

# Кафедра химии



**Тема лекции:  
Кислотно-основные свойства  
органических веществ  
Спирты. Фенолы. Простые эфиры.**

# I. Определение понятий «кислота» и «основание»

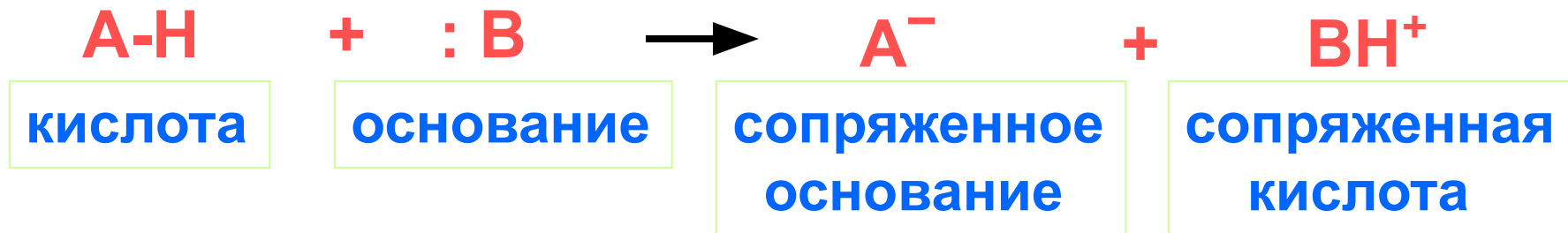
Соединение	О п р е д е л е н и е		
	По Аррениусу	По Бренстеду	По Льюису
<b>Кислота</b>	Донор $H^+$	Донор $H^+$	Акцептор эл. пары
<b>Основание</b>	Донор $OH^-$	Акцептор $H^+$	Донор эл. пары

## Кислотность и основность по Бренстеду-Лоури

**Кислоты** – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон  $H^+$

**Основания** – нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон  $H^+$

В общем виде:



**Правило:** сильной кислоте соответствует слабое основание, и наоборот.

Удобно выражать силу кислот и оснований в одной шкале ( $pK_a$ ) подобно тому, как pH одинаково характеризует и кислотность, и основность.

Для оснований величина  $pK_a$  обычно отражает силу сопряженной кислоты – протонной формы основания  $pK_{\text{BH}^+}$

**Чем  $> pK_a$ , тем слабее кислота и сильнее основание.**

## II. Кислоты и основания в биологии и медицине

$pK_a$  используются:

- для установления структуры природных и синтетических веществ, т.к.  $pK_a$  зависят от природы радикалов;

- для установления связи между диссоциацией веществ и их фармакологическим действием;

незаряженные молекулы и ионы обладают разными биологическими свойствами, т.к. у них различная проницаемость через липидные мембраны.

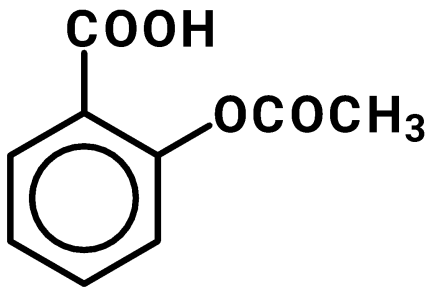
**Всасывание лекарств зависит от  $pK_a$  и растворимости.**

Пример:

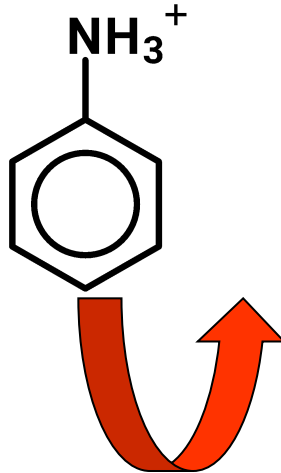
**Желудок**  
pH = 1

**Кишечник**  
pH = 7(8)

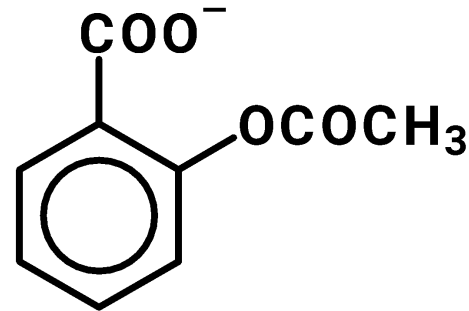
аспирин



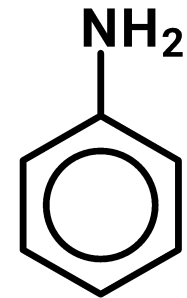
анилин



аспирин



анилин



Липидная мембрана

Плазма крови (pH = 7,4)



Зная величину  $pK_a$  биосустрата можно определить, в какой форме он будет находиться при том или ином значении  $pH$  организма.



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \longrightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Если:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{99}{1} \longrightarrow pH > pK_a + 2;$$

(ионная форма)

Если:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{1}{99} \longrightarrow pH < pK_a - 2$$

(молекулярная форма)

Таким образом, при  $pH = pK_a \pm 2$  - смесь ионной и молекулярной

форм.

# Типы органических кислот

## Органические кислоты

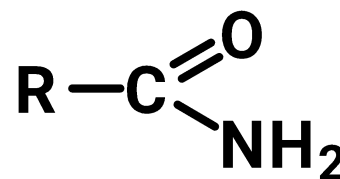
**ОН-кислоты**

$\text{RCOOH}$   
 $\text{AlkOH}$   
 $\text{ArOH}$

**SH-кислоты**

$\text{AlkSH}$   
 $\text{ArSH}$

**NH-кислоты**



$\text{RNH}_2$

**СН-кислоты**

$\text{CH}_4$   
 $\text{C}_2\text{H}_2$   
 $\text{CHCl}_3$   
 $\text{CH}_3\text{NO}_2$

При оценке кислотности органических соединений прогнозируют стабильность аниона, образующегося при диссоциации кислоты ( $A^-$ ).

**Факторы, влияющие на стабильность аниона:**

**1. Природа кислотного центра, т.е. элемента, связанного с атомом водорода.**

**2. Возможность делокализации заряда:**  
а) за счет сопряжения;  
б) за счет влияния заместителей.

**3. Влияние растворителя.**



# 1. Природа атома в кислотном центре

а) по периоду (слева направо):

**СН-кислота** < **NH-кислота** < **ОН-кислота**



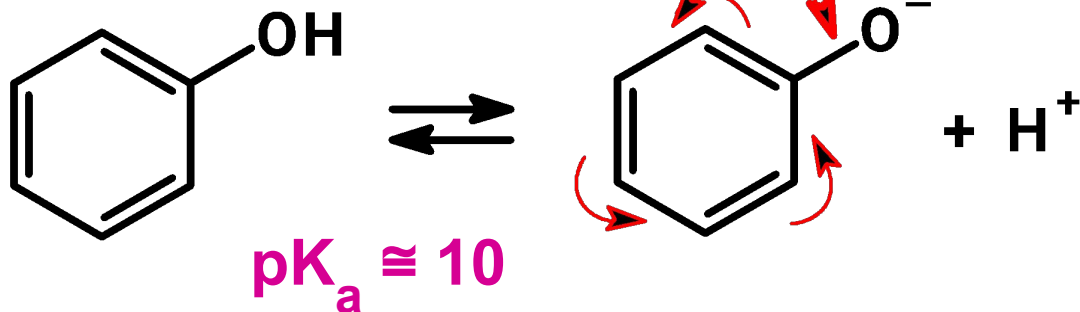
б) по группе (сверху вниз):

**ОН-кислота** < **SH-кислота**

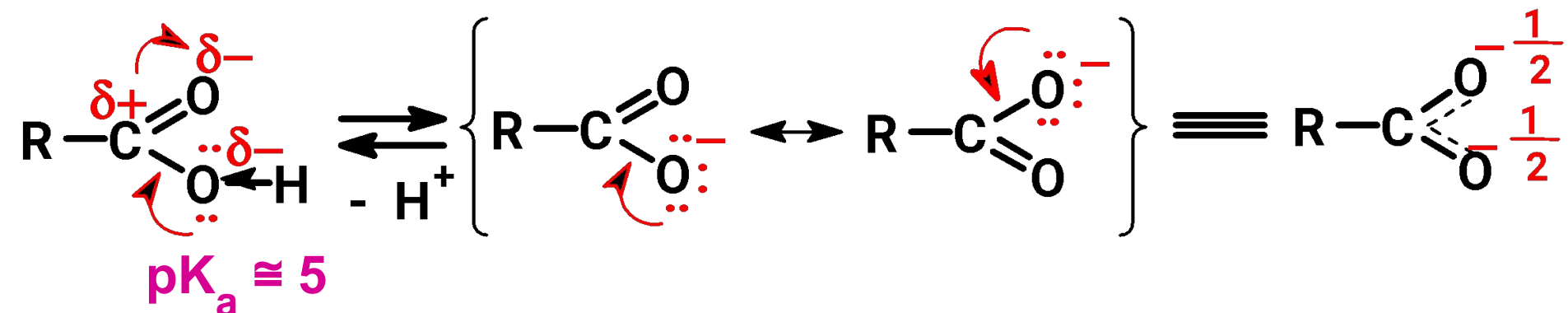


## 2. Делокализация отрицательного заряда: а) за счет сопряжения

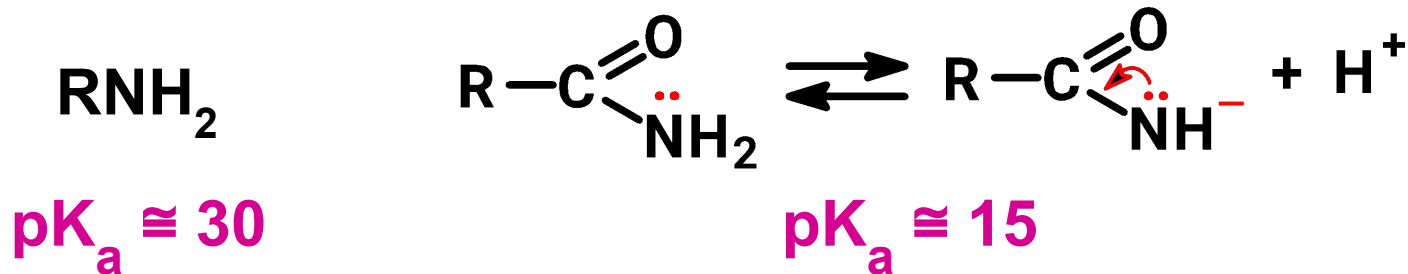
### Пример 1



### Пример 2



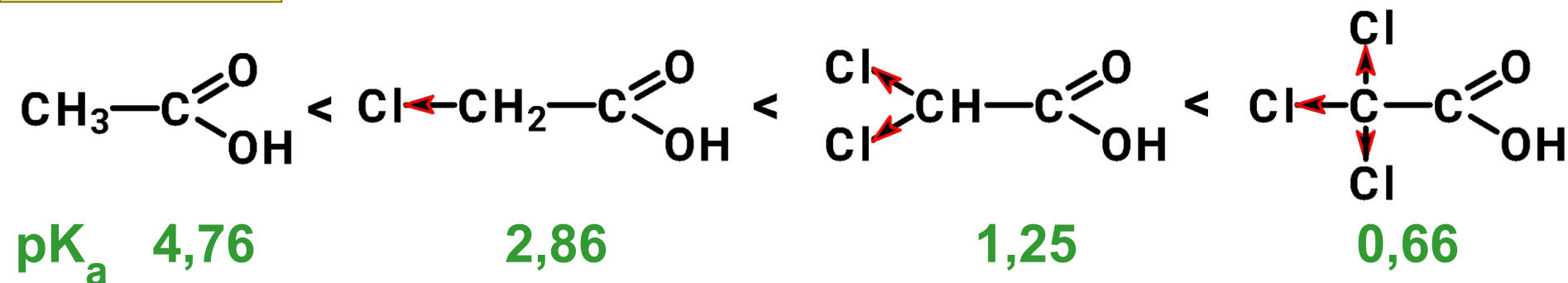
### Пример 3



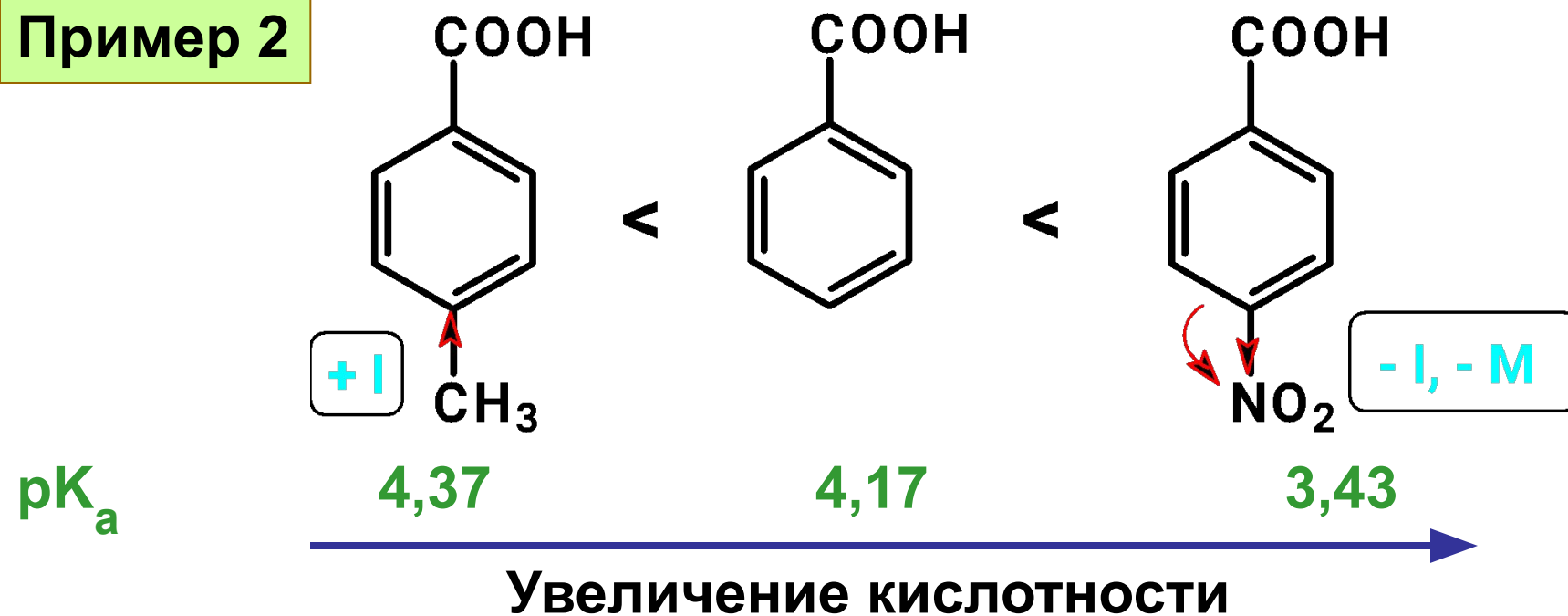
## б) за счет электронных эффектов заместителей

ЭА (-I, -M) заместители увеличивают кислотность, а ЭД (+I, +M) заместители – уменьшают.

### Пример 1



### Пример 2



# IV. Типы органических оснований

## ОСНОВАНИЯ

**n-Основания (ониевые)**  
(центр основности – атом с неподеленной электронной парой)

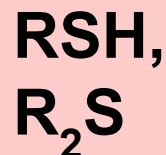
**N-основания**



**(O-основания)**



**(S-основания)**



- **$\pi$ -Основания**
- **( $\pi$ -комплексы)**
- (центр основности – двойная связь)

**Алкены, диены**

**Арены**

## Сила основания определяется:

- доступностью электронной пары гетероатома, которая зависит от ОЭО и поляризуемости;
- стабильностью образующегося катиона (сопряженной кислоты  $\text{BH}^+$ );
- влиянием растворителя.

По периоду:



ОЭО



ОСНОВНОСТЬ

По группе:



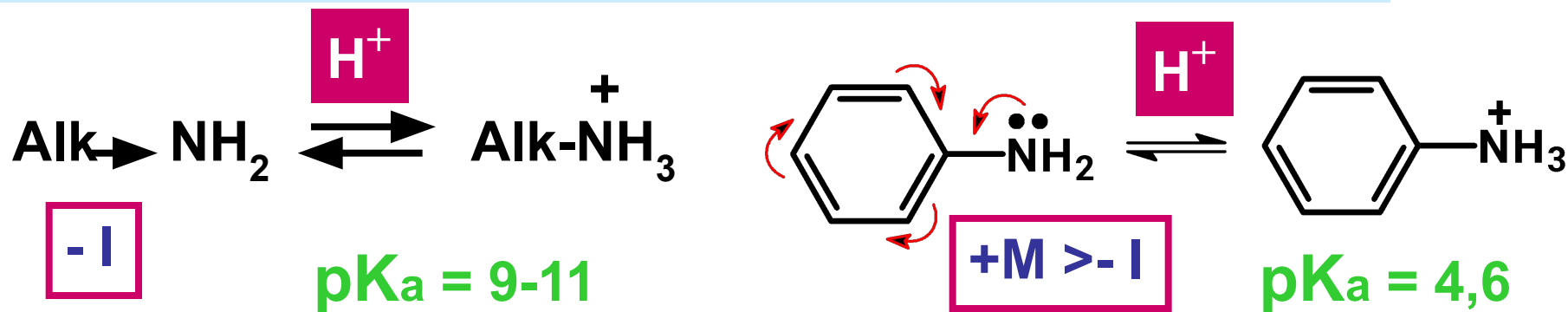
радиус и поляризуемость



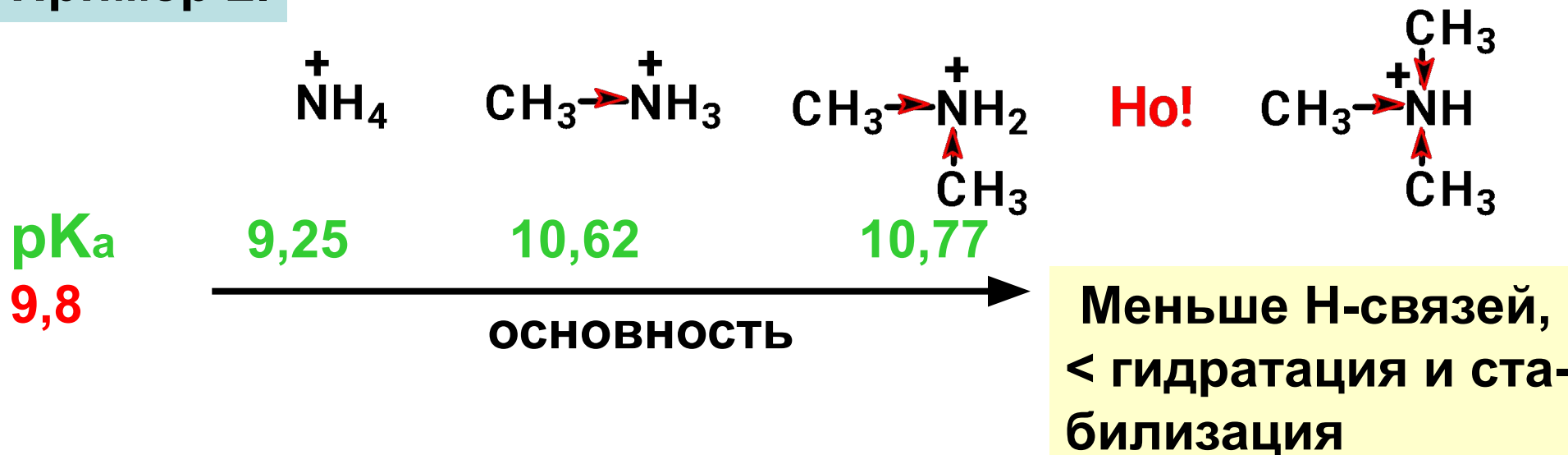
ОСНОВНОСТЬ

ЭД заместители повышают основность,  
ЭА заместители – понижают.

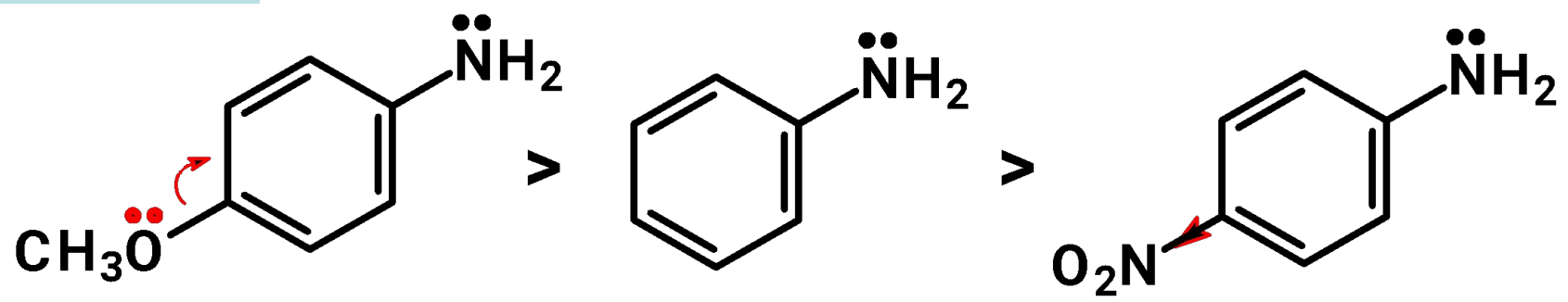
Пример 1. Алифатические амины – более сильные основания, чем ароматические.



Пример 2.



# Пример 3.



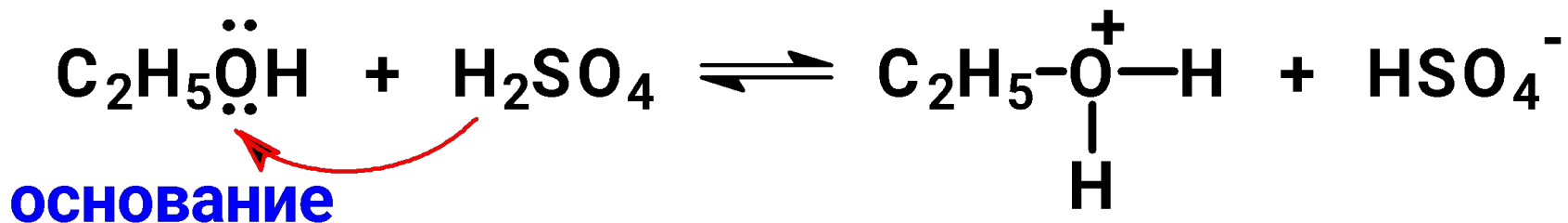
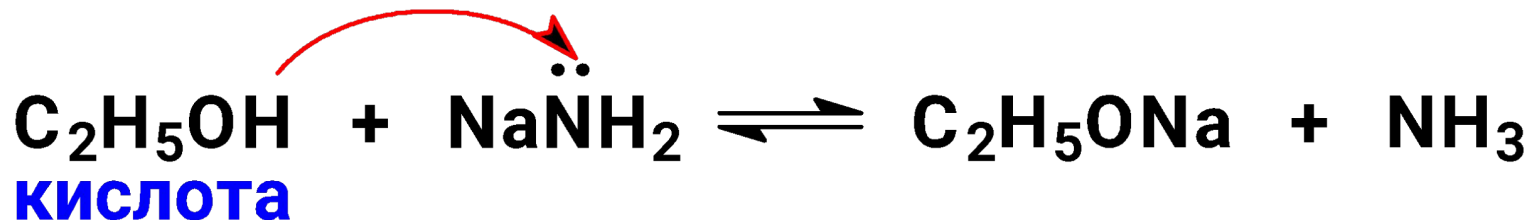
pKa  
1,0

5,3

4,6

## V. Амфотерные соединения

### Пример 1.



### Пример 2.

Аминокислоты (см. ниже соотв. лекцию)



# VI. Кислоты и основания Льюиса

(более общая теория)

**Кислоты Льюиса – акцепторы пары электронов**, любые электронодефицитные соединения (апротонные кислоты), имеют всегда вакантную орбиталь:

$\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и др.

**Основания Льюиса – доноры пары электронов** (как и по Бренстеду)

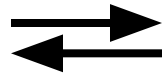
В рамках теории Льюиса многие органические реакции являются кислотно-основными взаимодействиями.

# Примеры

**n-Основание  
Льюиса**

+

**Кислота  
Льюиса**



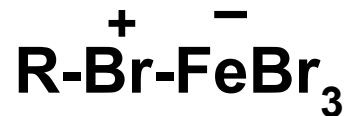
**n-Комплекс**



+



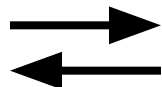
D



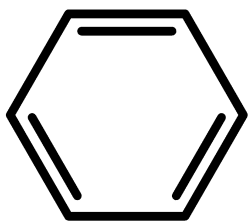
**π-Основание  
Льюиса**

+

**Кислота  
Льюиса**



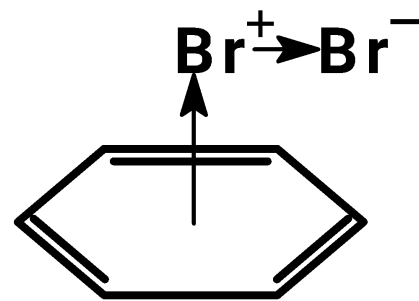
**π-Комплекс**



+



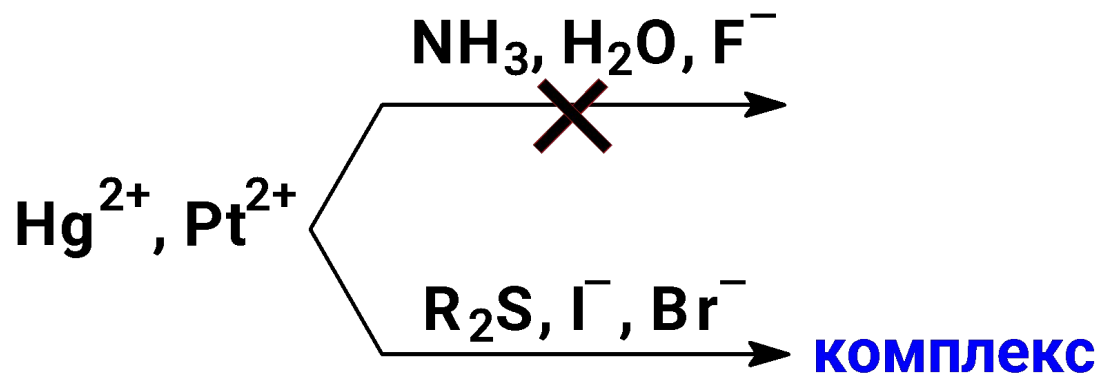
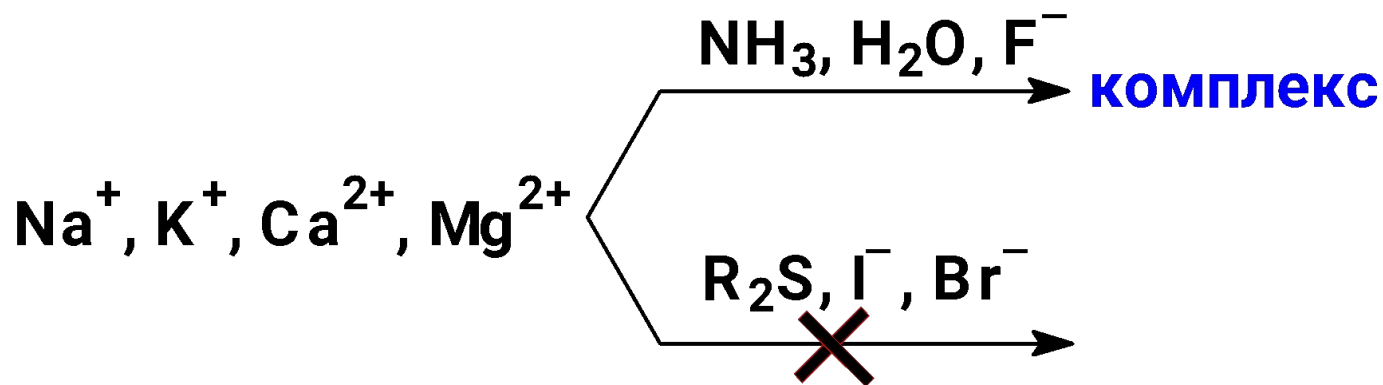
D



## VII. Жесткие и мягкие кислоты и основания (ЖМКО). Принцип Пирсона

Это результат экспериментальных данных.

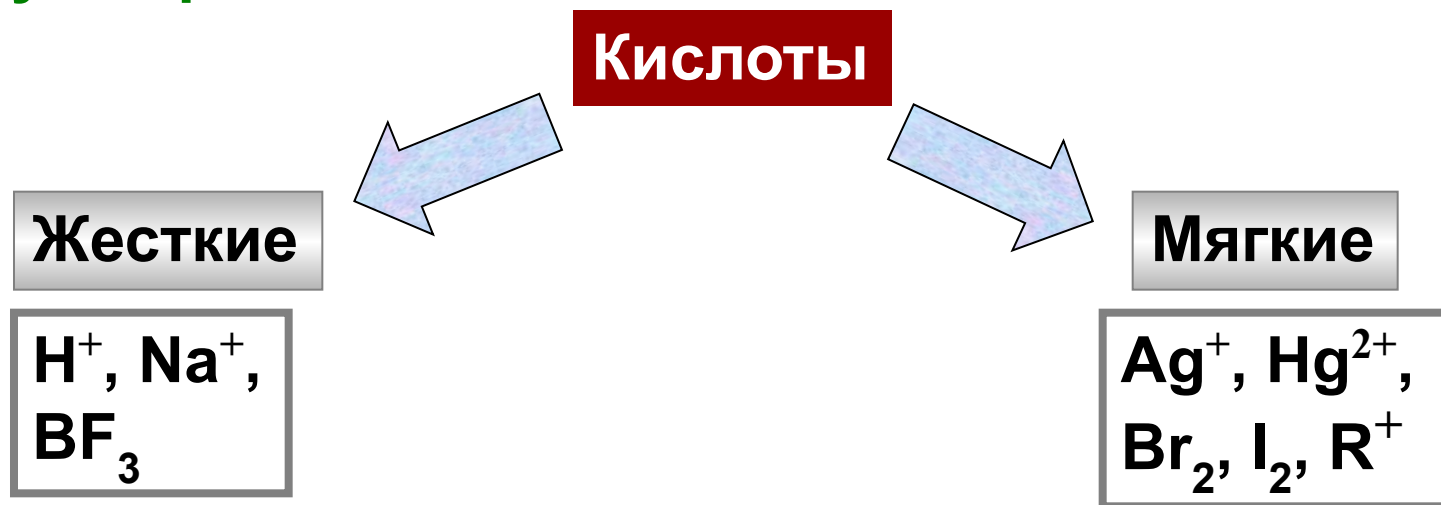
В химии координационных соединений замечено:



**Жесткие основания Льюиса** предпочитают координироваться с **жесткими кислотами**, **мягкие основания** – с **мягкими кислотами** (принцип Пирсона).

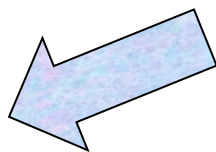
**Мягкие** кислоты и основания обладают большими размерами и большой поляризуемостью.

**В группах ПСЭ жесткость кислот и оснований возрастает снизу вверх.**



## Основания

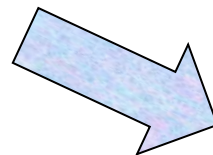
Жесткие



Атомы-доноры эл. пар:  
**N, O, F, Cl**

$H_2O, OH^-, Cl^-,$   
 $ROH, NH_3$

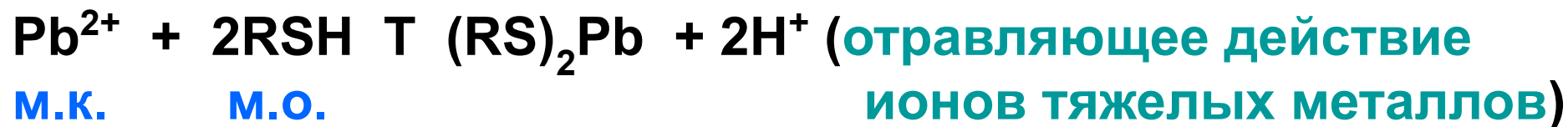
Мягкие



Атомы-доноры эл. пар:  
**S, P, I**

$RSH, H^-, I^-,$   
 $C_2H_4, R^-$

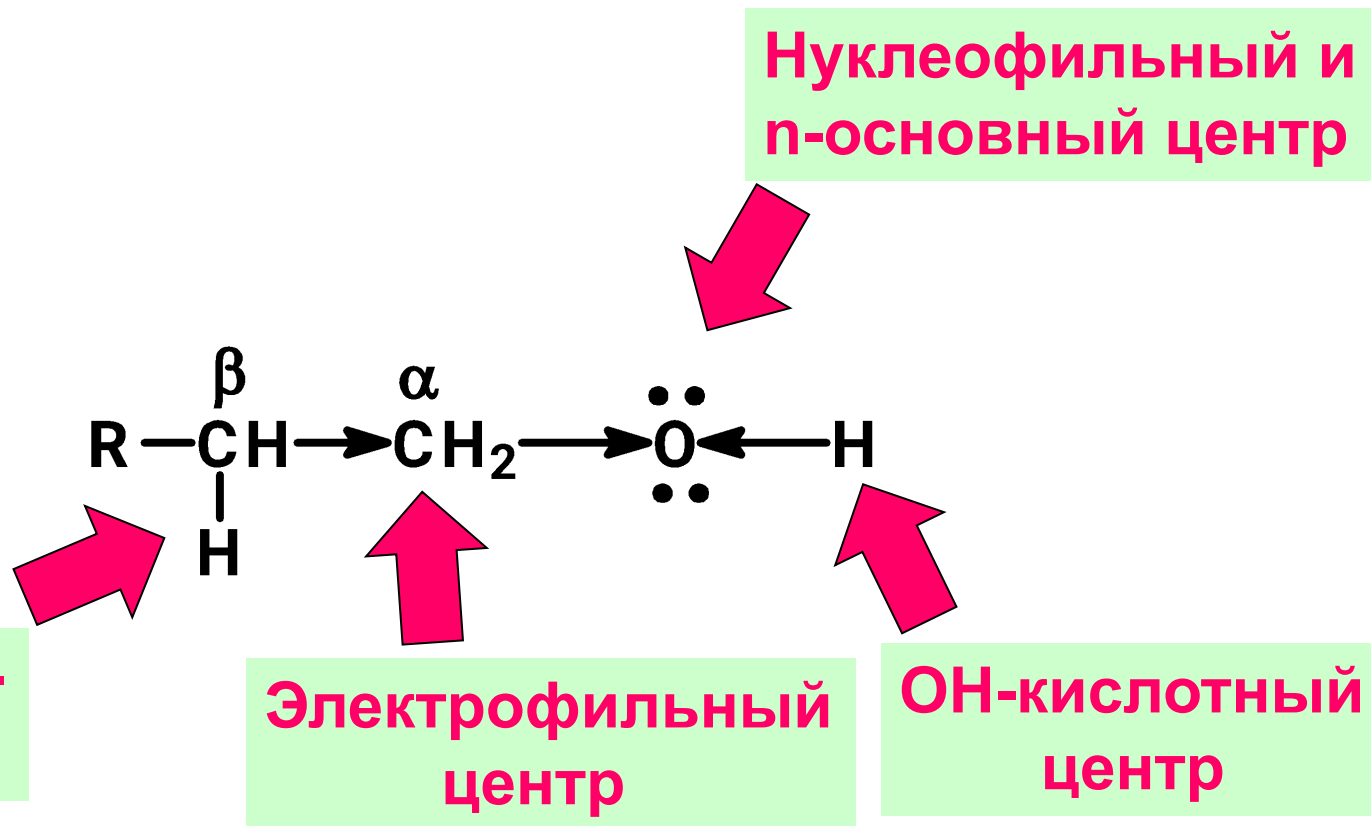
Пример 1.



Пример 2.

См. конкурентность реакций  $S_N$  и  $E$ , где **м.о.** –  $C_6H_5S^-$  атакует **м.к.** – атом  $C$ , а **ж.о.** –  $C_2H_5O^-$  взаимодействует с **ж.к.** –  $H^+$  (лекция № 3).

# Спирты. Фенолы. Простые эфиры



# Медико-биологическое значение спиртов

**-Метанол – яд**

**-Этанол – экстракты, настои,  
дезинфекция рук,  
консервирование препаратов**

**- Фенол – первый антисептик**

**- ВЖС (цетиловый –  $C_{16}H_{33}OH$ ) –  
в производстве ПАВ**

# Реакции R-O-H

A flowchart starting with a blue box 'Реакции R-O-H' at the top. Three red arrows point downwards from it. The left arrow points to a yellow box 'Разрыв связи O-H', which is followed by a list of three items: 1. Кислотные свойства, 2. O-Алкилирование (образование ROR¹), and 3. O-Ацилирование (образование сложных эфиров). The right arrow points to a yellow box 'Разрыв связи C-O', followed by a list of three items: 1. Взаимодействие с HNaI, 2. Взаимодействие с SOCl₂, PCl₃, PCl₅ и др., and 3. Элиминирование (внутримолекулярная дегидратация). A central red arrow points from the top box down to a yellow box 'Разрыв связей O-H и C-H', which is followed by the text 'Реакции окисления'.

## Разрыв связи O-H

1. Кислотные свойства
2. O-Алкилирование (образование ROR<sup>1</sup>)
3. O-Ацилирование (образование сложных эфиров)

## Разрыв связи C-O

1. Взаимодействие с HNaI
2. Взаимодействие с SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> и др.
3. Элиминирование (внутримолекулярная дегидратация).

## Разрыв связей O-H и C-H

Реакции окисления



# Химические свойства спиртов и фенолов

## I. Реакции с участием нуклеофильного центра

### O-Алкилирование



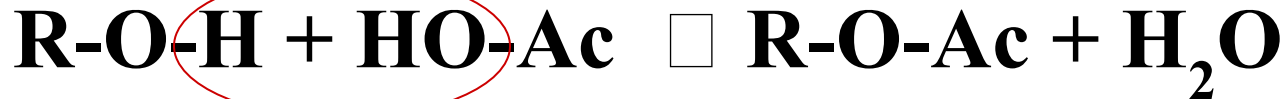
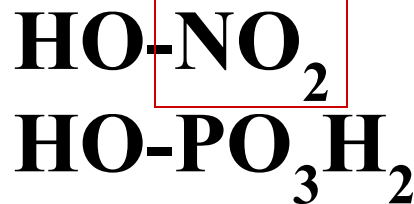
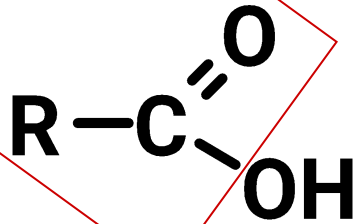
Обычно – в щелочной среде для образования более сильного нуклеофила – алкоголят-иона.



# О-Ацилирование (реакция этерификации)

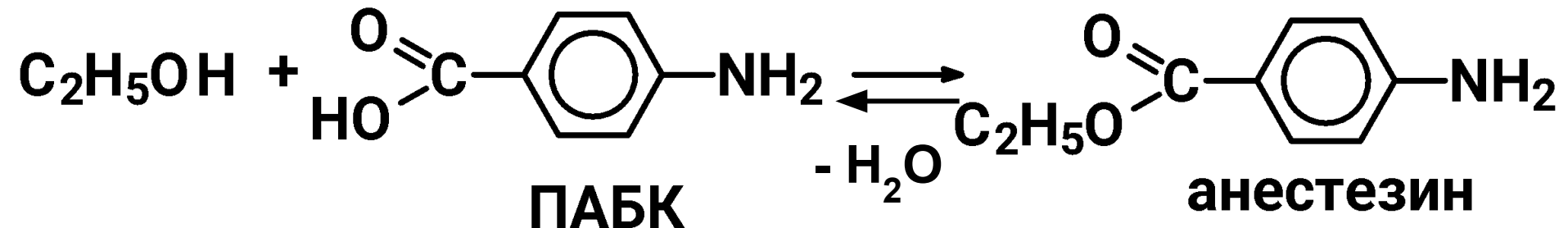
Ас-ОН

Ас - ацил



сложный  
эфир

## а) Реакция с органическими кислотами



При комнатной  $t^0$  равновесие установится через несколько лет, при  $150\text{ }^0\text{C}$  – через несколько дней!

Для ускорения реакции применяют **катализаторы** – **сильные кислоты** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

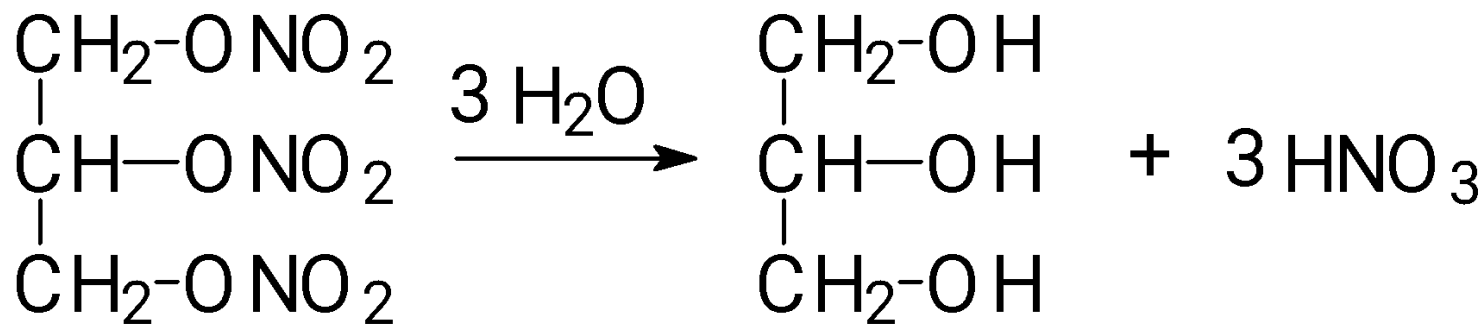




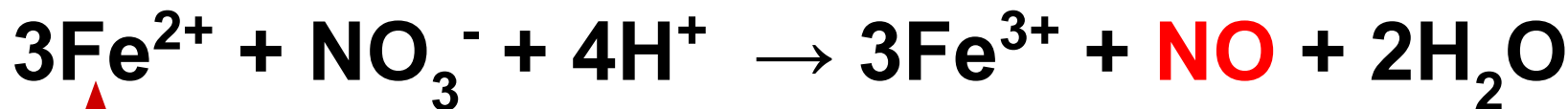
# Нитроглицерин



А.Нобель Н.Н. Зинин А.Собреро



нитроглицерин



расширяет  
сосуды

гемоглобин

**1846 г.** – два взрывчатых нитроэфира:

1. Пироксилин (нитроклетчатка), Х. Шенбайн,
2. Нитроглицерин, **А. Собреро.**

**1854 г.** – практическое использование нитроглицерина **Н.Н.Зининым** во время Крымской войны.

**1866 г.** – полигонные испытания нитроглицерина под руководством **В.Ф.Петрушевского**;  
Использован стабилизатор – углекислая магнезия (магнезиальный динамит).

**1867 г.** – **А.Нобель** патентует **динамит** (стабилизатор – кизельгур: инфузорная земля, минерализованные останки крошечных водорослей)

**«Нитроглицерин для взрывчатого дела был в первый раз применен известным химиком Н.Н.Зининым во время Крымской войны, а затем В.Ф.Петрушевским в 60-х годах – ранее изобретения и широкого применения динамита Нобеля и других препаратов»**

**Д.И.Менделеев, 1895 г.**



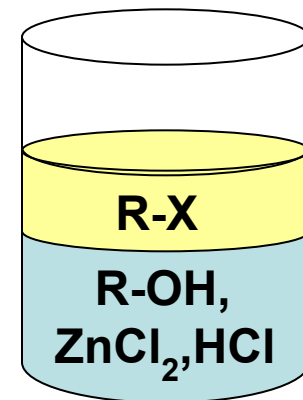
## II. Реакции с участием электрофильного центра

Замещение OH-группы на галоген, NH<sub>2</sub>-группу и др.

### а) Реакции с галогеноводородами HX



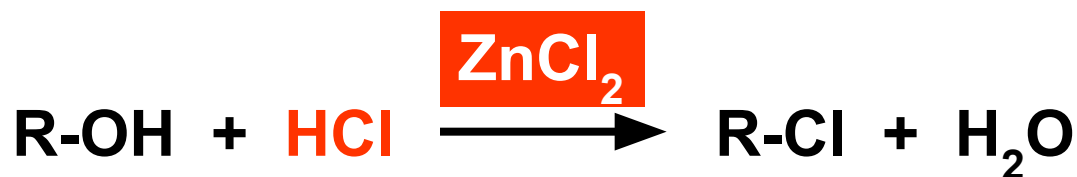
Третичный > вторичный > первичный



### Проба Лукаса

Визуальный метод для различия третичных, вторичных и первичных спиртов по их скорости превращения в RX

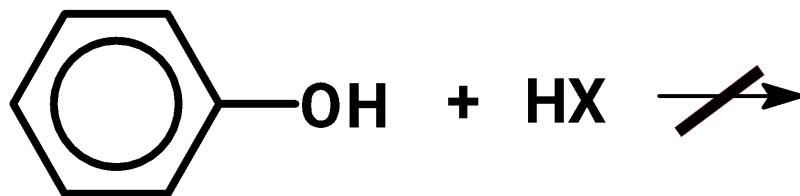
Спирты (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) растворимы в реактиве Лукаса (конц. HCl и ZnCl<sub>2</sub>), а алкилхлориды – нет.



R	Время
третичн.	0
вторичн.	5 мин
первичн.	∞

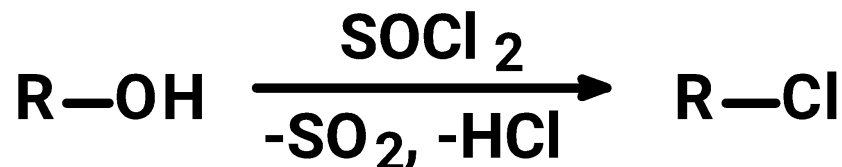
**Два механизма:  $S_N2$  и  $S_N1$  (см. «Химические свойства  $RX$ »)**

**Фенолы в реакцию с  $HX$  не вступают:**



**б) Реакции с галогенангидридами минеральных кислот**

**Реагенты:  $SOCl_2$ ,  $PCl_5$ ,  $PCl_3$ ,  $PBr_5$ ,  $PBr_3$**



**Преимущества метода:**

- 1) меньше побочных продуктов;
- 2) часто образуются газы  $SO_2$ ,  $HCl$ .

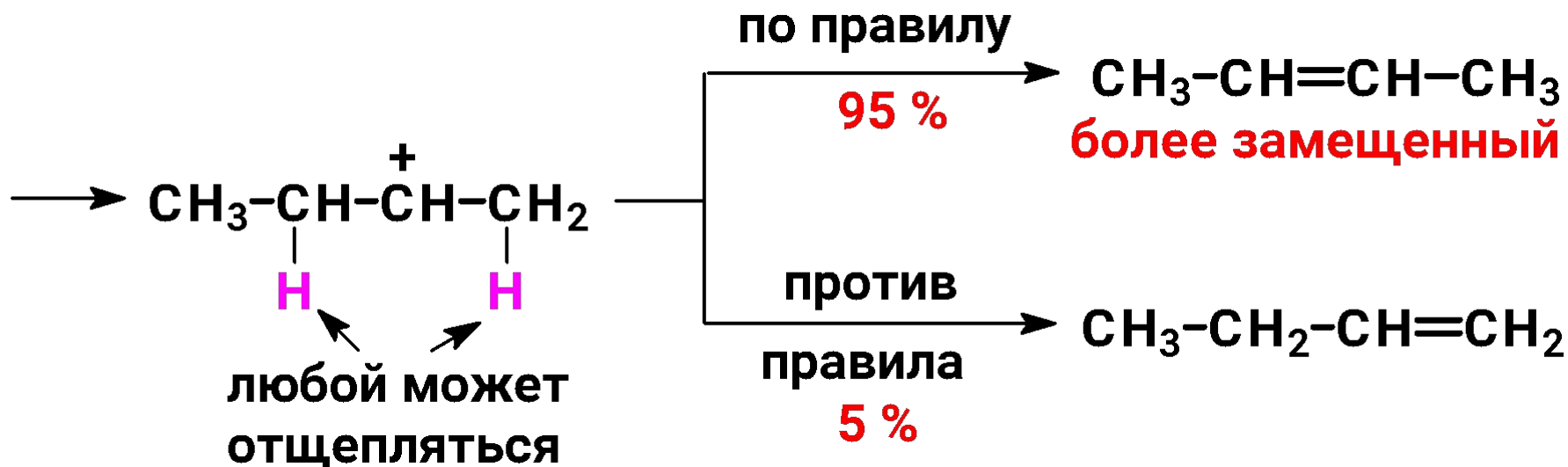
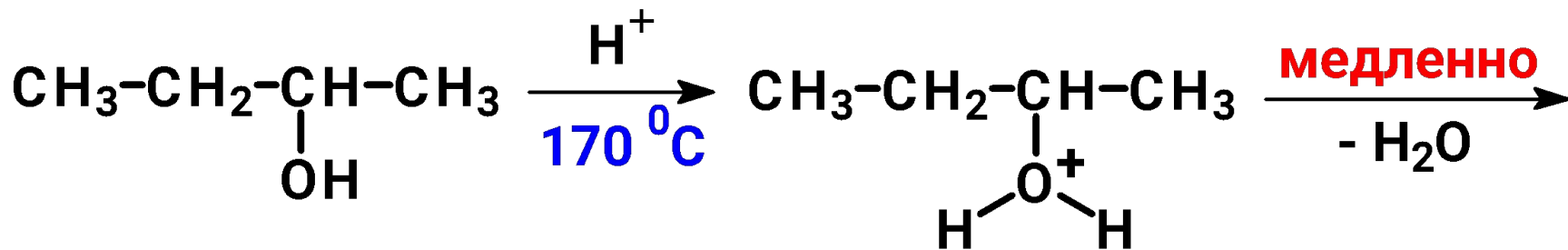
### III. Реакции элиминирования

Реакции с участием СН-кислотного центра  
(внутримолекулярная дегидратация)

По правилу Зайцева

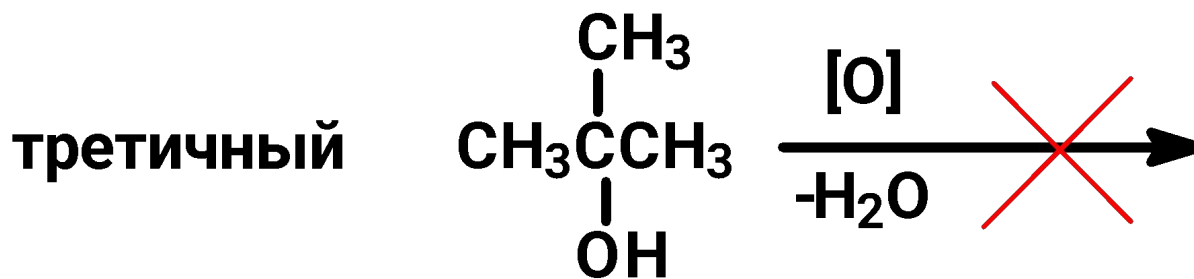
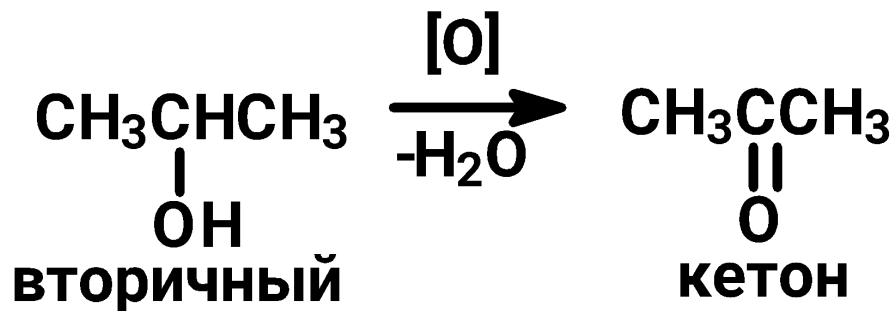
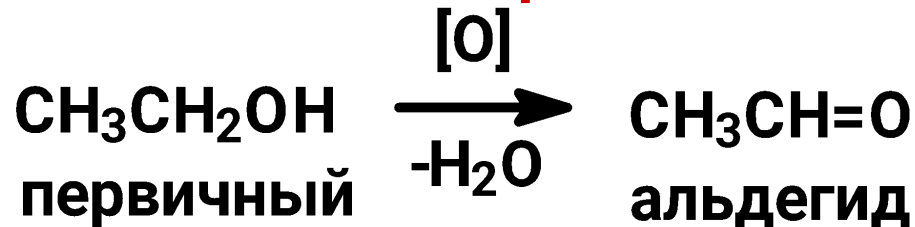
В растворе: катализаторы – минеральные кислоты или  
кислоты Льюиса

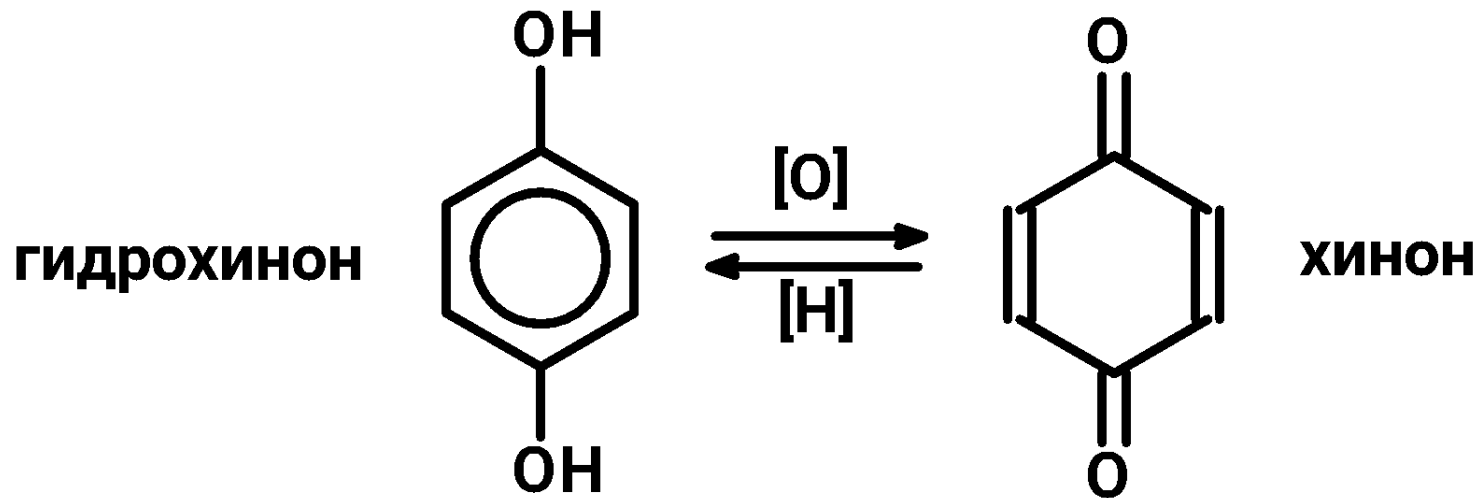
Механизм только E1 (отличие от элиминирования RX),  
т.к. для E2 необходимо сильное основание, что не-  
совместимо с кислой средой.



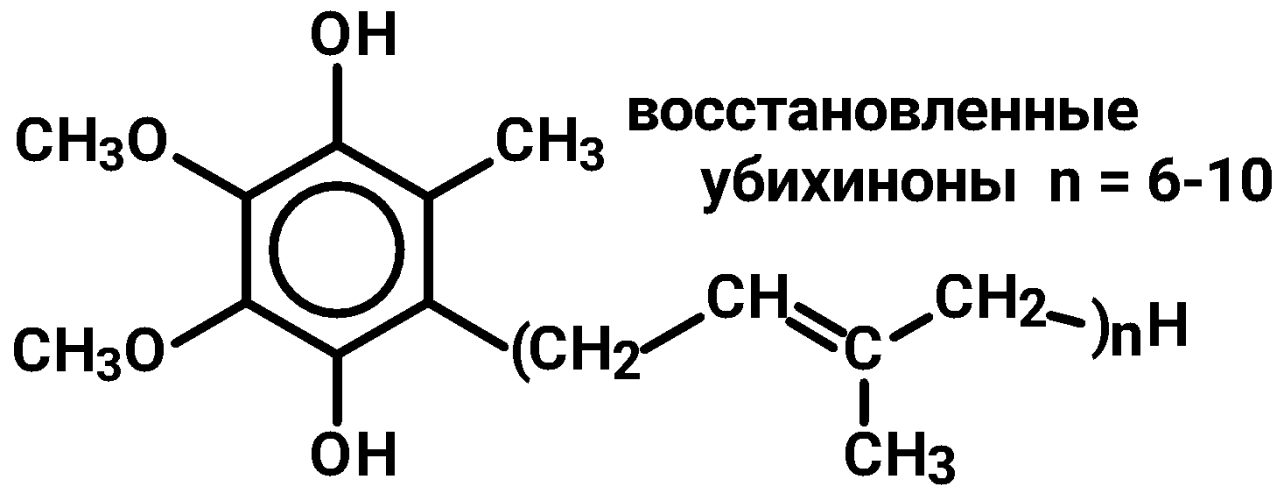
# IV. Окисление спиртов и фенолов

## алкогольдегидрогеназа





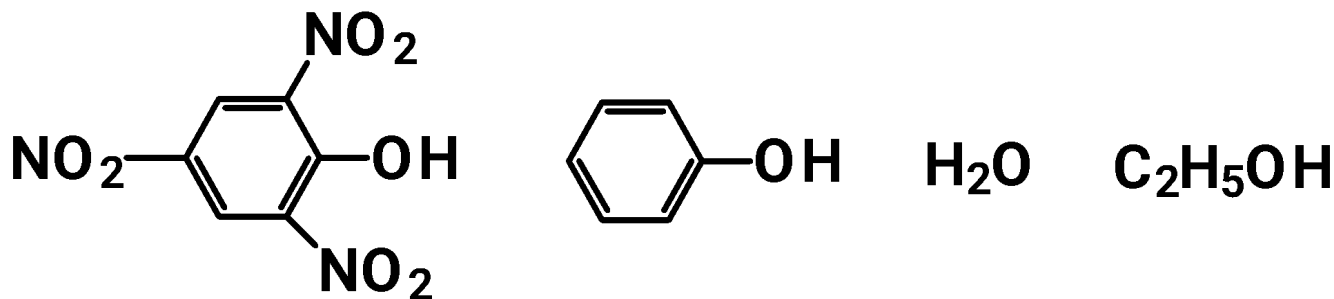
$$\phi = 0.703 - 0.059 \text{pH}$$



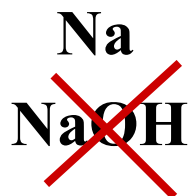
кофермент Q

## V. Кислотные и основные свойства

Спирты – слабые кислоты и основания по Бренстеду и жесткие кислоты и основания по Пирсону



← увеличение кислотности



спирт

фенол



**Относительная кислотность:**

Третичные < вторичные < первичные <  $CH_3OH$  <  $H_2O$

**Многоатомные спирты** (полиолы) обладают **повышенной** кислотностью по сравнению с одноатомными.

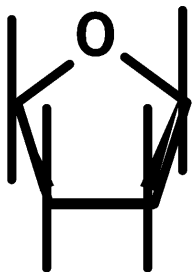
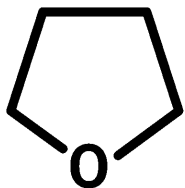
**Относительная основность:**

Третичные > вторичные > первичные >  $CH_3OH$

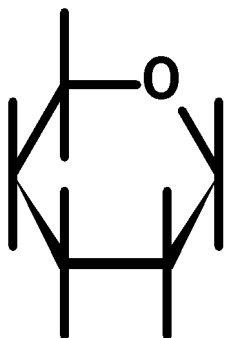
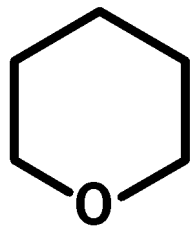
# Простые эфиры



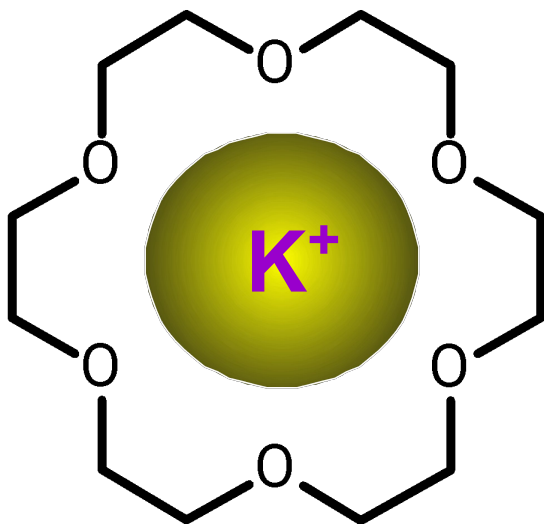
$C_2H_5-O-C_2H_5$  – диэтиловый, серный (наркоз, растворитель)



тетрагидрофуран



тетрагидропиран



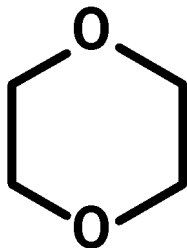
краун-эфиры  
(crown-корона)

макроциклические  
полиэфиры

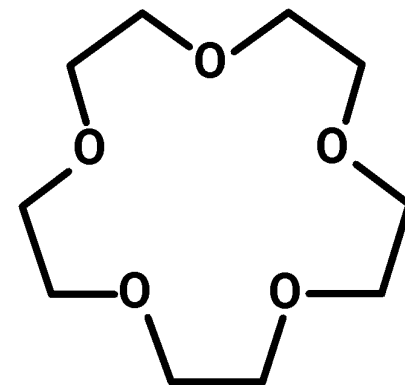
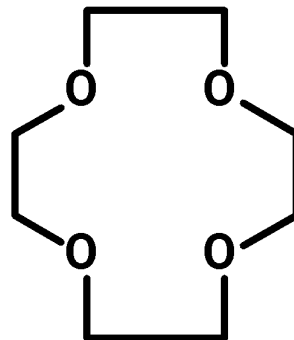


1967г.– Ч.Педерсен (США)

1987г.– Нобелевская премия



диоксан

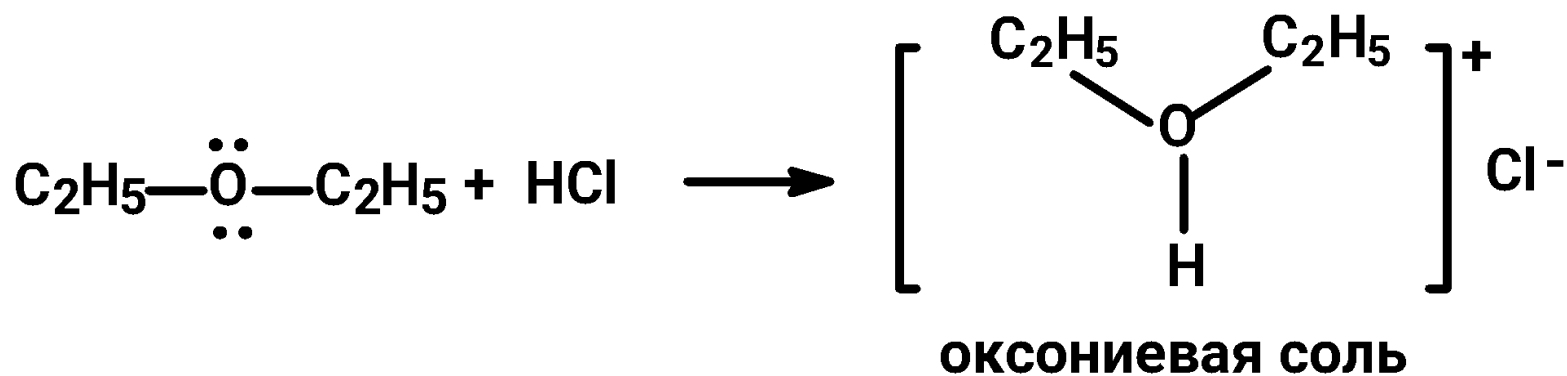




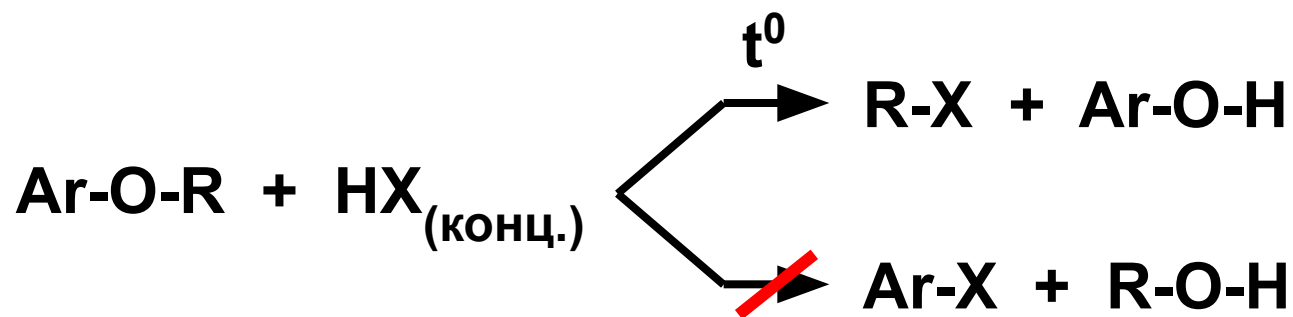
# Химические свойства простых эфиров

## 1. Основные свойства

Слабые  $p$ -основания Бренстеда и жесткие основания Пирсона

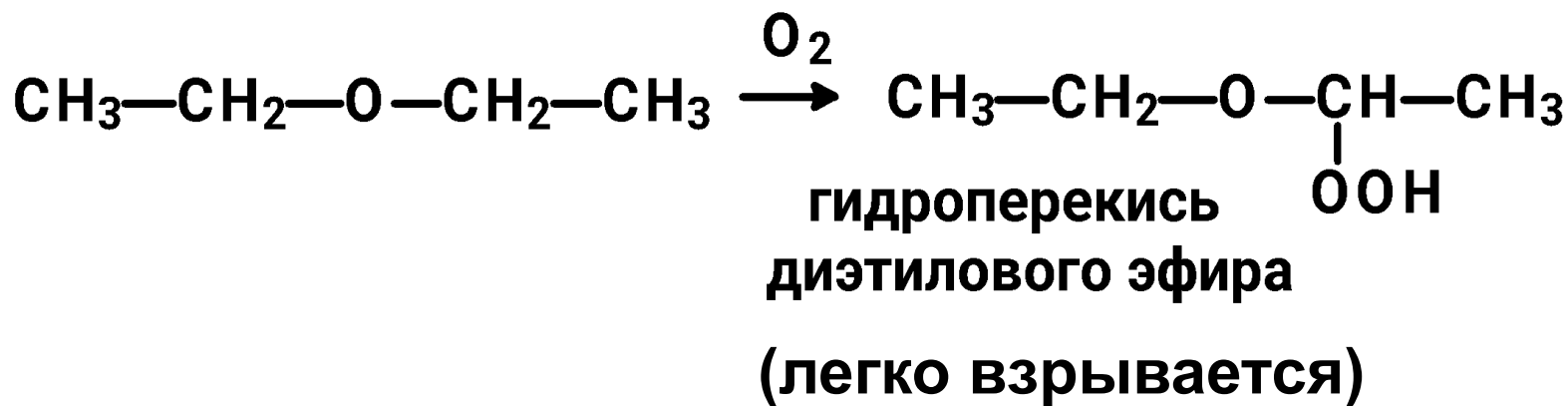


## 2. Расщепление галогеноводородами



Причина:  
p,π –сопряжение в фенолах!

## 3. Окисление



Обнаружение и удаление пероксидов:

