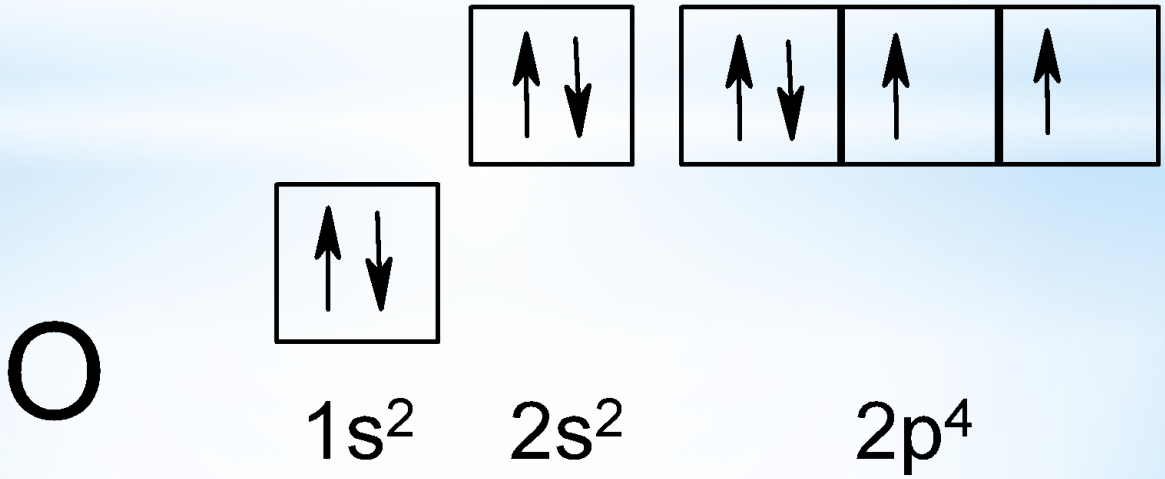
* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 9

1. Кислородсодержащие органические соединения
2. Спирты

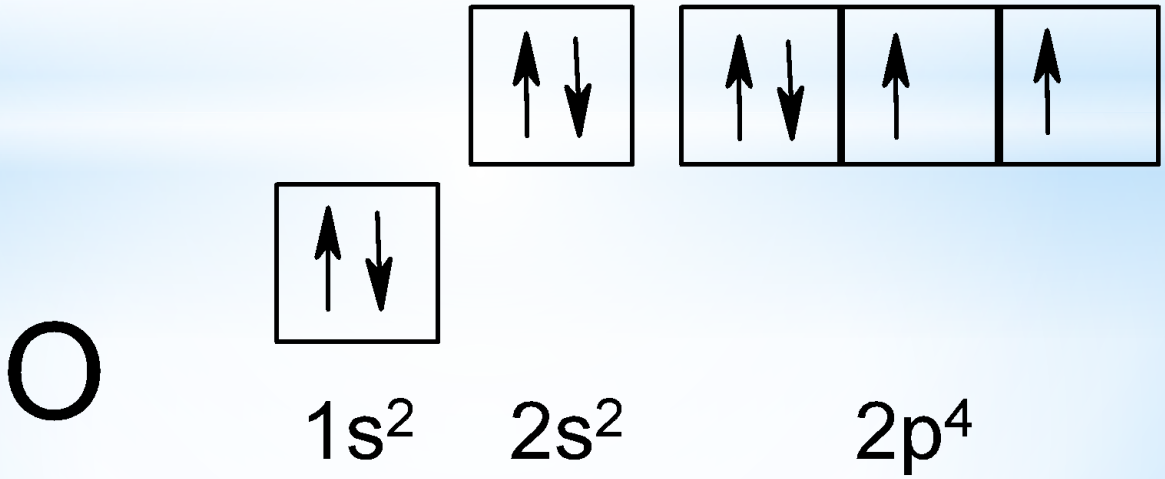
* КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

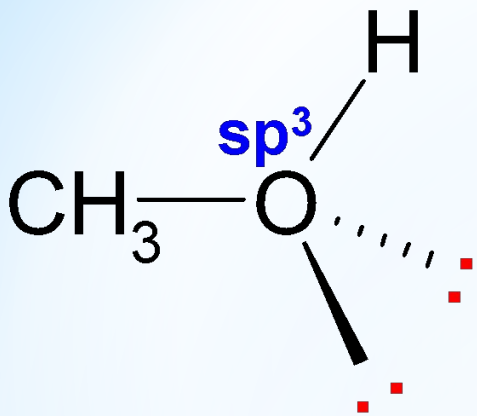
электронное строение атома кислорода

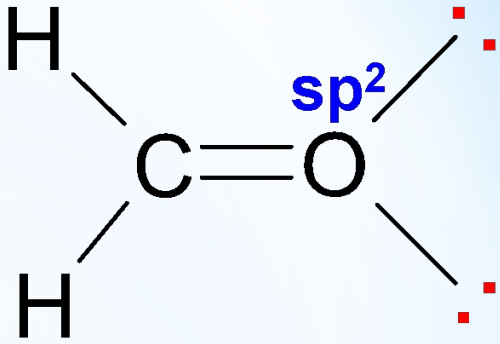


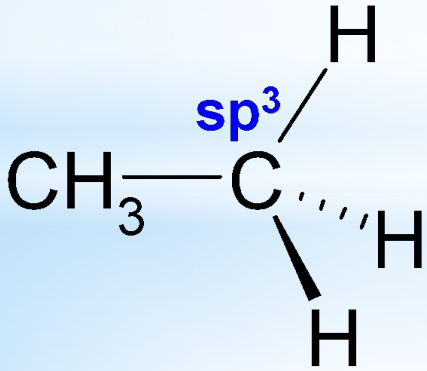
* КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

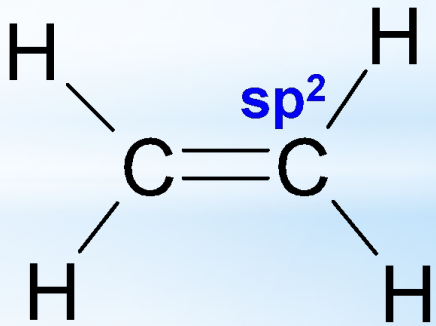
электронное строение атома кислорода




H
sp3
CH3
O


H
sp2
C
O
H


H
sp3
CH3
C
H
H


H
H
sp2
C
C
H
H

*Атом кислорода имеет две неподелённые пары электронов, одну из которых он может обобществлять с кислотой Льюиса (H^+, BF_3, $AlCl_3$), образуя комплексы, в которых кислород трёхвалентен:

*СПИРТЫ и ФЕНОЛЫ

$CH_3—CH_2—OH$

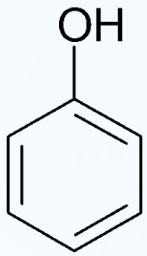
этанол

(этиловый спирт)

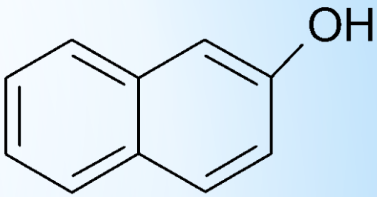
$H_2C{=}CH—OH$

этенол

(виниловый спирт)



фенол

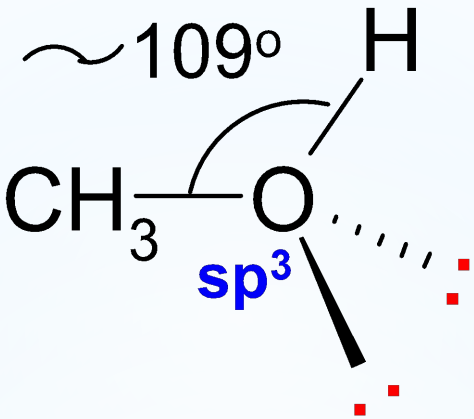


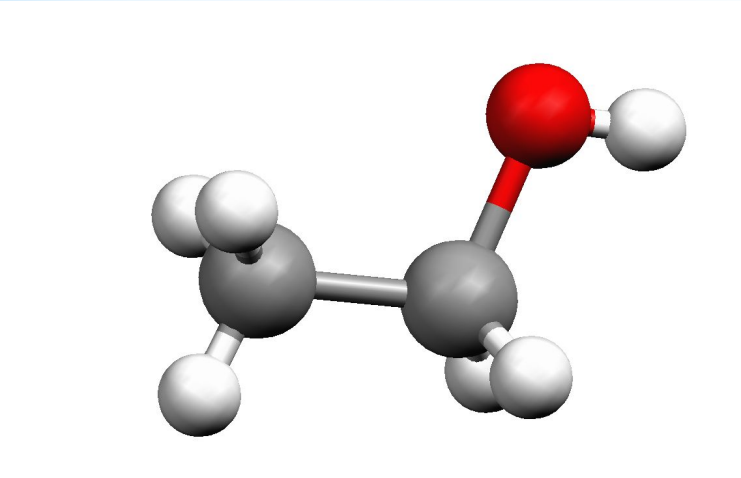
β-нафтол

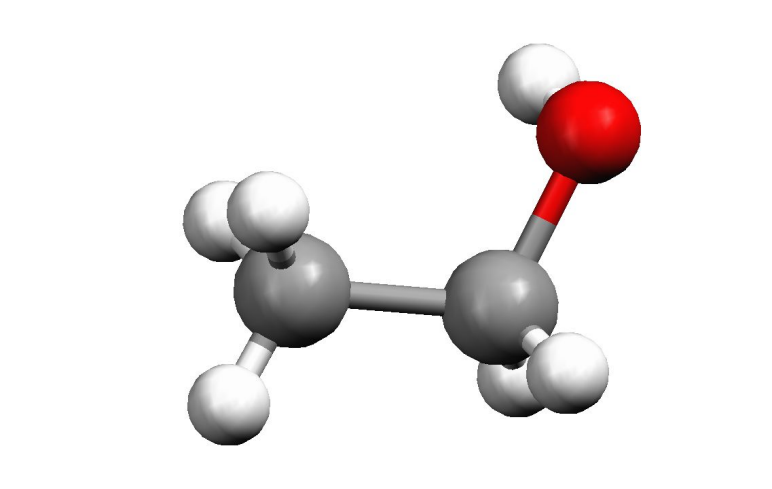
спирты

фенолы

*1. Строение и классификация







Две конформации этанола в кристаллическом состоянии
P.-G. Jonsson // Acta Crystallogr.,Sect.B, 1976, Vol.32, P.232.

*1. Классификация спиртов по количеству гидроксильных групп

1). Одноатомные спирты (моноолы)

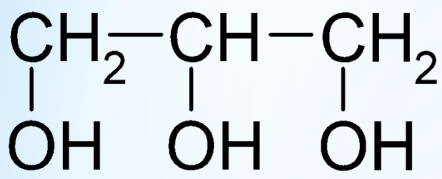
$$CH_3—CH_2—OH$$

2). двухатомные спирты (диолы)

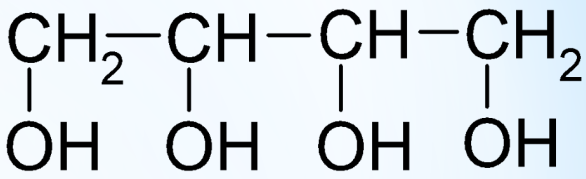
этандиол-1,1 *метандиол* *этандиол-1,2 (этиленгликоль)* *пропандиол-1,2 (пропиленгликоль)*

гем-диолы *гликоли*

3). Многоатомные спирты



пропантриол-1,2,3
(глицерин)



бутантетраол-1,2,3,4
(эритрит)

*2. Классификация по типу спиртового атома углерода

1). Первичные спирты.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

первичный бутиловый спирт (бутанол-1)

2). Вторичные спирты.

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

вторичный бутиловый спирт (бутанол-2)

3). Третичные спирты.

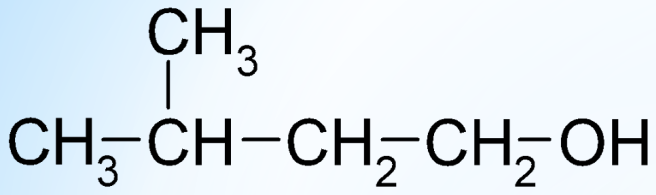
$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$$

третичный бутиловый спирт

(2-метилпропанол-2)

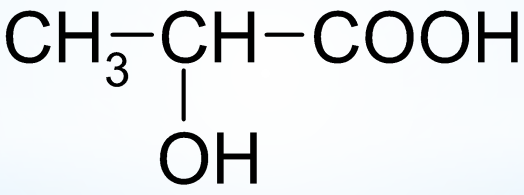
*2. Номенклатура

формула	тривиальное название	радикально-функциональное название	название по ИЮПАК
CH_3-OH	древесный спирт	метиловый спирт	метанол
CH_3-CH_2-OH	винный спирт	этиловый спирт	этанол
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	-	пропиловый спирт	пропанол-1
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	-	изопропиловый спирт	пропанол-2



3-метилбутанол-1

бутен-3-ол-1

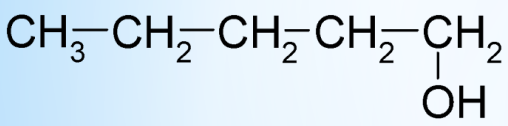


2-гидроксипропановая кислота
2-оксипропановая кислота

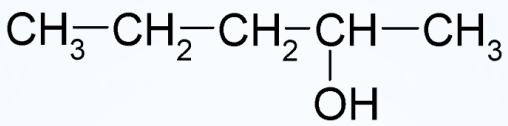
*3. Изомерия

3.1. Структурная изомерия

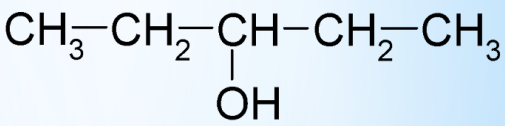
3.1. 1. Изомерия положения заместителей



пентанол-1

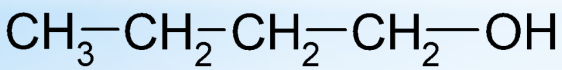


пентанол-2

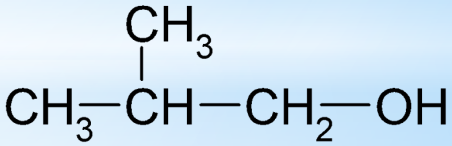


пентанол-3

3.1. 2. Изомерия углеродного скелета



бутанол-1



2-метилпропанол-1

3.1. 3. Межклассовая изомерия

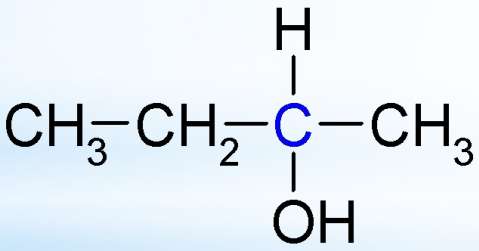
CH_3-CH_2-OH

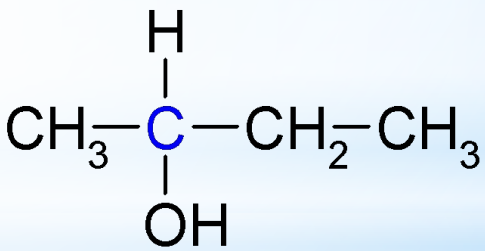
этанол

CH_3-O-CH_3

диметиловый эфир

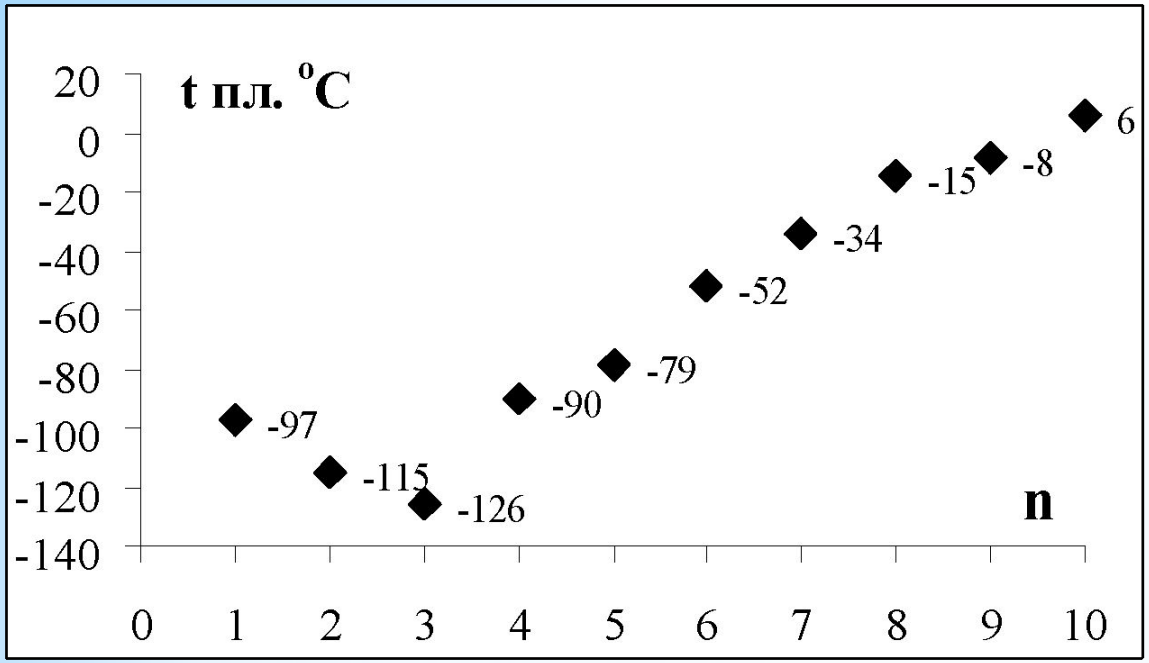
3.2. Пространственная изомерия



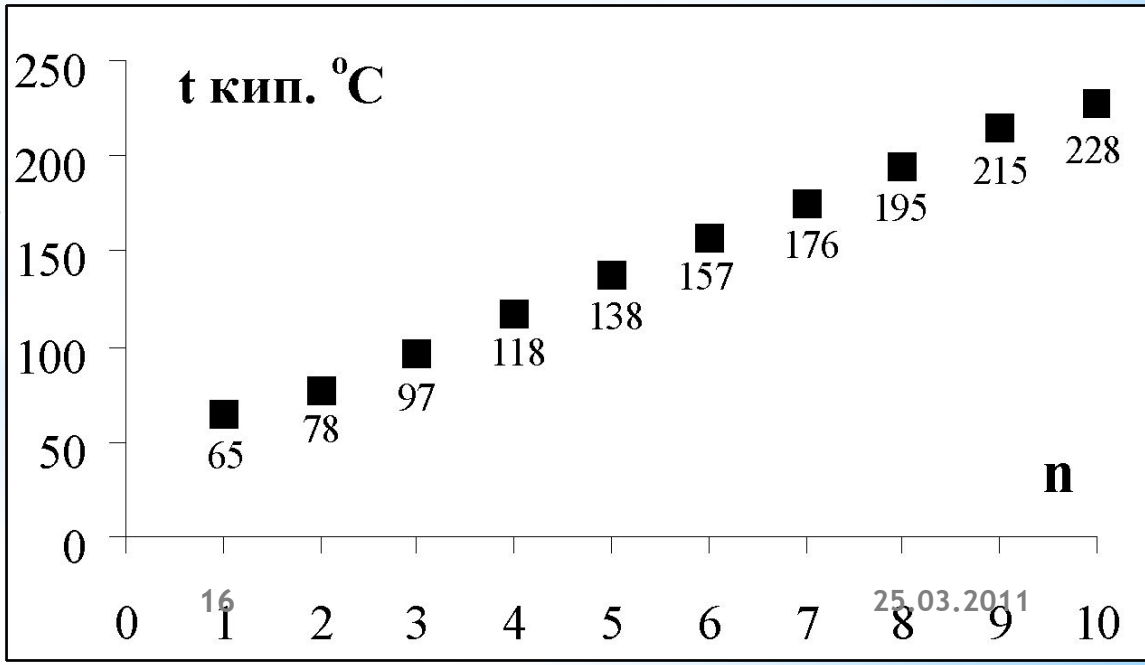


4. Физические и биологические свойства

- Гидроксигруппа является сильно полярной группой, поэтому низшие спирты растворяются в воде неограниченно: метанол, этанол, пропанол смешиваются с водой во всех отношениях.
- С увеличением количества атомов углерода спирты всё более начинают напоминать углеводороды.
- Растворимость амилового спирта (пентанола-1) – 2,7 г/ 100 мл,
- растворимость октанола-1 – 0,059 г/ 100 г.



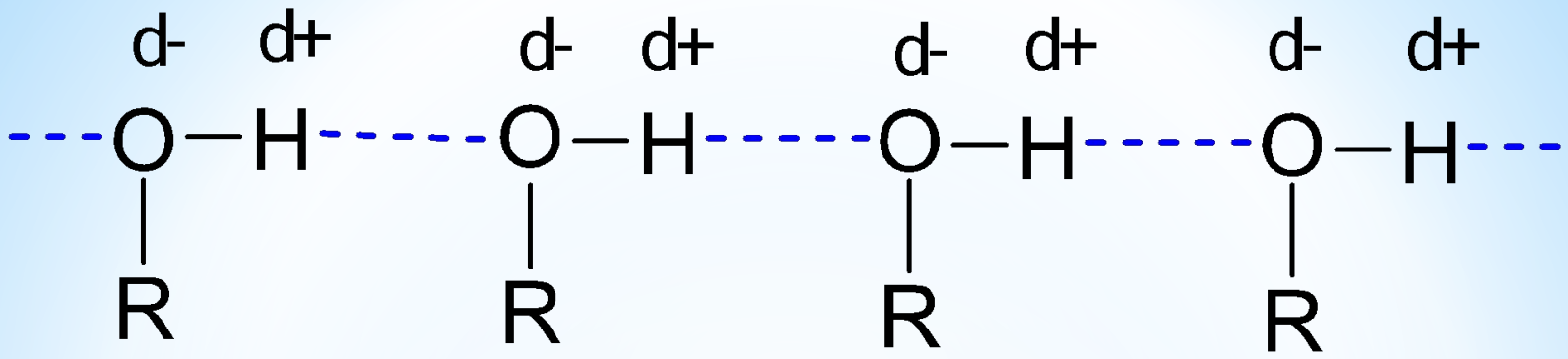
Низшие члены гомологического ряда спиртов являются жидкостями и, начиная с C_{12} (т.пл. додеканола-1 24°С), одноатомные спирты становятся твёрдыми телами

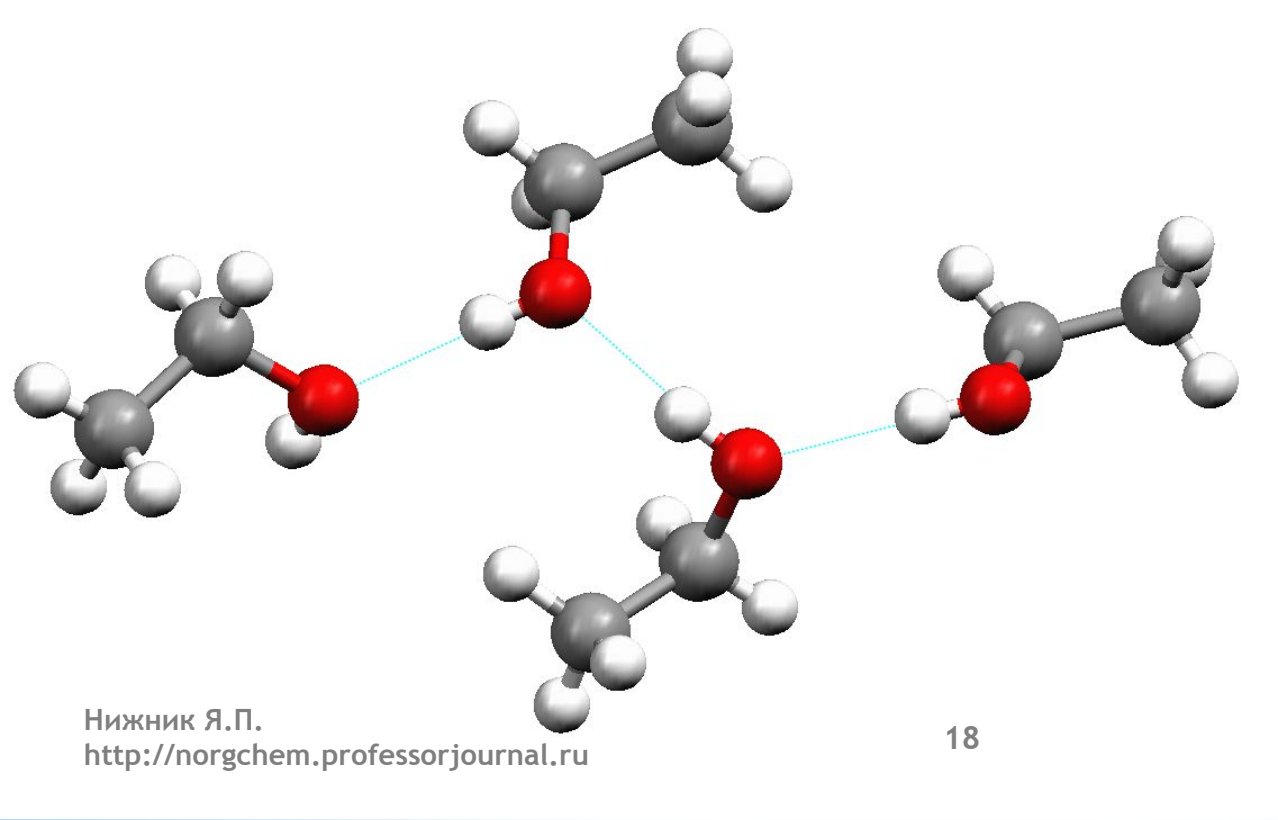


*Температуры кипения спиртов являются аномально высокими по сравнению с температурами кипения изомерных им простых эфиров.

Таблица 2. Сопоставление температур кипения изомерных спиртов и простых эфиров

спирт	формула	Т. кип. °С	Эфир	формула	Т. кип. °С
этиловый	C_2H_5OH	78	диметиловый	CH_3OCH_3	-24
бутиловый	C_4H_9OH	118	диэтиловый	$C_2H_5OC_2H_5$	+34.6
гексиловый	$C_6H_{13}OH$	157	дипропиловый	$C_3H_7OC_3H_7$	141





P.-G. Jonsson // Acta Crystallogr.,Sect.B, 1976, Vol.32, P.232.

http://photofile.ru/users/pratezgalavy/2175396/37069795/

Метиловый спирт считается самым ядовитым спиртом. Вызывает слепоту или смерть.

* Токсическое действие метанола связано с угнетением центральной нервной системы, развитием тяжелого метаболического ацидоза, **поражением сетчатки глаза и дистрофией зрительного нерва**.
* Летальная доза при приёме внутрь — 100 мл (без предварительного приёма этанола).
* **Клиника интоксикации**
* Опьянение выражено слабо. Метиловый спирт обычно вызывает алкогольное оглушение без типичного опьянения. Далее наступает латентный период, который длится в среднем 12-24 часа (от 1 часа до 40 часов).
* С окончанием латентного периода усиливаются симптомы интоксикации — тошнота, рвота, боли в животе, головная боль, головокружение, боль в икроножных мышцах. Нарушается зрение (снижение остроты зрения, неясность видения, мелькание «мушек» перед глазами, диплопия, слепота); отмечаются мидриаз и ослабленная реакция зрачков на свет.
* Сознание спутано, возможно психомоторное возбуждение или кома, судороги или гипертонус мышц конечностей. Развивается быстропрогрессирующая острая сердечно-сосудистая недостаточность в сочетании с центральными нарушениями дыхания. Смерть наступает от остановки дыхания, отёка мозга.

http://www.spruce.ru/urgent/toxic/methanol.html

* Этиловый спирт оказывает опьяняющее действие.

“вино веселит сердце человека” (Псалом103:15)

* В высоких концентрациях этанол оказывает анестезирующее действие.

* Злоупотребление этанолом ведёт к развитию алкоголизма, деградации личности психическим расстройствам и соматическим заболеваниям.

*5. Химические свойства

*5.1. Кислотные свойства спиртов

$$2\ C_2H_5OH + 2\ Na \longrightarrow 2\ C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

этоксид натрия

*5.2. Реакции нуклеофильного замещения

*5.2.1. Образование галогенопроизводных

$$C_2H_5OH + HCl \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5Cl + H_2O$$

$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

$$3\ R\text{-}OH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + H_3PO_3$$

$$R\text{-}OH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

$$3\ R\text{-}OH + PI_3 \longrightarrow 3\ RI + H_3PO_3$$

$$2\ R\text{-}OH + SOCl_2 \longrightarrow 2\ RCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

*5.2.2. Образование простых эфиров

$$C_2H_5{-}\boxed{O{-}H} + \boxed{H}{-}O{-}C_2H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{t} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

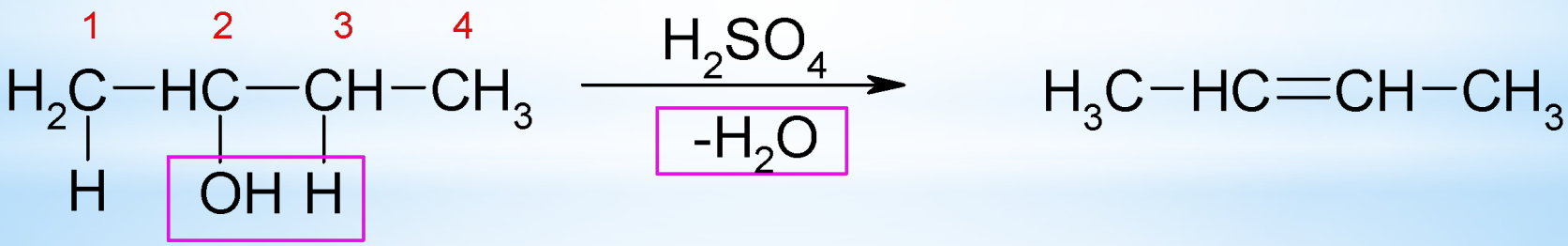
этанол *диэтилововый эфир*

$$C_2H_5OH \xrightarrow[Al_2O_3]{} \begin{cases} \xrightarrow[-\,H_2O]{300^oC} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 \\ \xrightarrow[-\,H_2O]{375^oC} H_2C{=}CH_2 \end{cases}$$

*5.3. Реакции элиминирования – внутримолекулярная дегидратация

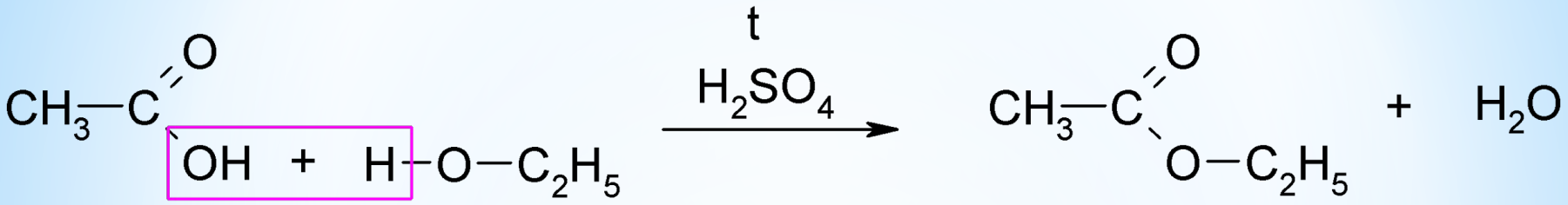
*Реакции элиминирования воды от спиртов идут в соответствии с **правилом Зайцева**:

Отщепление атома водорода в реакциях отщепления HX происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.



бутанол-2 **бутен-2**

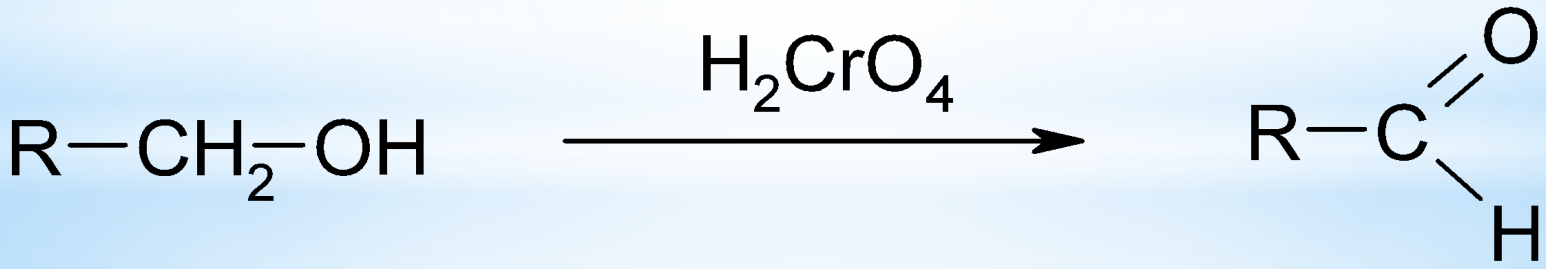
*5.2.3. Образование сложных эфиров

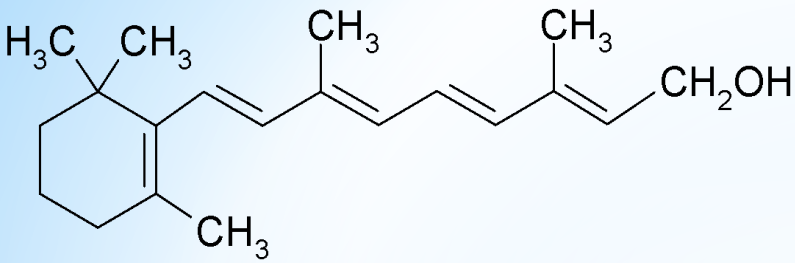


уксусная кислота *этанол* *этилацетат*

*5.3. Реакции окисления спиртов

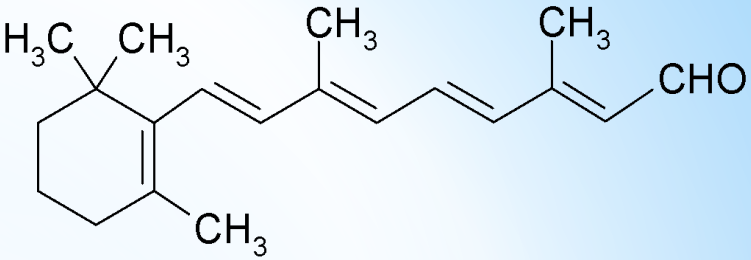
* Мягкие окислители окисляют первичные спирты в альдегиды, а вторичные спирты в кетоны.
* В жёстких условиях окисление идёт до карбоновых кислот.
* Третичные спирты окисляются в жёстких условиях с разрывом связи С-С





ретинол (витамин А)

$\xrightarrow{MnO_2}$



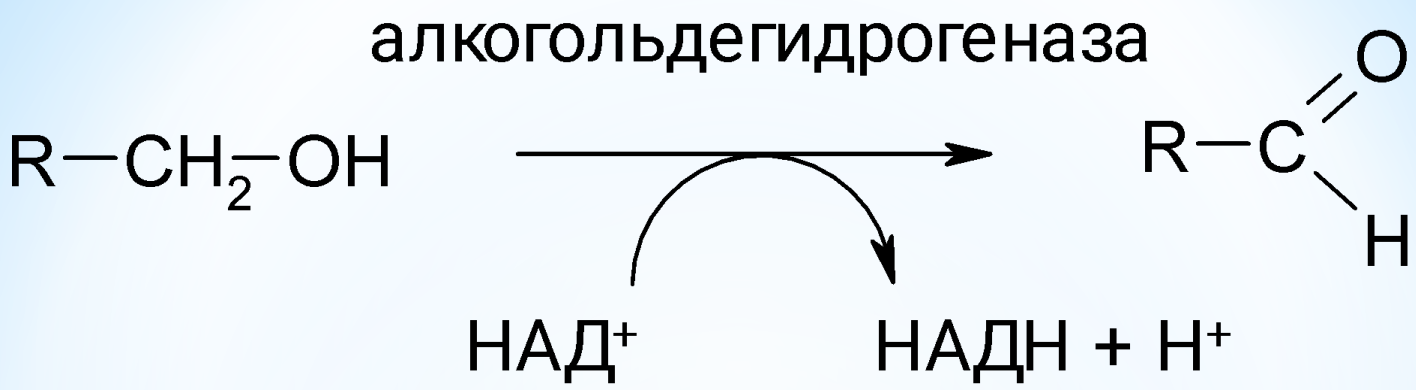
ретиналь

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{KMnO_4\ ,\ H^+} R-C(=O)H \xrightarrow{KMnO_4\ ,\ H^+} R-C(=O)OH$$

первичный спирт *альдегид* *карбоновая кислота*

$$R-CH(OH)-R \xrightarrow{KMnO_4\ ,\ H^+} R-C(=O)-R$$

вторичный спирт *кетон*



$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

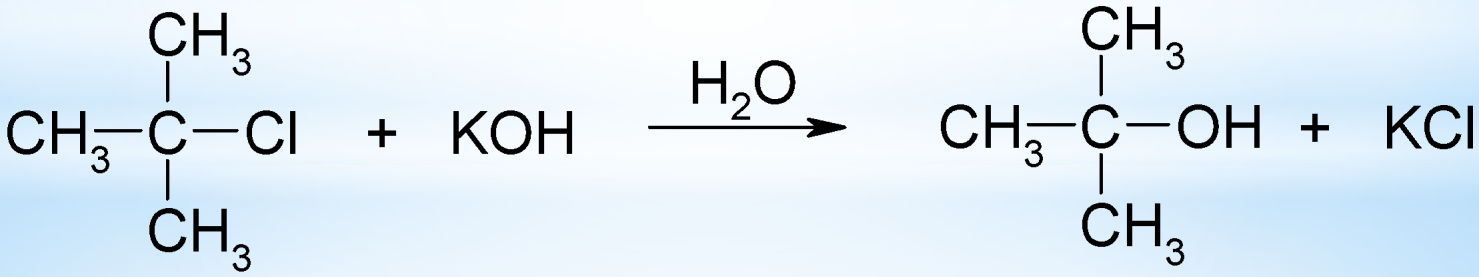
*6. Получение спиртов

*6.1. Гидратация алкенов

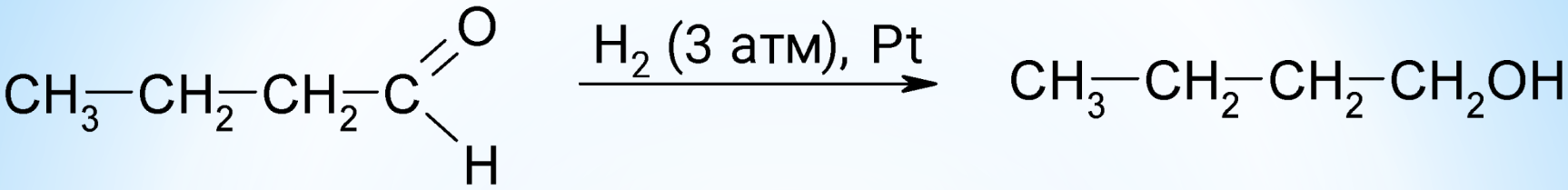
$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

этилен *этанол (этиловый спирт)*

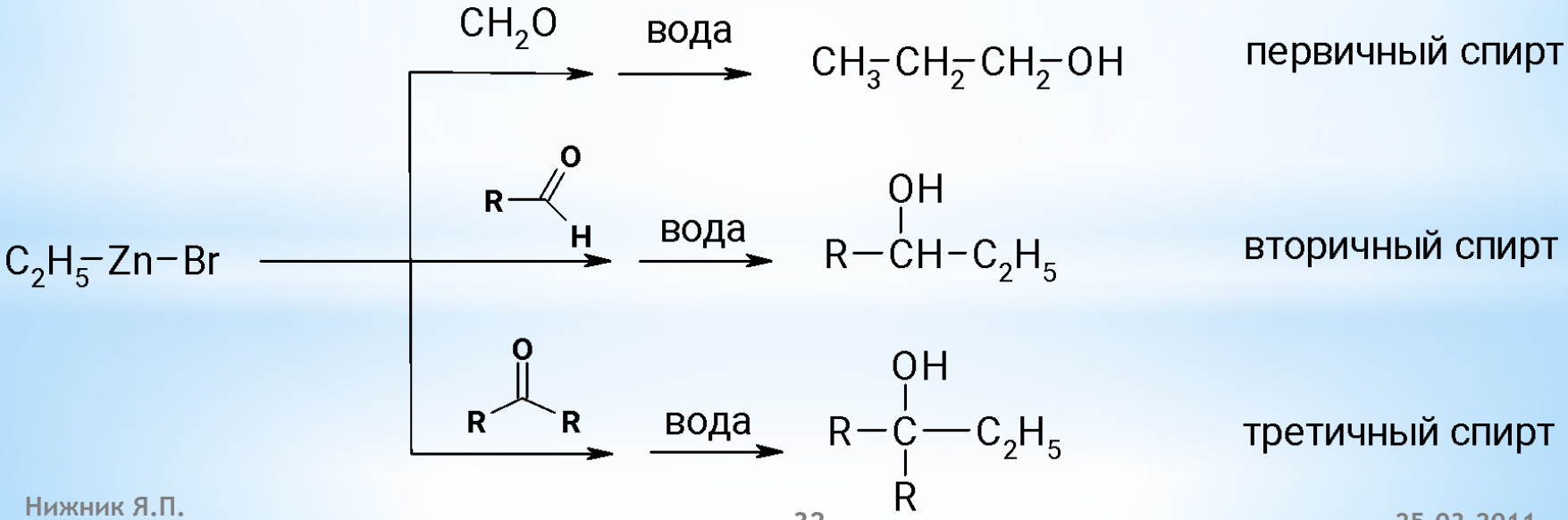
*6.2. Гидролиз алкилгалогенидов



*6.3. Восстановление альдегидов и кетонов



*6.4. Взаимодействие металлоорганических соединений с карбонильными соединениями



*6.5. Промышленное получение спиртов

*До 1925 года метанол получали пиролизом древесины. В настоящее время его получают присоединением водорода к угарному газу (Баденская фабрика; Патар). Для проведения процесса требуются высокие температуры (около 450ºС), давление (200 атм) и катализатор (ZnO, Cr_2O_3) :

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

***Метанол** является очень важным промышленным продуктом: он используется в производстве формальдегида, сложных эфиров, напр. диметилтерефталата, и др. продуктов и как растворитель.

*Продукт окисления метанола – формальдегид – используется в производстве фенолоформальдегидных смол, карбамидных смол, изопрена и др. важных продуктов

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Saccharomyces cerevisiae}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2\uparrow$$

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[H^+]{70\text{ атм. }300^oC} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow[H^+]{70\text{ атм. }300^oC} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

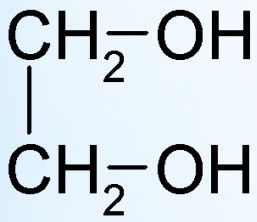
* **Бутиловый спирт** используется как растворитель, топливо и для получения пластификаторов (дибутилфталата) и т.д.
* Бутиловый спирт получают действием бактерий Clostridium acetobutylicum (Weizmann) на углеводы.
* Микробиологический синтез бутанола был разработан Хаимом Вейцманом - первым президентом Израиля

Clostridium acetobutylicum
http://www.napier.ac.uk/randkt/rktcentres/bfrc/Pages/ABEhistory.aspx

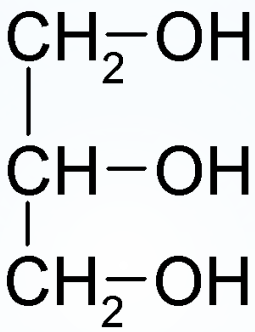
Хаим Вейцман (слева, в арабской традиционной одежде) и эмир Фейсал I
http://ru.wikipedia.org/wiki/Вейцман_Хаим

*МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

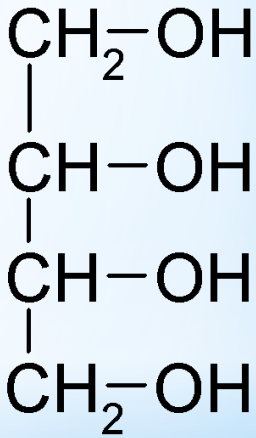
*1. Изомерия и номенклатура



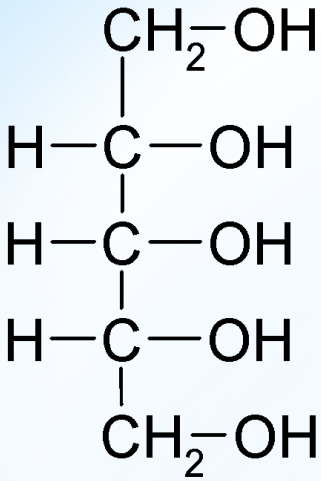
этиленгликоль



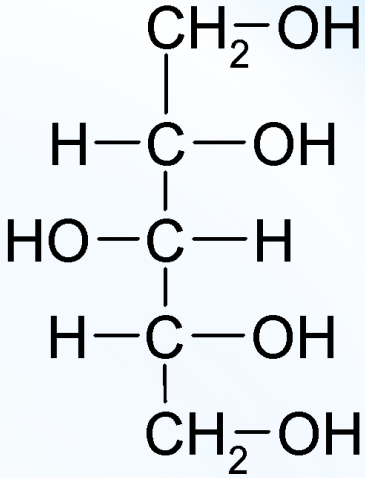
глицерин



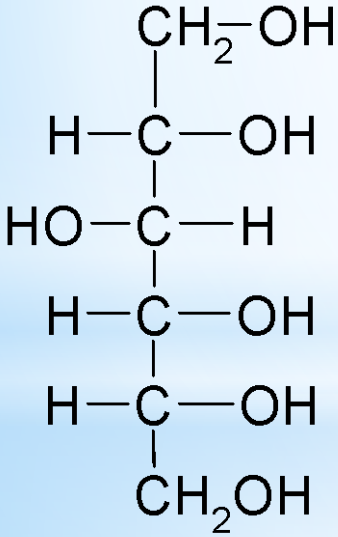
эритрит



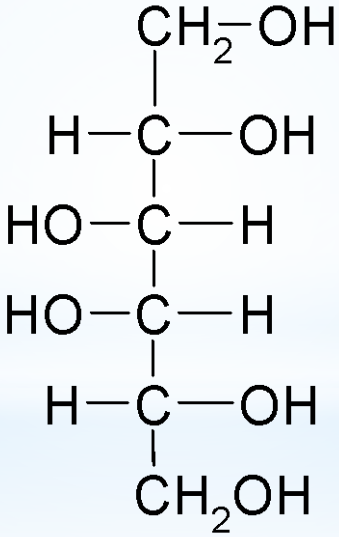
рибит



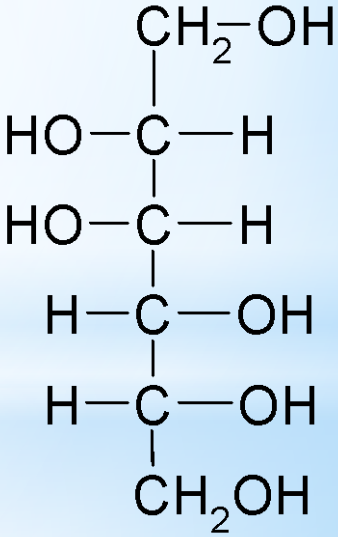
ксилит



D-сорбит (D-глюцит)



дульцит



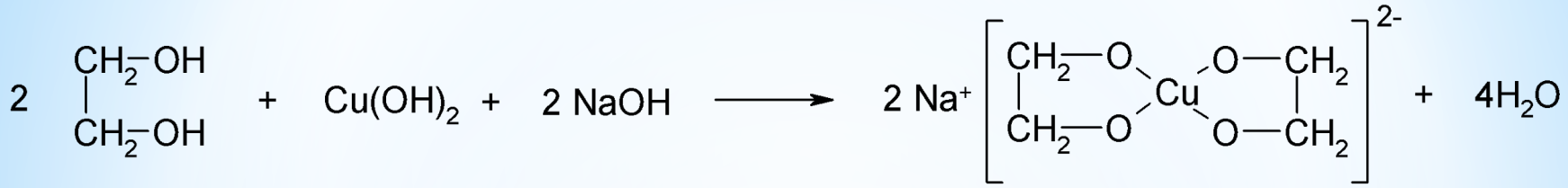
D- маннит

2. Физические и биологические свойства

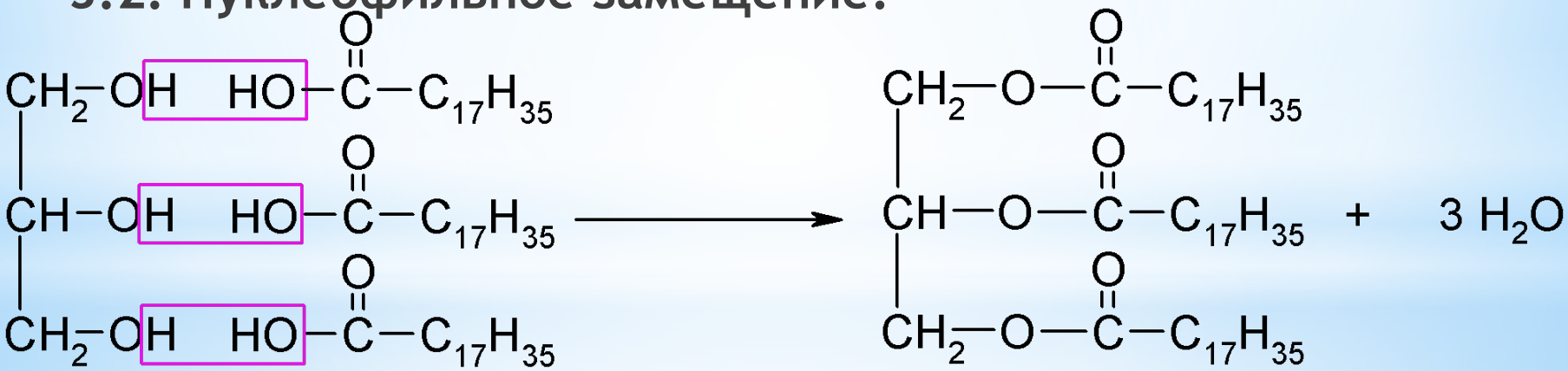
- Этиленгликоль и пропиленгликоль являются высококипящими жидкостями, глицерин представляет собой очень вязкую жидкость. Многоатомные спирты с количеством гидроксигрупп больше трёх являются твёрдыми телами.
- Многоатомные спирты прекрасно растворяются в воде. Это обусловлено наличием нескольких полярных групп ОН. Водные растворы этиленгликоля не замерзают при очень низкой температуре, поэтому используются как антифризы, которые используются в системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания.
- Почти все многоатомные спирты обладают сладким вкусом. Поэтому ксилит и сорбит используются в питании больных диабетом.

*3. Химические свойства

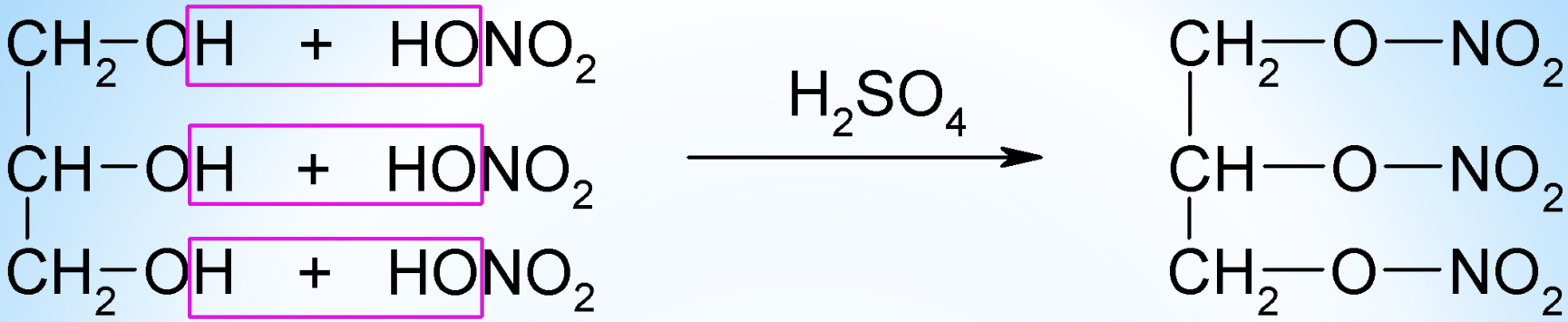
*3.1. Кислотные свойства.



*3.2. Нуклеофильное замещение.

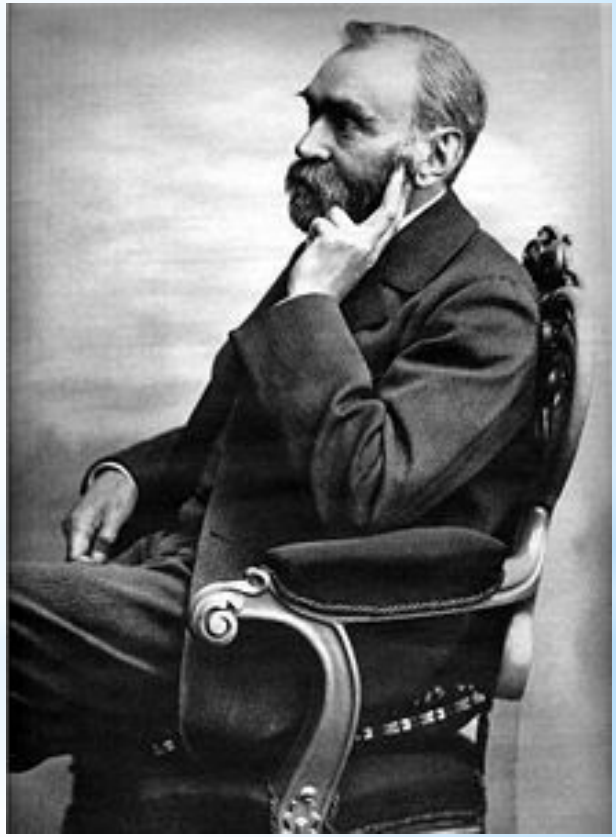


глицерин *стеариновая кислота* *тристеароилглицерин (тристеарин)*

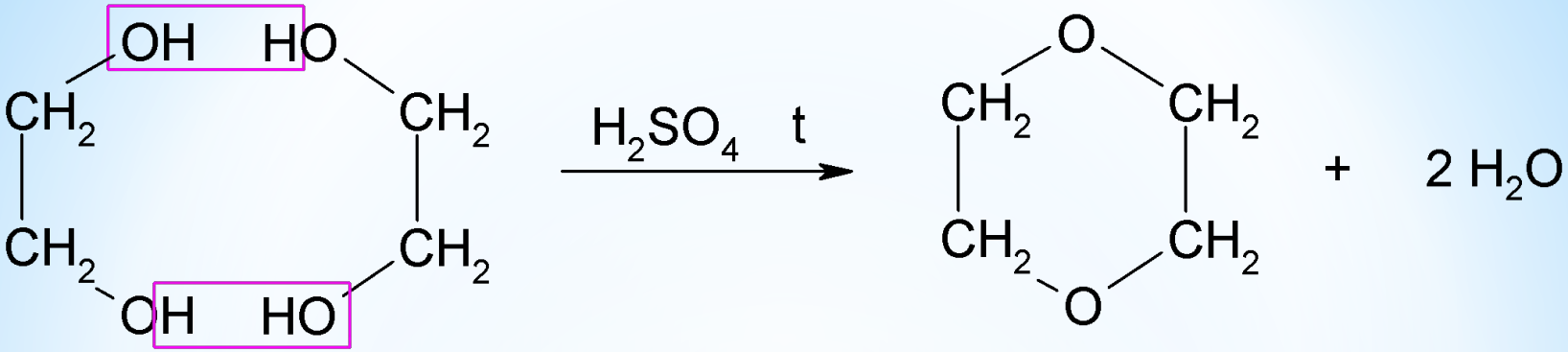


Нитроглицерин используется во взрывчатых веществах - динамитах и бездымных порохах - баллиститах. Динамит и баллистит были изобретены А. Нобелем в 1867 и 1888 годах.

В медицине нитроглицерин используется как сосудорасширяющее средство, используется при приступах стенокардии.

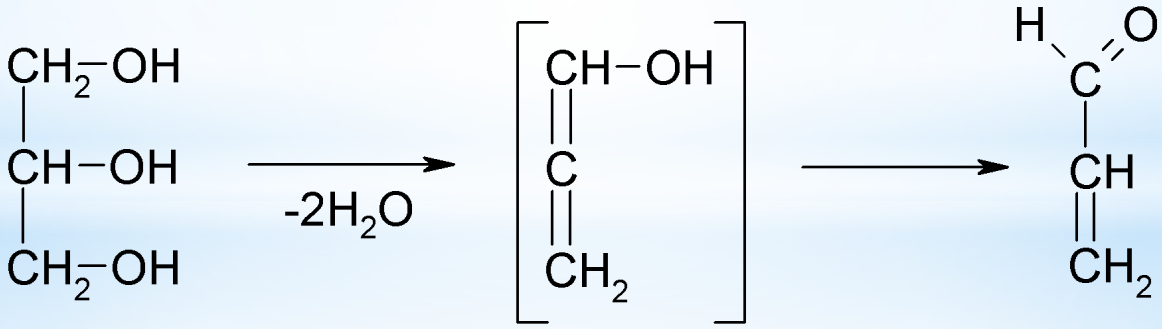


А. Нобель (1833 –1896)



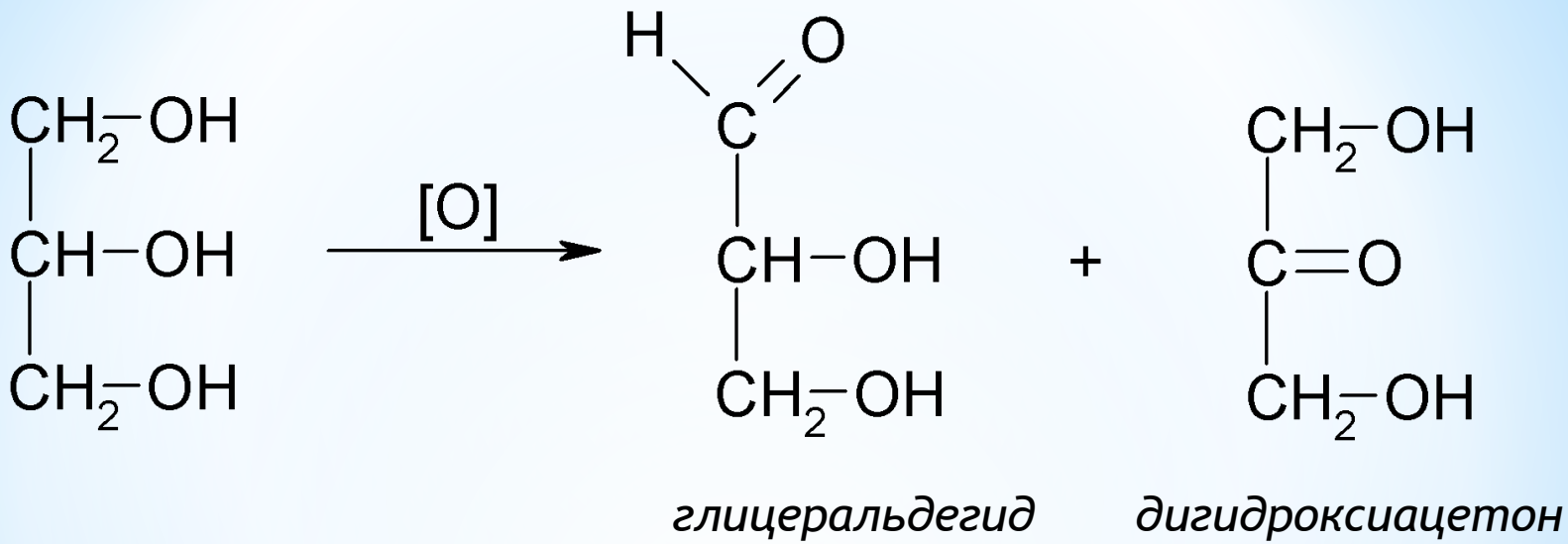
этиленгликоль *диоксан*

3.3. Реакции элиминирования – внутримолекулярная дегидратация.



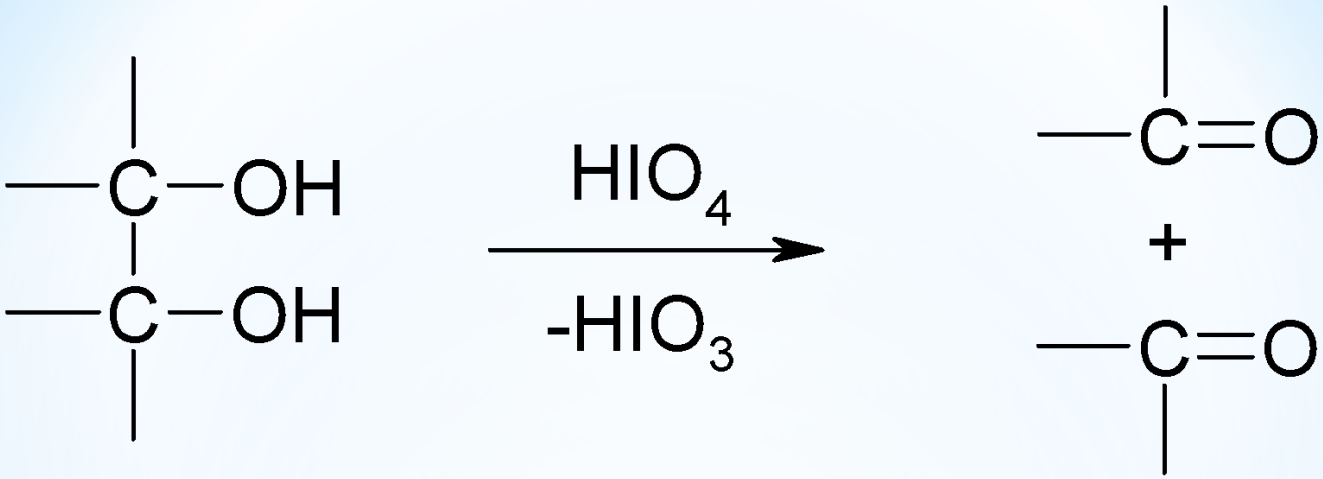
глицерин *пропадиенол* *акролеин*

*3.4. Окисление



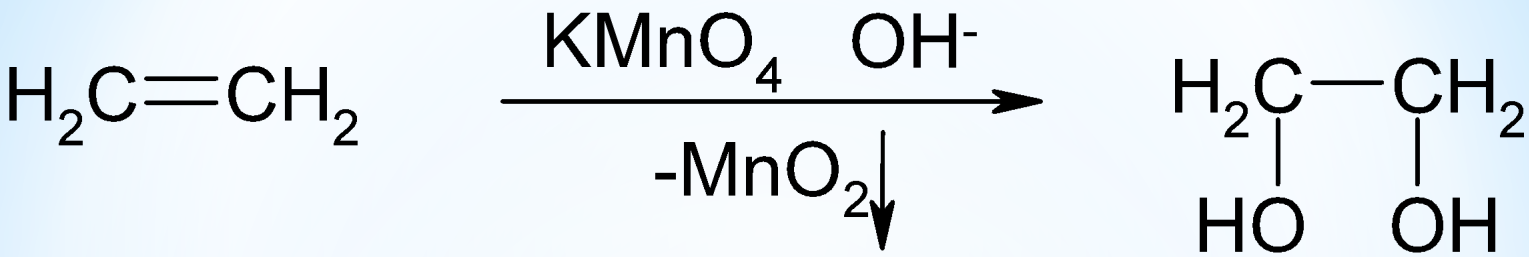
При действии мягких окислителей (H_2O_2/Fe^{2+}, O_2/Pt, Br_2/сода) окисляется только одна спиртовая группа – первичная или вторичная.

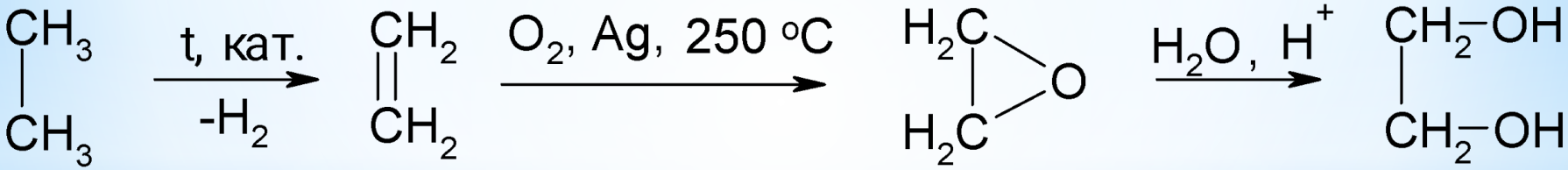
Более сильные окислители (CrO_3, $KMnO_4$) окисляют многоатомные спирты до карбоновых кислот, кетонов и углекислого газа и воды.



<u>периодатное окисление</u> –
окисление йодной кислотой

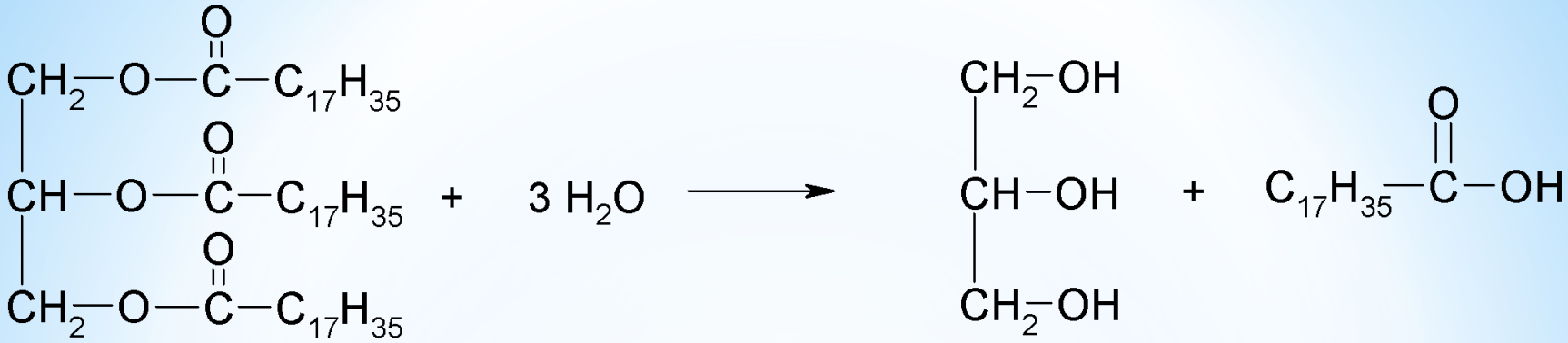
*4. Получение



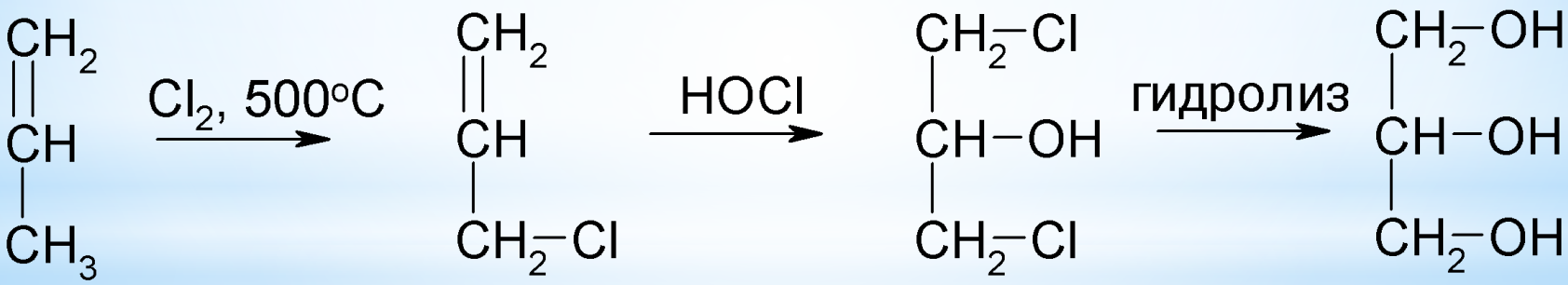


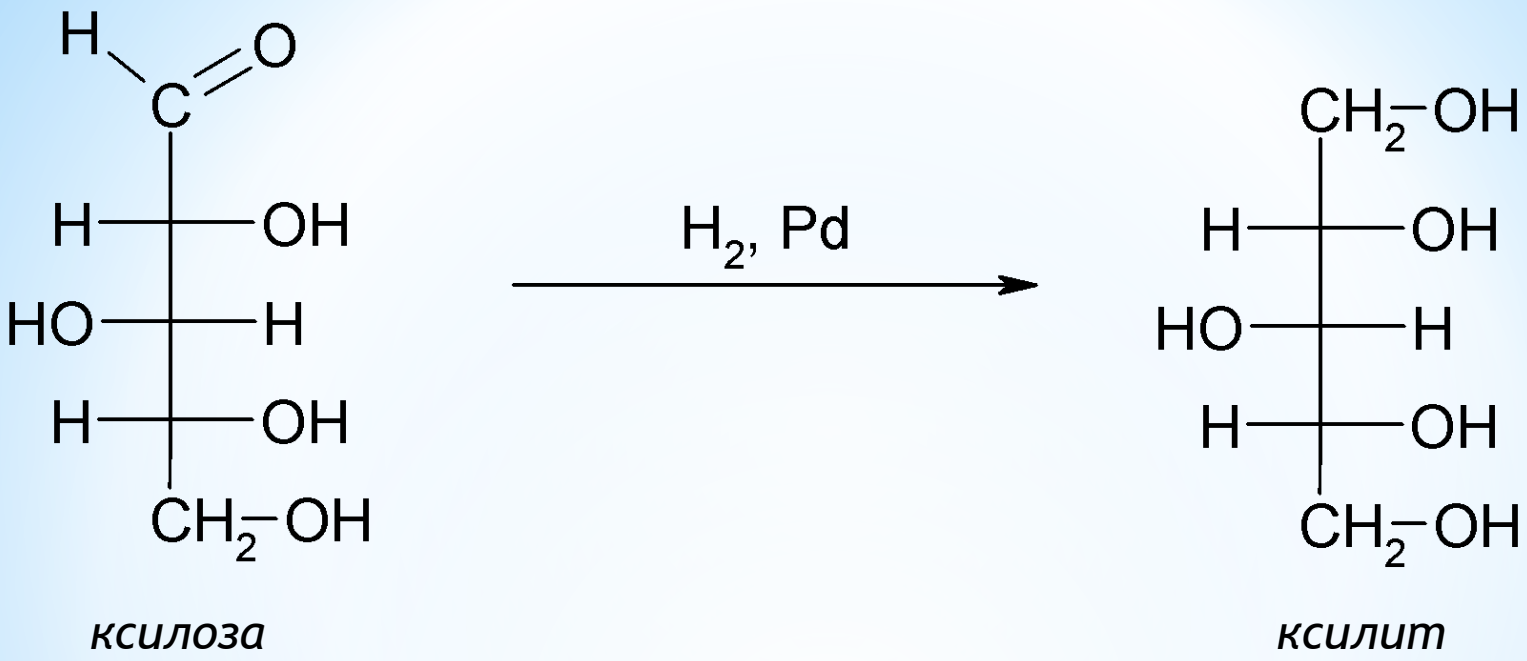
этан *этилен* *этиленоксид* *этиленгликоль*

Этиленгликоль – бесцветная вязкая жидкость, *t*кип 197,6 °С. Применяется как компонент антифризов и в производстве полимеров, взрывчатых и душистых веществ.



жир (тристеароилглицерин) *глицерин* *стеариновая кислота*





Многоатомные спирты часто встречаются в природе.

Сорбит содержится в плодах рябины (лат. sorbus – рябина),

Маннит – в так называемой манне – застывшем сока ясеня

Дульцит – содержится в мадагаскарской манне.

Спасибо
за
Ваше внимание!