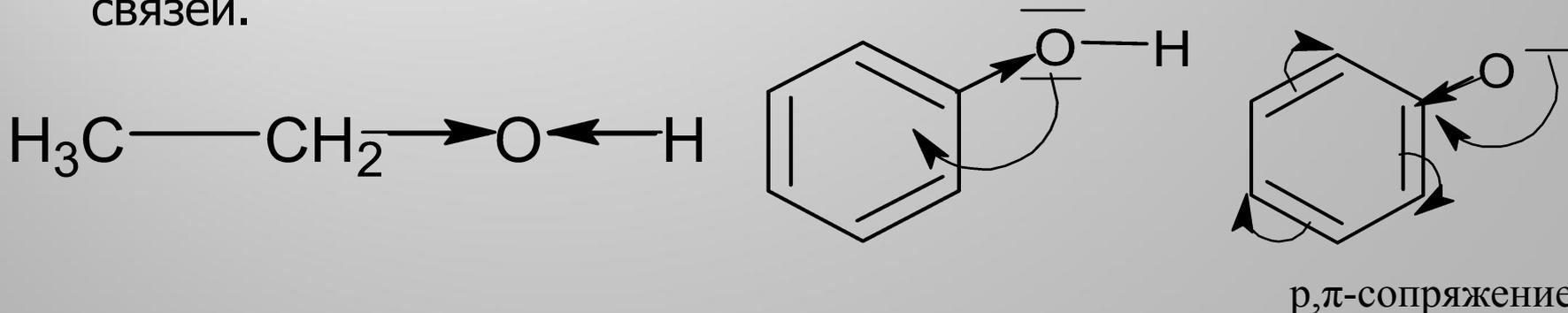
электронодонорные заместители понижают кислотность.

Формула	K_a	pK_a
HCOOH	$1.7 \cdot 10^{-4}$	3.75
CH_3COOH	$1.75 \cdot 10^{-5}$	4.76
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$	4.87

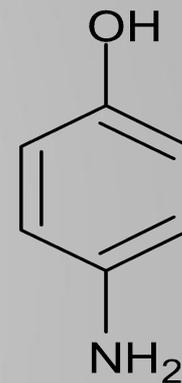
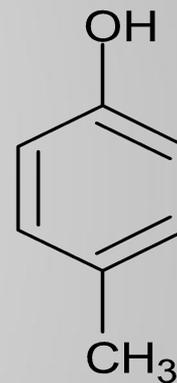
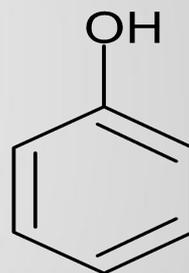
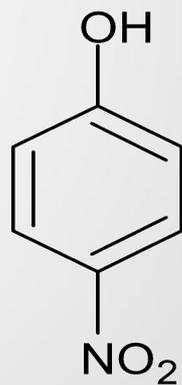
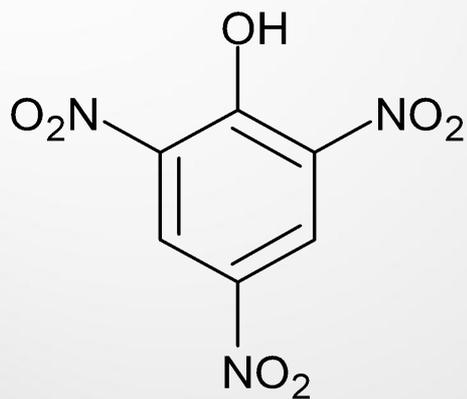
3. Стабилизация иона за счет сопряжения.

Сравним кислотные свойства спиртов и фенолов :

Стабильность аниона повышается, если имеется возможность делокализации отрицательного заряда по системе сопряженных связей.



И в фенолах заместители влияют на кислотные свойства по тем же правилам.



pK_a

0,8

7,1

10

10,1

10,5