Министерство науки и высшего образования РФ ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии

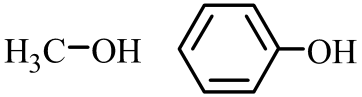
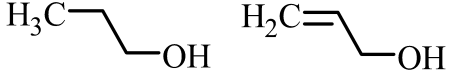
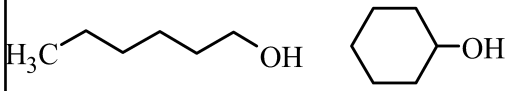
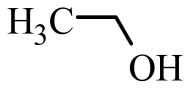
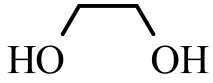
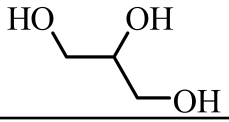
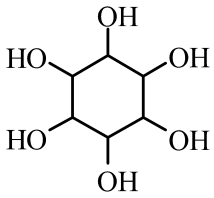
САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

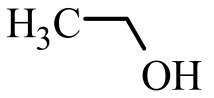
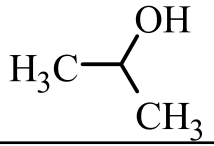
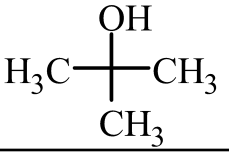
Органическая химия

Тема: *Спирты и фенолы.*

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н

Классификация

1. По природе радикала • Жирные и ароматические	
• Предельные и непредельные	
• Циклические и ациклические	
2. По числу ОН-групп • Одноатомные	
• Двухатомные	
• Трехатомные	
• Многоатомные	

3. По типу атома, с которыми связана ОН-группа • Первичные	
• Вторичные	
• Третичные	

Номенклатура

Алифатические спирты (предельные, одноатомные) - это соединения, содержащие гидроксильную группу (-OH), связанную с углеводородным радикалом. Общая формула $\mathbf{C_nH_{2n+1}OH}$.

Называют по IUPAC, рациональной и тривиальной номенклатурам.

IUPAC - спирты называют *алканолами*, прибавляя суффикс **-ол** к названию соответствующего алкана (метан**ол**, этан**ол**).

При этом за основу названия принимают наиболее длинную углеродную цепь, содержащую OH-группу.

Атомы углерода основной цепи нумеруют таким образом, чтобы атом, связанный с гидроксильной группой, получил наименьший номер.

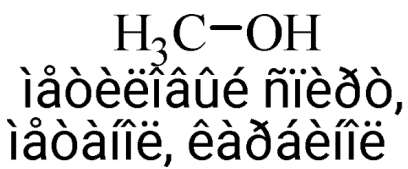
Номенклатура

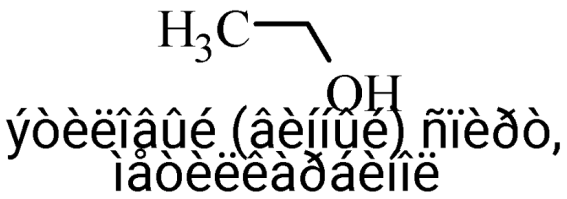
Согласно *карбинольной* (рациональной) системе, метанол называют карбинолом, а остальные спирты рассматривают как производные карбинола.

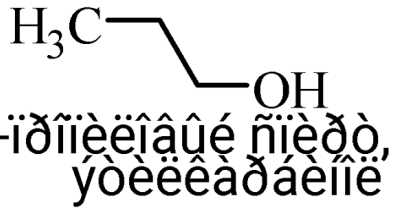
Например, этанол называют метилкарбинолом, а 2-метил-2-пропанол – триметилкарбинолом и т.д.

Часто спирты называют, прибавляя к названию соответствующей алкильной группы слово «спирт». Например, бутиловый спирт.

Низшие спирты обычно имеют тривиальные названия (метанол - древесный спирт, этанол - винный спирт и т.д.).





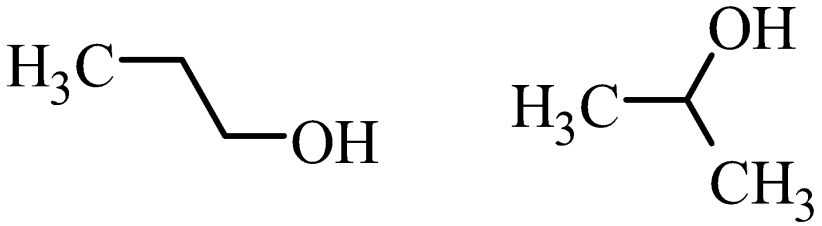


Одноатомные предельные спирты, $C_nH_{2n+1}OH$

Изомерия

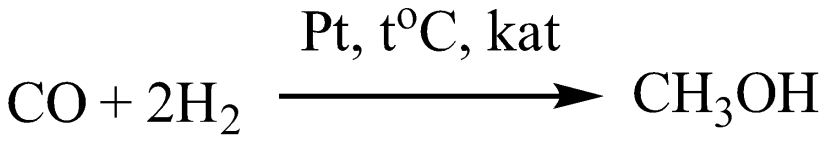
- Углеродная цепь

- Положение OH-группы



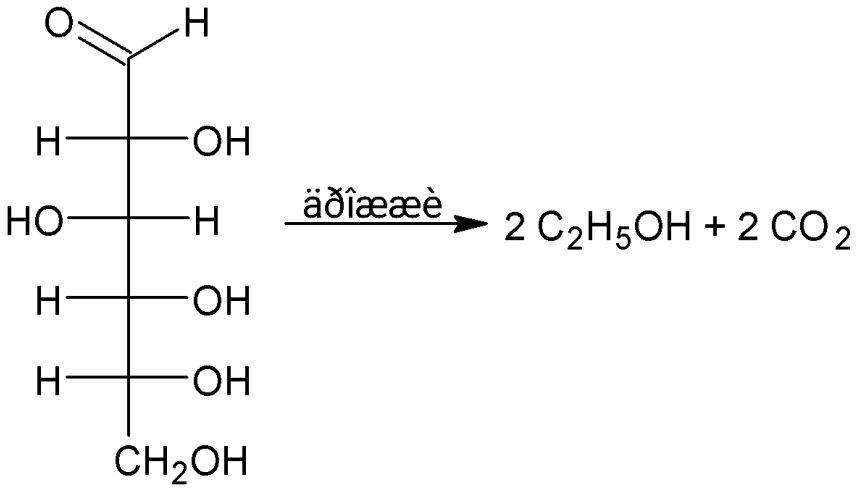
Получение

Из оксида углерода



«синтез-газ»

Брожение глюкозы ($C_6H_{12}O_6$):

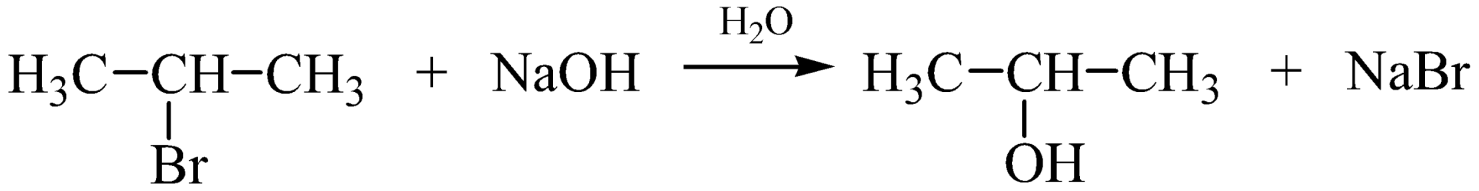


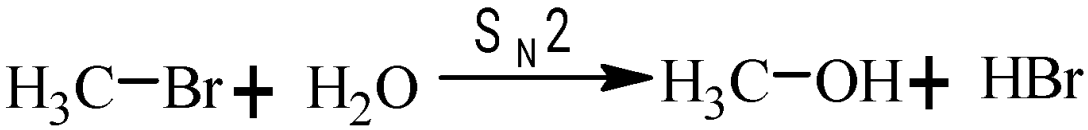
D-ãëþ êî çà

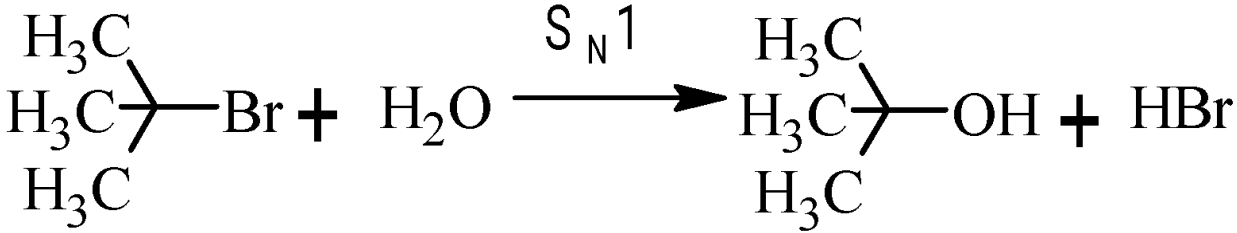
$C_6H_{12}O_6$

Методы получения

Гидролиз галогеналканов в водных растворах щелочей происходит по механизму нуклеофильного замещения



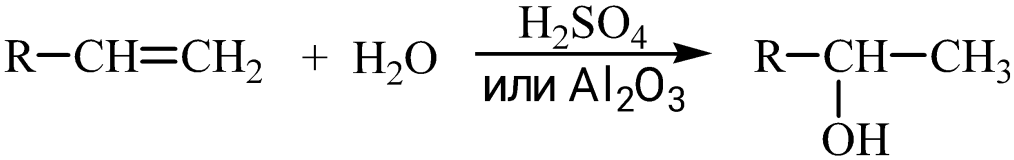




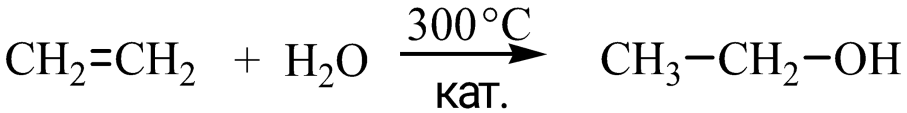
Методы получения

- ***Гидратация алкенов***

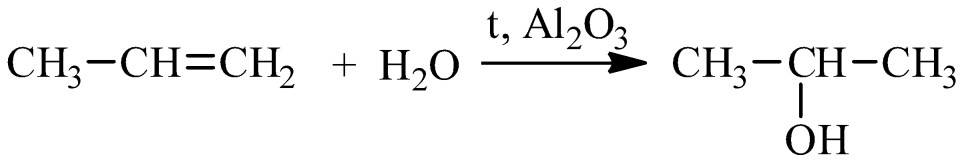
Присоединение воды протекает в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4, H_3PO_4, оксид алюминия и другие носители, обработанные кислотами).

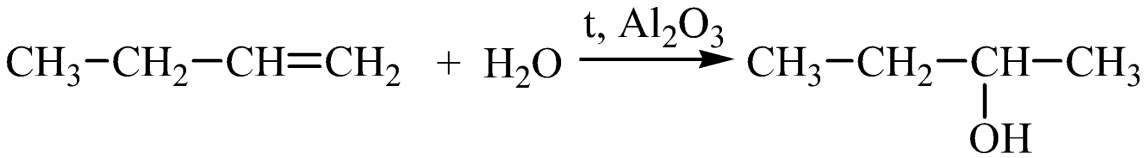


Этим методом в крупных масштабах получают низшие спирты, из них важнейшим продуктом является этанол:



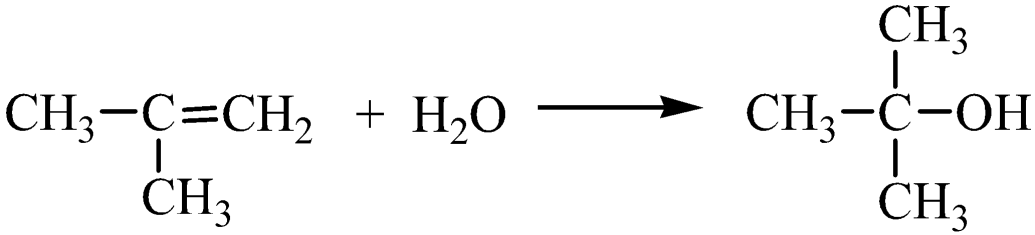
из пропилена и *н*-бутилена - изопропиловый и *втор*-бутиловый спирты:





Методы получения

- из изобутилена - *трет*-бутиловый спирт:

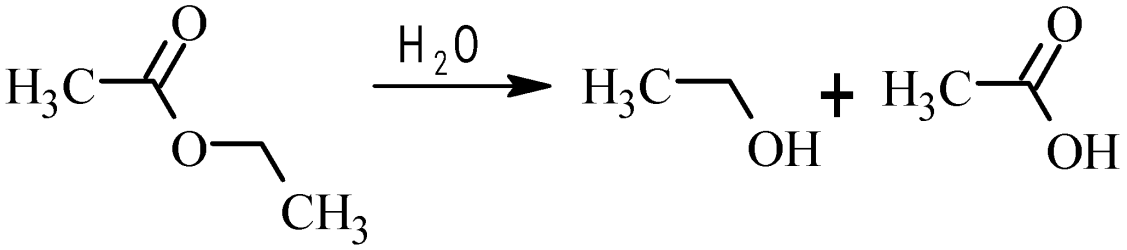


Присоединение протекает по правилу Марковникова, реакционная способность алкенов определяется сравнительной стабильностью образующихся карбокатионов и изменяется в ряду:

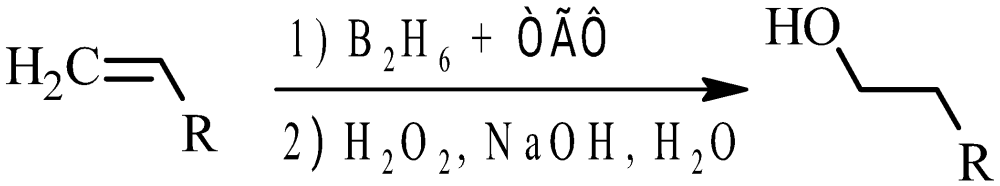
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \gg CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \gg CH_3{-}CH{=}CH_2 \gg CH_2{=}CH_2$$

Методы получения

Омыление сложных эфиров:



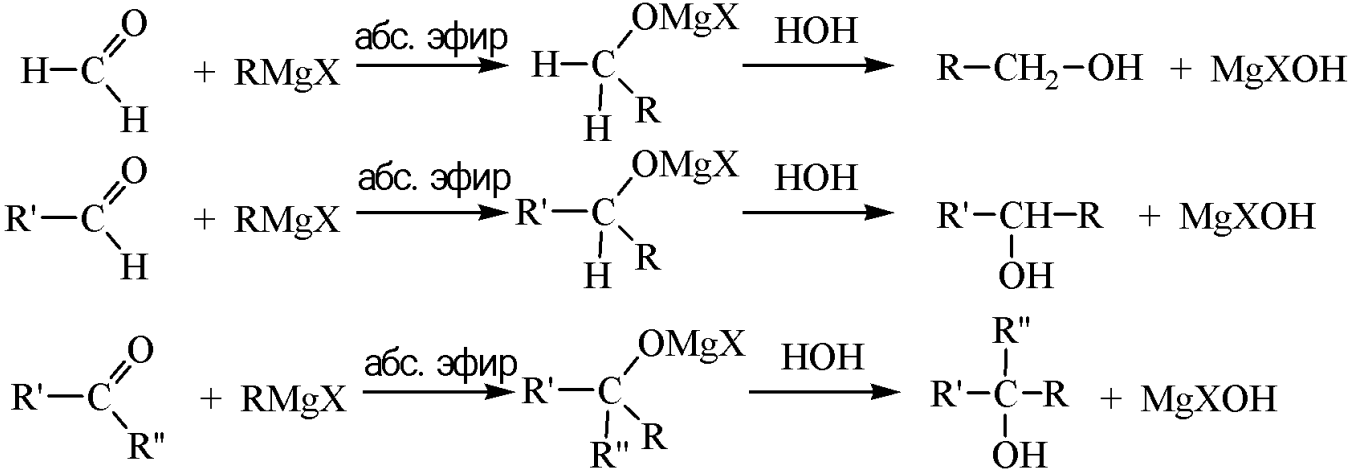
Гидроборирование алкенов:

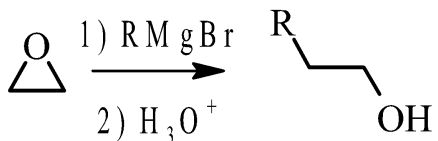


Синтезы с использованием реактивов Гриньяра

Реактивы Гриньяра или литийорганические соединения с карбонильными соединениями дают алкоголяты металлов, которые действием воды или разбавленной кислоты превращаются в соответствующие спирты.

Реакция реактивов Гриньяра с формальдегидом - способ получения первичных спиртов, другими альдегидами - вторичных и кетонами - третичных:

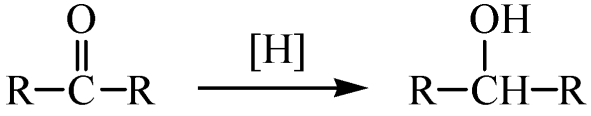


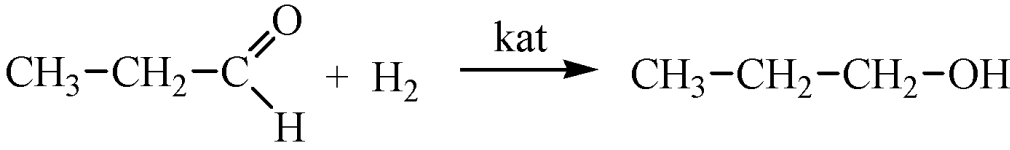


(í à 2 àò. óãëåðî äà)

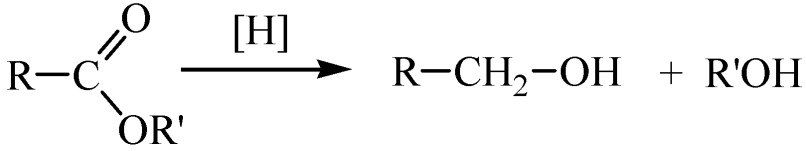
Методы получения

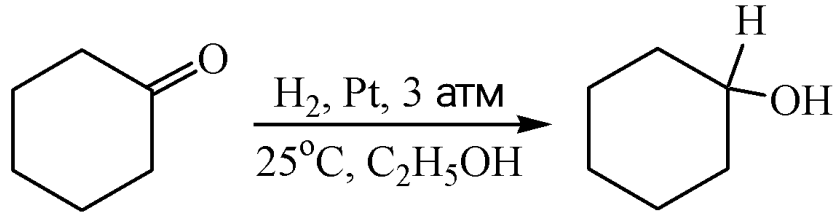
Восстановление карбонильных соединений. Альдегиды и кетоны легко восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt) в первичные и вторичные спирты:





пропионовый альдегид — пропанол-1





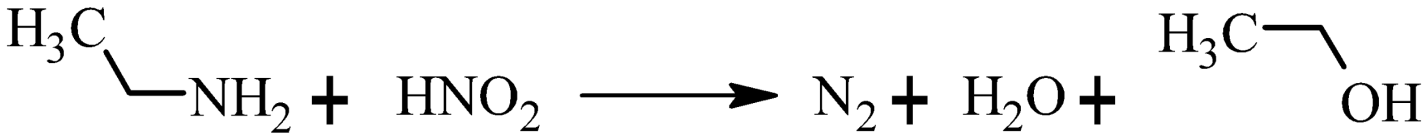
циклогексанон — циклогексанол

Для восстановления карбонильной группы также широко используются комплексные гидриды металлов - боргидрид натрия $NaBH_4$ (растворитель - вода, этанол) или алюмогидрид лития $LiAlH_4$ (растворитель - абсолютный эфир).

Карбонильные соединения также можно восстанавливать атомарным водородом, образующимся при взаимодействии металлического натрия с этиловым спиртом.

Методы получения

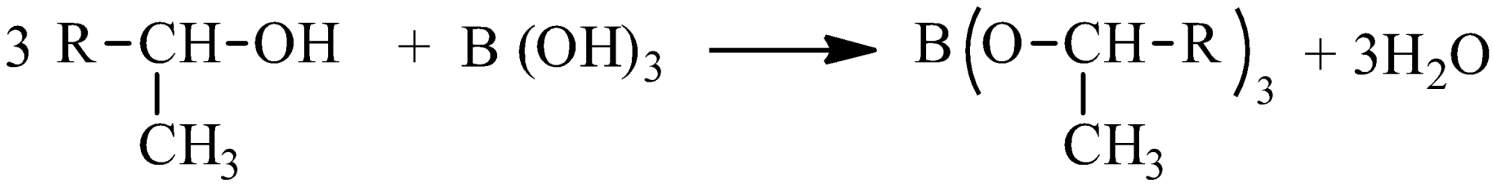
Дезаминирование первичных аминов



Промышленные методы получения спиртов

Окисление алканов (синтез спиртов C_{10}-C_{20}). Спирты нормального строения C_{10}-C_{20} представляют интерес в качестве сырья для синтеза поверхностно-активных веществ.

Окисление ведут кислородом воздуха в присутствии 4-5% борной кислоты, которая связывает образующиеся спирты в эфиры, не подвергающиеся дальнейшему окислению:



Полученные спирты, образующиеся без деструкции углеродной цепи, являются преимущественно вторичными.

Синтез спиртов по методу Фишера-Тропша.

При высоком давлении CO и H_2 образует смесь кислородсодержащих соединений (синтол) - спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров.

Этот метод нашел широкое применение для синтеза метанола:

$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Процесс оксосинтеза – получение из алкенов и синтез-газа ($CO+H_2$) альдегидов и их гидрирование до спиртов:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + 2\,H_2 \xrightarrow{[Co(CO)_4]_2} CH_3{-}CH_2{-}CHO$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CHO + H_2 \xrightarrow{Ni\ (Pd,\ Pt)} CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$$

Первичные спирты C_{10}-C_{18} линейного строения являются сырьем для производства ПАВ типа алкилсульфатов, которые отличаются высоким индексом биоразлагаемости, спирты C_7-C_9 служат полупродуктами для получения сложноэфирных пластификаторов, особенно фталатов.

Ферментативный гидролиз углеводов под действием бактерий Clostridium acetobutilicum. Этим методом получают *н*-бутанол в смеси с ацетоном.

Физические свойства

C_1-C_{10} – жидкости, характеризуются специфическим запахом

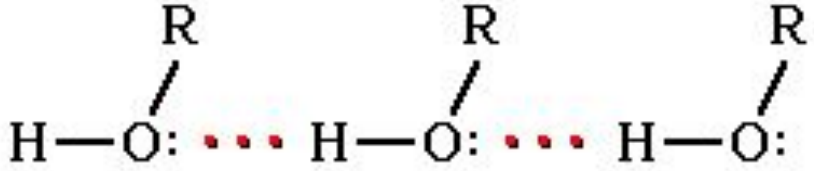
C_4-C_{10} – неприятный запах, сивушные масла

d<1

C_1-C_3 – растворимы в воде

$T._{кип}$: первичные > вторичные > третичные

Многие физические свойства спиртов обусловлены способностью гидрокисльной группы образовывать межмолекулярные водородные связи.



	этан	EtBr	EtOH
$T_{кип}.,\ ^0C$	-88	38	78

Температуры кипения спиртов

Спирты нормального строения кипят выше, чем спирты с разветвленной цепью.

При одинаковом числе углеродных атомов первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные, а вторичные спирты – при более высокой, чем третичные.

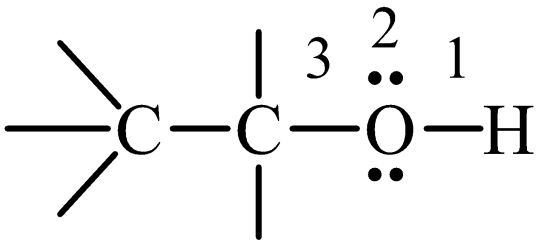
Температуры плавления, наоборот, выше у третичных спиртов.

Спирт	Температура кипения, °С
CH_3OH	64,5
C_2H_5OH	78,3
н-C_3H_7OH	97,8
н-C_4H_9OH	117,7
н-$C_{10}H_{21}OH$	231,0

Химические свойства спиртов

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

В молекуле спирта можно выделить три реакционных центра:



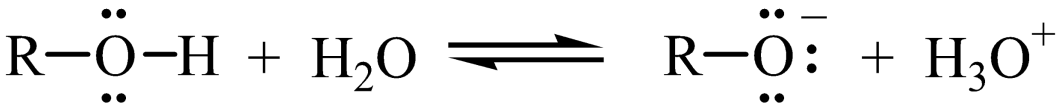
1. O-H-связь: обладает выраженной полярностью вследствие высокой электроотрицательности кислорода по сравнению с водородом, реакции с разрывом O-H-связи определяют кислотность спирта;

2. неподеленная электронная пара атома кислорода определяет основность и нуклеофильность спирта;

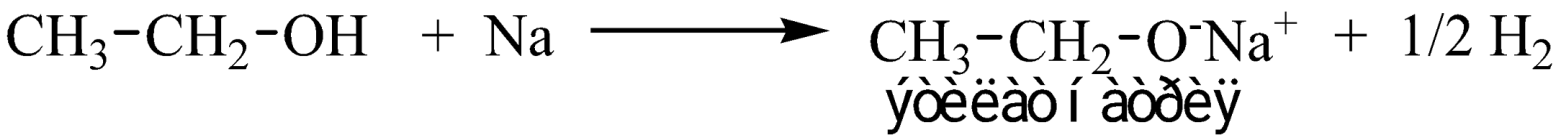
3. C-O-связь: также обладает полярностью из-за различия электроотрицательности кислорода и углерода, разрыв C-O-связи характерен для реакций нуклеофильного замещения и β-элиминирования.

Кислотные и основные свойства спиртов

Спирты способны проявлять себя и как кислоты, и как основания. Константа диссоциации этанола - $K_a=10^{-16}$ (у ацетилена -10^{-26})



В силу своих кислотных свойств спирты легко взаимодействуют со щелочными металлами, образуя соли (алкоголяты):

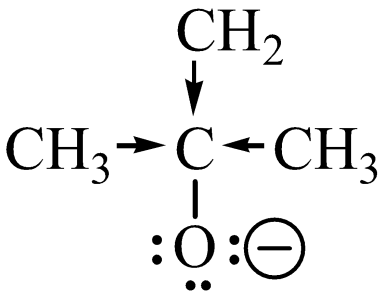


Кислотность спиртов определяется строением алкильного радикала.

H_2O ($pK_a=15.7$) > CH_3OH ($pK_a=15,5$) > CH_3CH_2OH ($pK_a=15.9$) > $(CH_3)_2CHOH$ ($pK_a=17,1$) > $(CH_3)_3COH$ ($pK_a=18,0$)

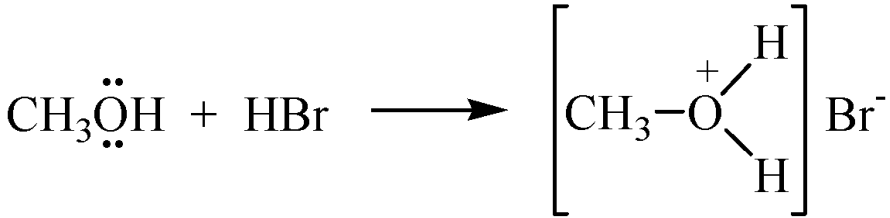
Кислотные и основные свойства спиртов

Наименьшую кислотность имеет *трет*-бутиловый спирт, так как соответствующий алкоксид-анион наименее устойчив из-за электронодонорного влияния метильных групп:

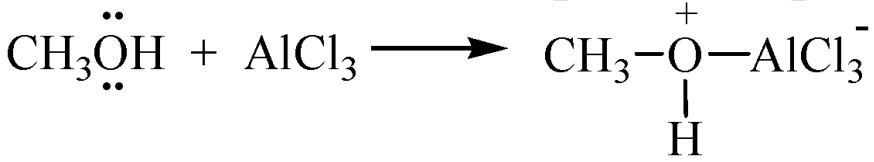


Основные свойства спиртов проявляются в реакциях с протонными и апротонными кислотами.

Донором электронов в молекуле спирта является атом кислорода:



метилгидроксоний бромид



Основность спиртов изменяется в ряду:

$(CH_3)_3COH > (CH_3)_2CHOH > CH_3CH_2OH > CH_3OH$

Нуклеофильное замещение гидроксильной группы на галоген

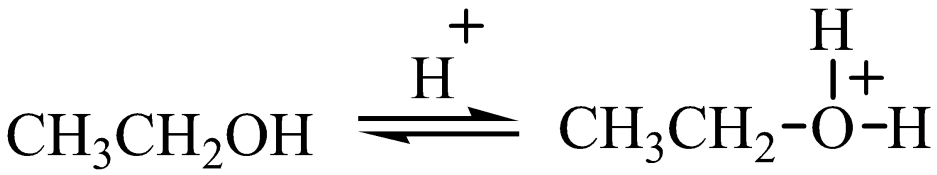
К реакциям нуклеофильного замещения относятся замещение гидроксильной группы на галоген, аминогруппу и др.

Гидроксильная группа относится к числу трудно замещаемых.

Чтобы осуществить нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах, последние необходимо модифицировать, чтобы гидроксид-анион не выступал в роли уходящей группы.

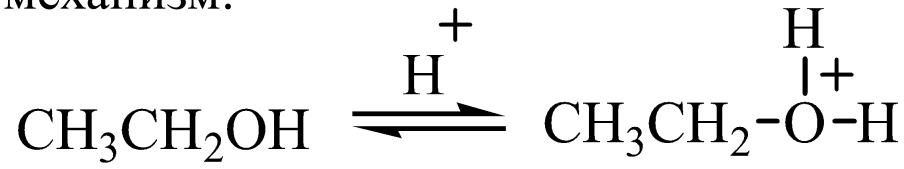
Реакции проводят в присутствии сильных кислот, в этом случае гидроксильная группа протонируется и затем отщепляется в виде молекулы воды.

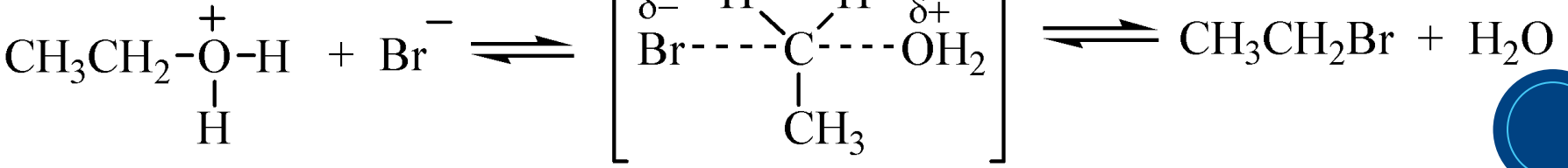
Замещение гидроксильной группы на галоген возможно под действием галогенводородных кислот (HCl, HBr) и галогенидов фосфора и серы.



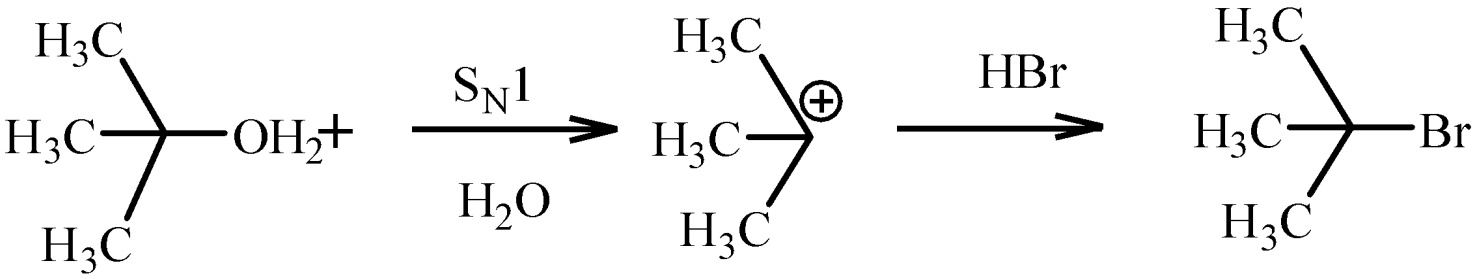
Наиболее важные химические превращения спиртов связаны с заменой гидроксильной группы на галоген под действием галогенводородных кислот:

Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. В случае <u>первичных</u> спиртов реализуется **S_N2** механизм:





Третичные спирты реагируют по S_N1 механизму.



HJ > HBr > HCl >> HF

При действии PCl_3 и PCl_5 на спирты также образуются соответствующие галогенпроизводные:

$$3\ CH_3CH_2\text{-}OH + PCl_3 \rightarrow 3\ CH_3CH_2\text{-}Cl + H_3PO_4$$

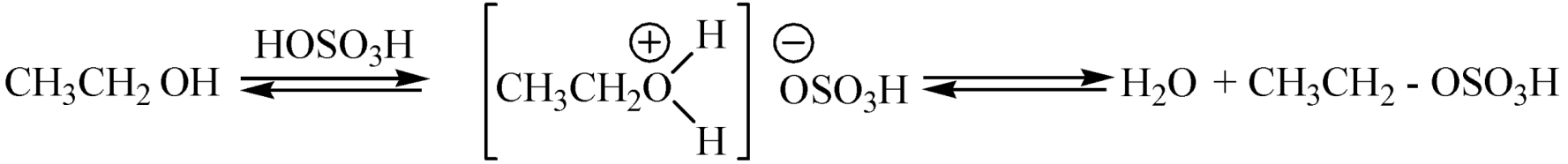
Взаимодействие спиртов с тионилхлоридом $SOCl_2$ происходит по механизму, отличающемуся от рассмотренных ранее:

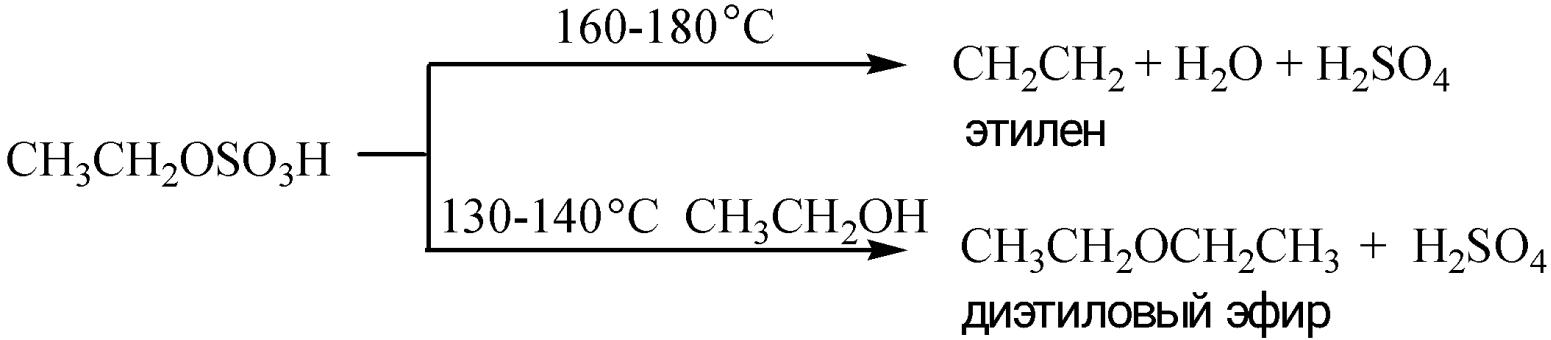
Реакции отщепления

В реакциях дегидратации (*отщепления воды, элиминирования* Е) проявляются основные свойства спиртов.

Как катализаторы используются минеральные кислоты (серная, фосфорная), кислые соли ($KHSO_4$), ангидриды кислот (P_2O_5), оксид алюминия.

Отщепление может происходить как внутримолекулярно (алкен), так и межмолекулярно (простой эфир).



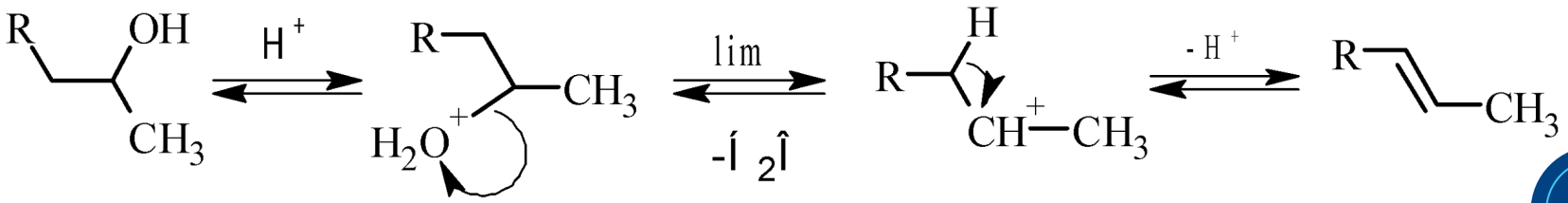


Реакции отщепления

Направление реакции отщепления определяется ***правилом Зайцева***: водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, соседнего с углеродом, несущим гидроксильную группу.

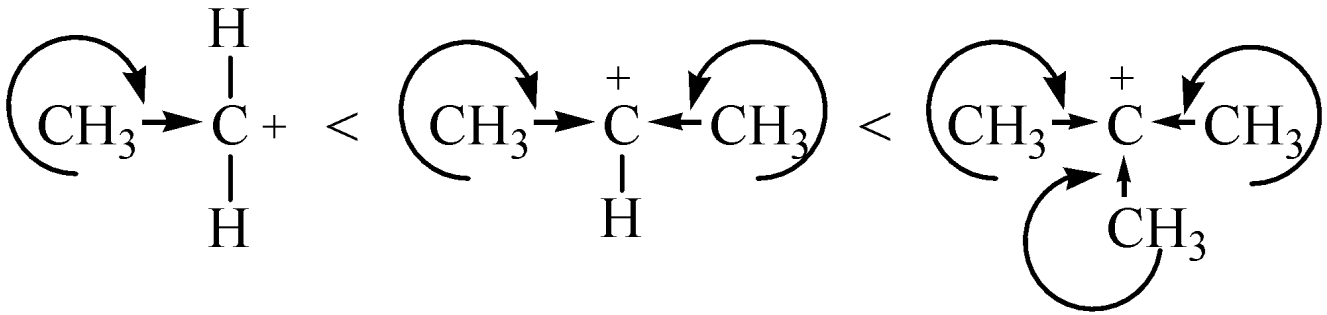
Механизм **E1:**

1. Протонирование молекулы спирта:
2. Отщепление молекулы воды с образованием **алкил-катиона**:
3. Отщепление протона с образованием алкена



Механизм E1:

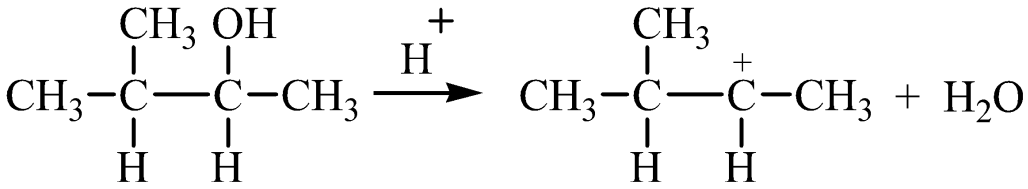
Любое влияние, делокализующее положительный заряд карбкатиона, ведет к его стабилизации. Это связано с *индукционной стабилизацией* и стабилизацией за счет *сверхсопряжения* $\sigma_{C\text{-}H}$ связей с вакантной орбиталью атома углерода, несущего положительный заряд:



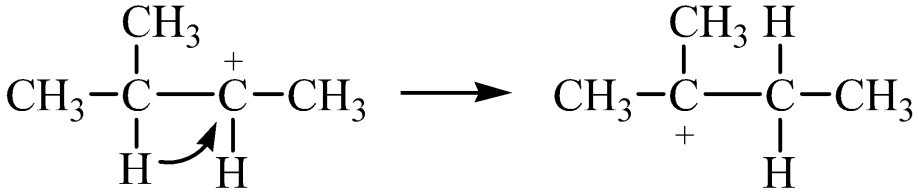
Образующиеся катионы способны к перегруппировкам. Так, например, 3-метил-2-бутанол дает вторичный карбениевый катион, склонный к перегруппировке в более стабильный – третичный.

Механизм E1:

Стадия 1:

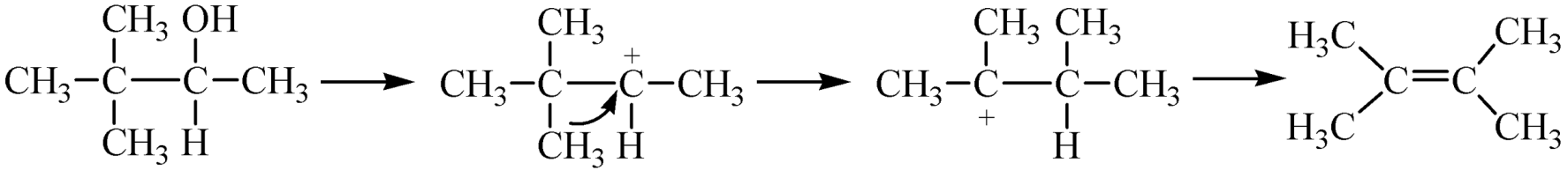


Стадия 2:



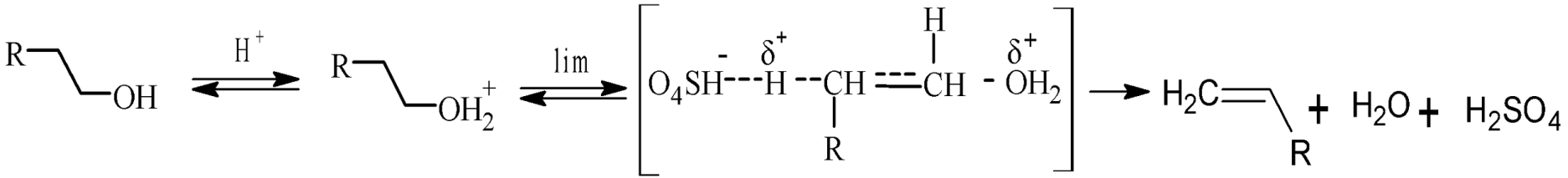
Образование третичного катиона связано с гидридным (H^-) сдвигом.

Мигрировать может и алкильная (метильная) группа:



Механизм дегидратации E2:

Характерен для первичных спиртов



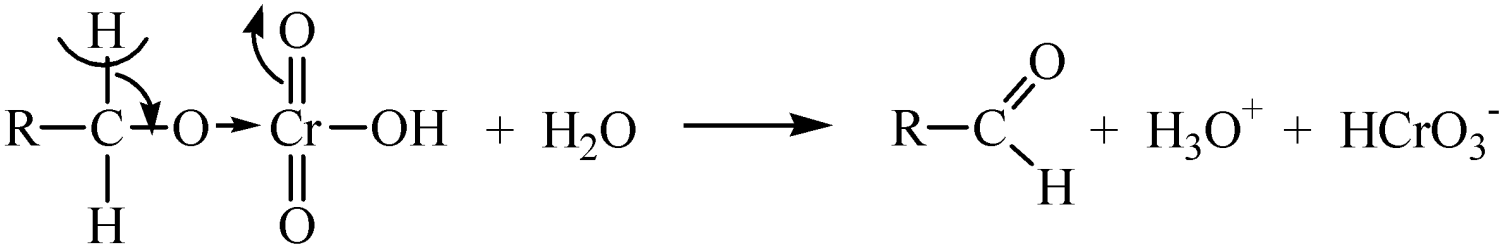
Окисление

Первичные и вторичные спирты могут быть окислены соответственно до *альдегидов* и *кетонов*. Третичные спирты устойчивы к окислению.

Первичные спирты окисляются до **альдегидов** под действием окислителей, содержащих Cr(VI). Это обычно хромовая кислота $\mathbf{H_2CrO_4}$:

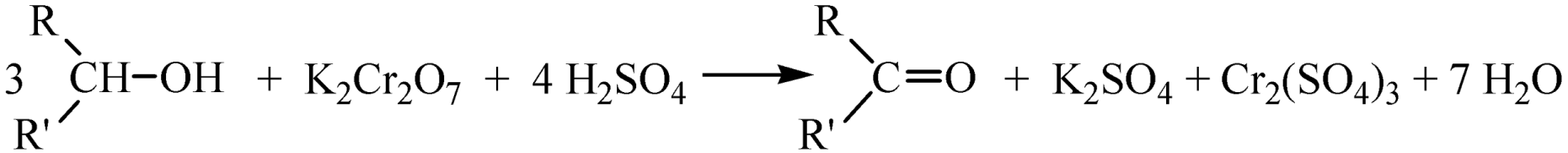
$$RCH_2OH + [O] \longrightarrow RCHO + H_2O$$

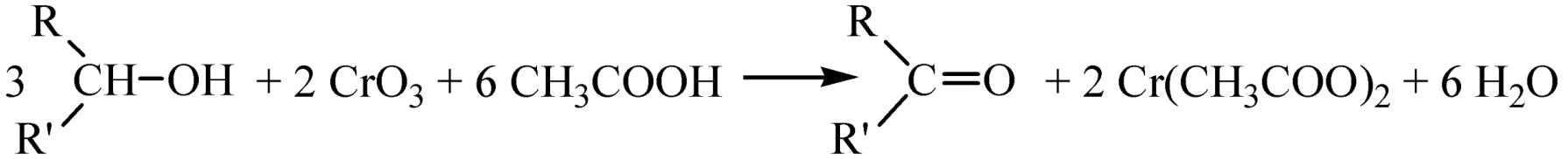
Окисление спирта начинается с образования эфира хромовой кислоты $\mathbf{RCH_2\text{-}O\text{-}Cr(O)_2\text{-}OH}$. Далее этот эфир расщепляется, в результате образуется двойная связь углерод – кислород:



Окисление

Вторичные спирты окисляются до **кетонов** под действием:
$K_2Cr_2O_7$ в разбавленной серной кислоте, **CrO_3** в уксусной кислоте и **$KMnO_4$** в кислой среде:

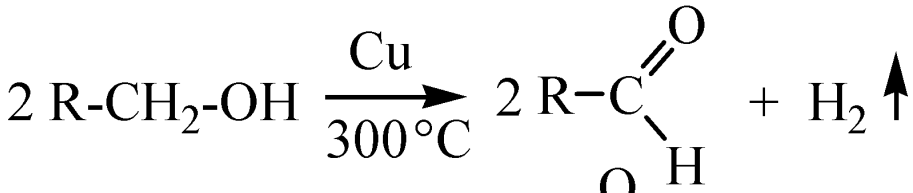


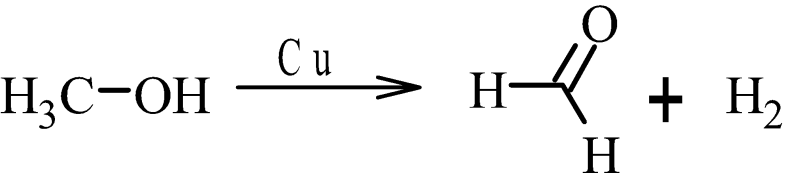


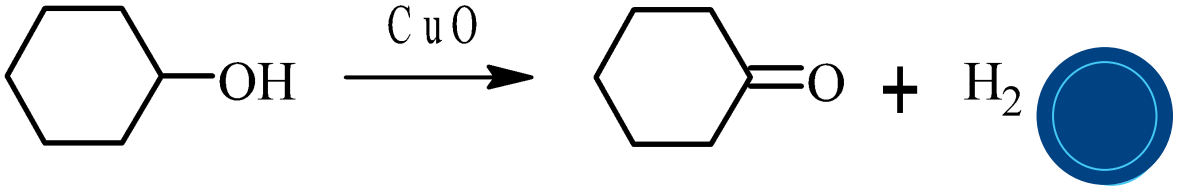
Механизм окисления вторичных спиртов подобен окислению первичных спиртов.

Дегидрирование спиртов

Этим способом получают многие альдегиды и кетоны, пропуская пары первичного или вторичного спирта над медным катализатором при 300°С:



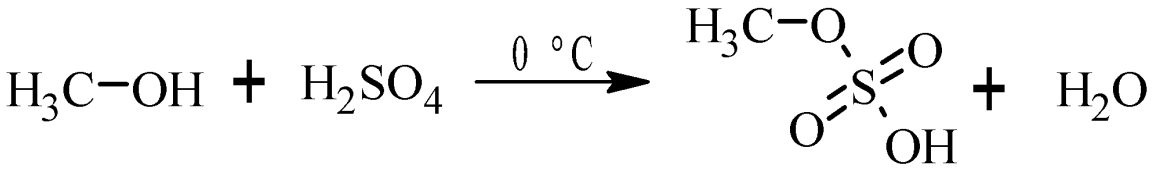




Химические свойства

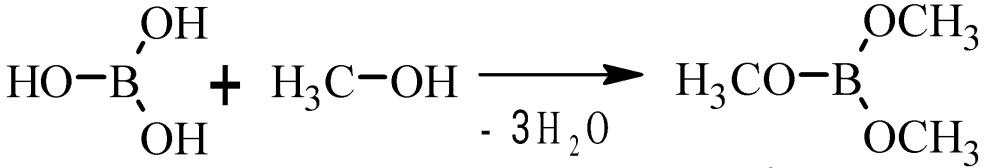
Сложные эфиры с органическими и неорганическими кислотами

- *Сульфаты*



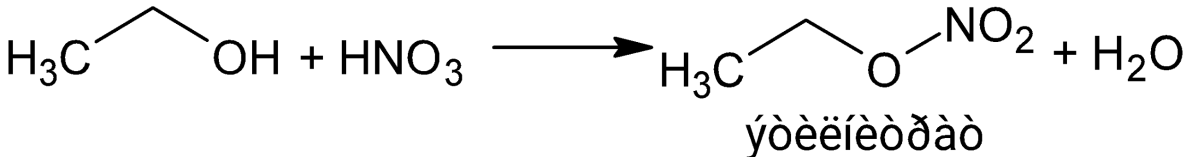
ì åòèëãèäðî ñóëüôàò

- *Бораты*



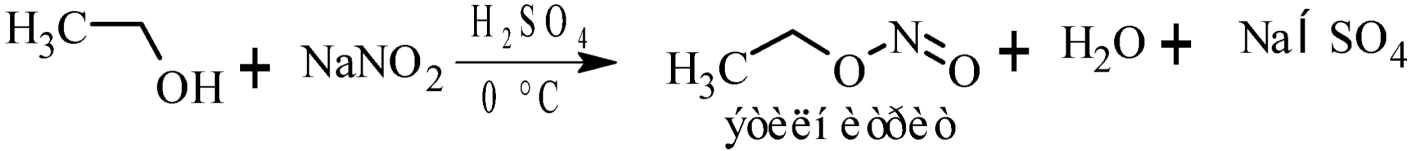
òðèìåòèëáîðàò

- *Нитраты*

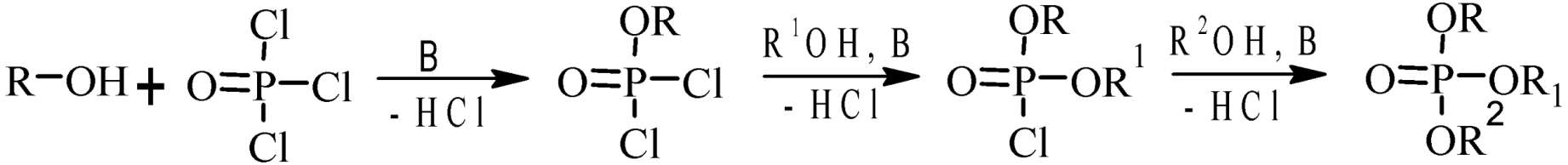


ýòèëíèòðàò

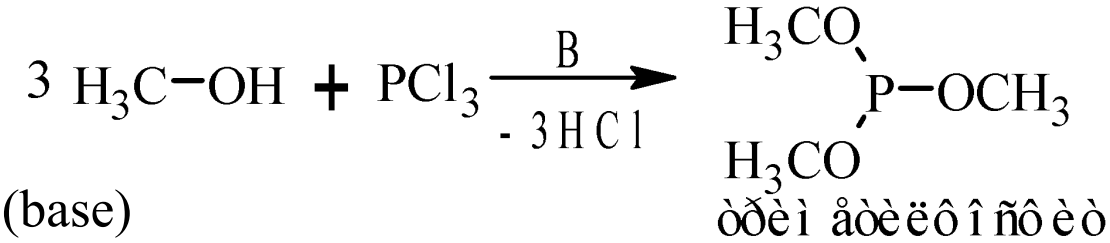
- *Нитриты*



- *Фосфаты*

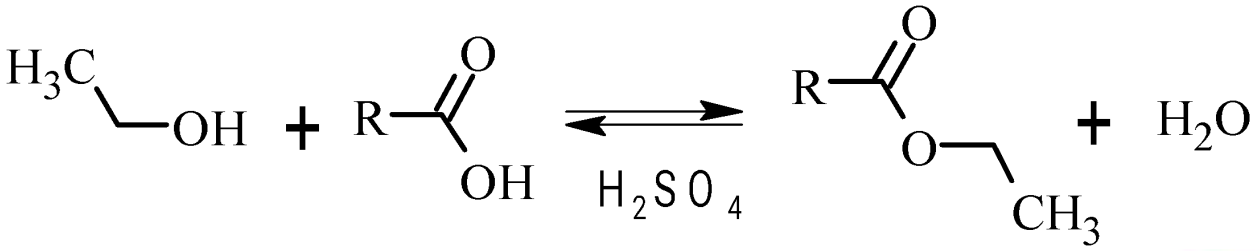


- *Фосфиты*

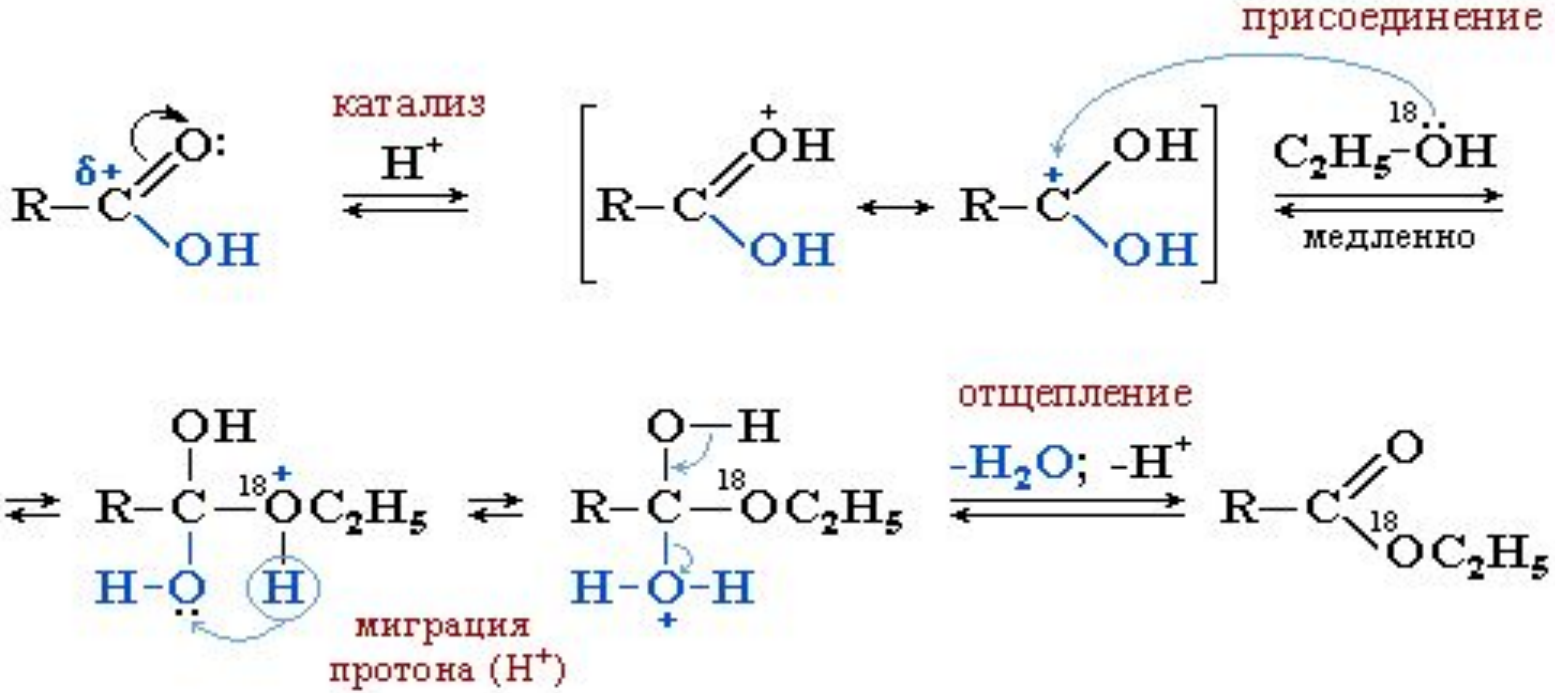


- B – основание (base)

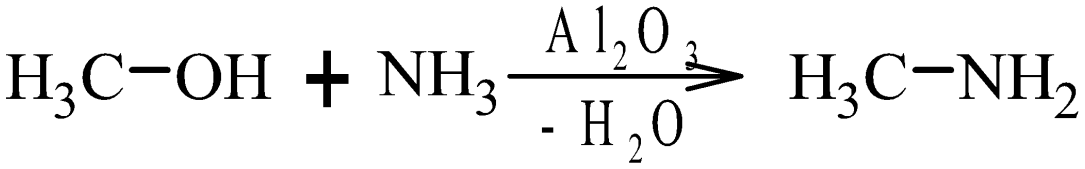
Сложные эфиры с органическими кислотами



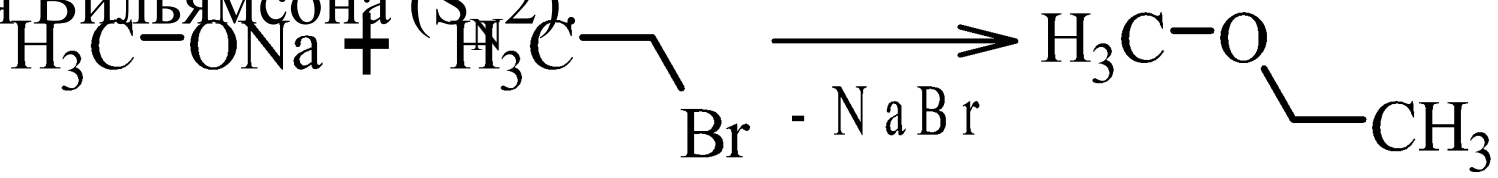
Механизм:



Замещение группы –OH на -NH_2



Реакция Вильямсона (S_N2):



Отдельные представители

Метанол (метиловый, древесный спирт) – бесцветная жидкость со слабым спиртовым запахом.

Используют в производстве формальдегида, муравьиной кислоты, метил- и диметиланилина, метиламинов и красителей, фармацевтических препаратов, душистых веществ.

Метанол - хороший растворитель, широко применяется в лакокрасочной промышленности, в нефтяной промышленности при очистке бензинов от меркаптанов, при выделении толуола азеотропной ректификацией.

Этанол (этиловый, винный спирт) – бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом.

Этиловый спирт используется в производстве дивинила, диэтилового эфира, хлороформа, хлораля, этилена высокой чистоты, этилацетата и других сложных эфиров, применяемых в качестве растворителей лаков и как душистые вещества (фруктовые эссенции).

В качестве растворителя этиловый спирт широко применяется в производстве фармацевтических, красящих и других веществ.

Этанол – хорошее антисептическое средство.

Пропиловый *и* ***изопропиловый*** *спирты.*

Эти спирты, а также их сложные эфиры применяются как растворители. В ряде случаев они заменяют этиловый спирт.

Изопропиловый спирт используют для получения ацетона.

Бутиловый *спирт* и его сложные эфиры применяют как растворители лаков и смол

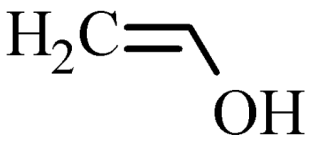
Изобутиловый *спирт* применяется для получения изобутилена, изомасляного альдегида, изомасляной кислоты, а также в качестве растворителя.

Первичные ***амиловые и изоамиловые*** *спирты* составляют основную часть сивушного масла (побочные продукты при получении этилового спирта из картофеля или злаков).

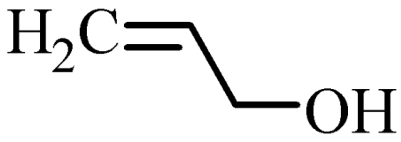
Амиловые спирты и их эфиры – хорошие растворители.

Изоамилацетат (грушевая эссенция) применяется при изготовлении прохладительных напитков и некоторых кондитерских изделий.

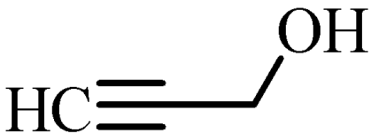
Непредельные одноатомные спирты



âèíèëîâûé ñïèðò

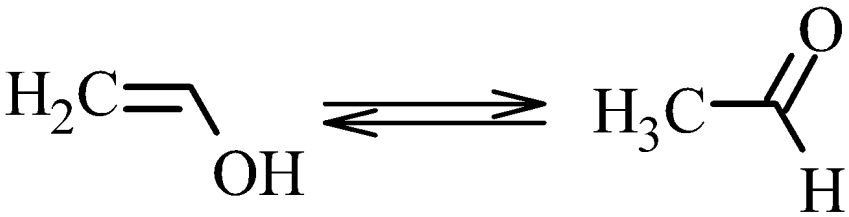


àëëèëîâûé ñïèðò



ïðîïàðãèëîâûé ñïèðò

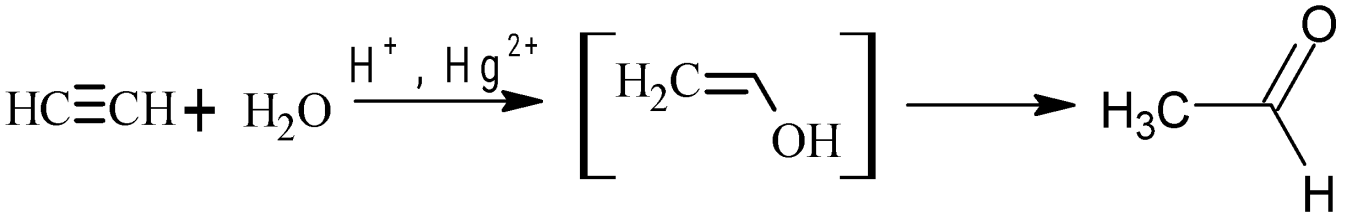
Виниловые спирты неустойчивы и обычно быстро изомеризуются в карбонильные соединения – правило Эльтекова-Эрленмейера



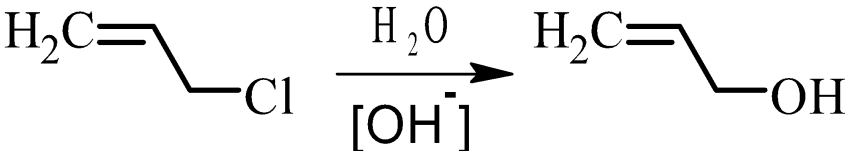
òàóòî ì åðèÿ

Способы получения

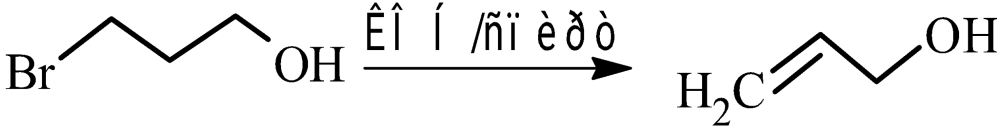
Гидратация алкинов (реакция Кучерова):



Гидролиз R–Hal:

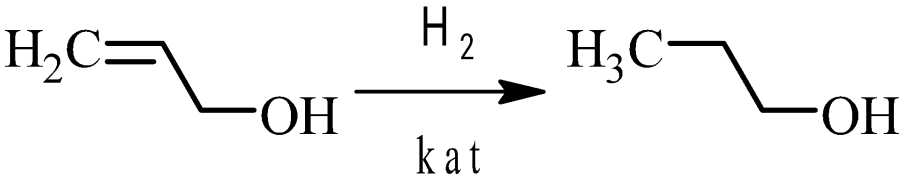


Дегидрогалогенирование галогенгидринов:

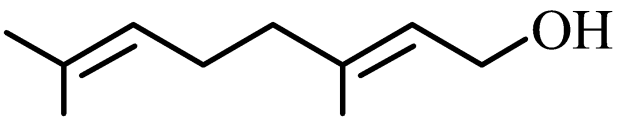


Химические свойства

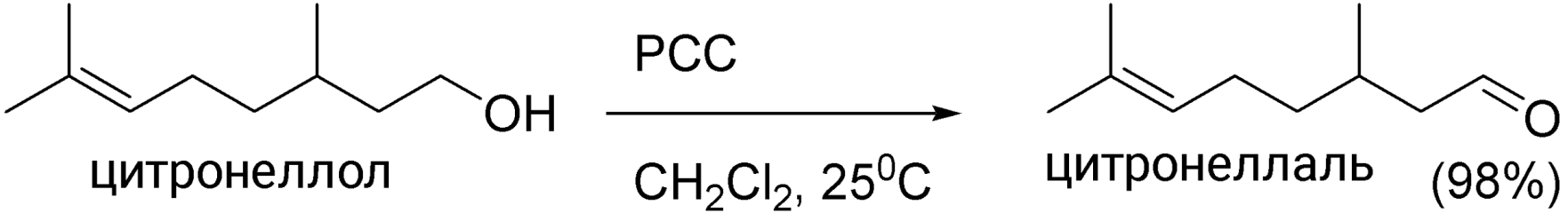
Восстановление:



Распространенность в природе

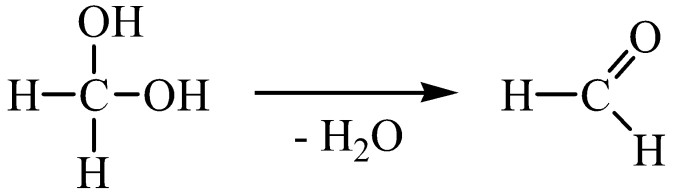


ãåðàíèîë

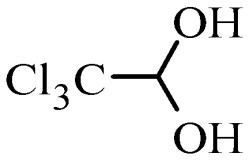


Двухатомные спирты

Спирты, содержащие несколько гидроксильных групп, называются многоатомными спиртами. Двухатомные спирты называются ***гликолями***, общая формула - $\mathbf{C_nH_{2n}(OH)_2}$.



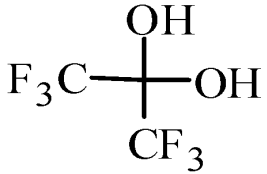
Две гидроксильные группы не могут находиться у одного атома углерода, такие соединения легко теряют воду, превращаясь в альдегиды или кетоны.



Устойчивость *гем*-диолов повышается при наличии электроноакцепторных заместителей. Примером *гем*-диола является хлоральгидрат:

õëî ðàëüãèäðàò

Гликоли, содержащие гидроксильные группы у разных углеродных атомов, устойчивы.

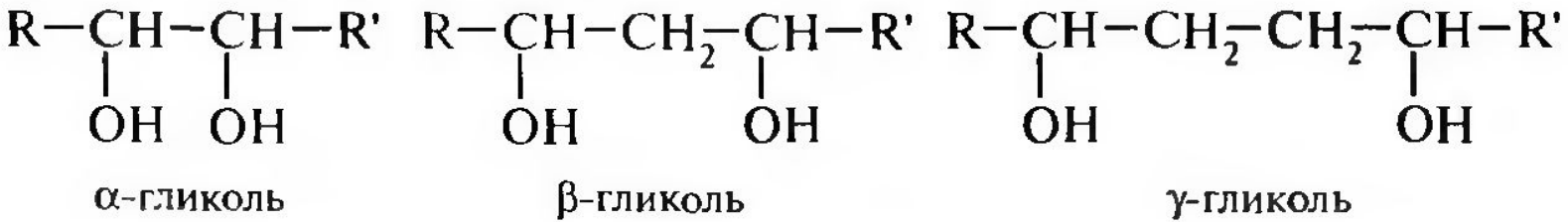


ãåêñàô òî ðàöåòî í à ãèäðàò

Двухатомные спирты

- **Классификация**

- 1. По взаимному расположению ОН-групп: α-, β-, γ- и т.д.

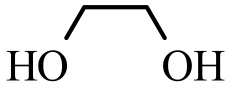


Двухатомные спирты

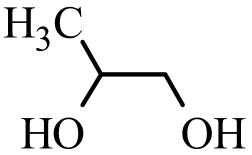
Классификация

2. По атому углерода с которым связана ОН-группа

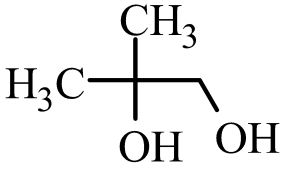
2.1. Двупервичные



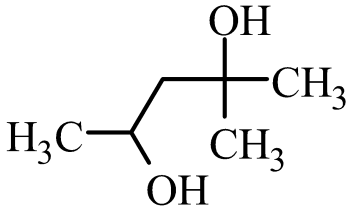
2.2 Первично-вторичные



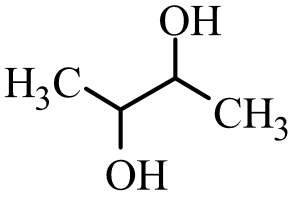
2.3 Первично-третичные



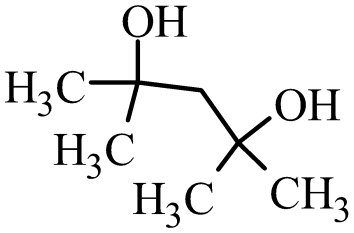
2.4 Вторично-третичные



2.5 Двувторичные

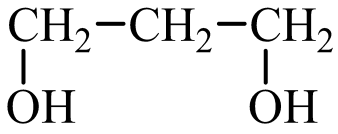


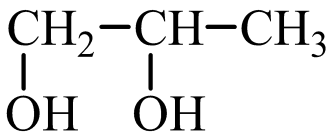
2.6 Двутретичные

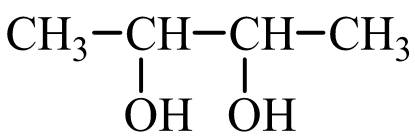


Изомерия и номенклатура гликолей

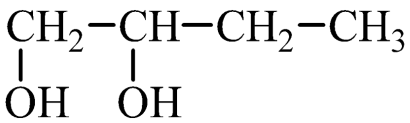
Изомерия гликолей связана с изомерией углеродного скелета и взаимным расположением гидроксильных групп (α-, β-, γ-гликоли и т.д.)





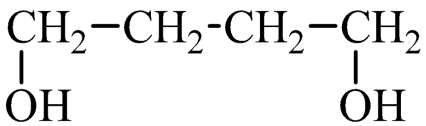


Тривиальные названия двухатомных спиртов производятся от названия двухатомного радикала с прибавлением слова ***гликоль***, например этиленгликоль, пропиленгликоль. По систематической номенклатуре пользуются окончанием -***ол*** с указанием числа гидроксильных групп – ***диол*** и цифр, указывающих положения гидроксильных групп:



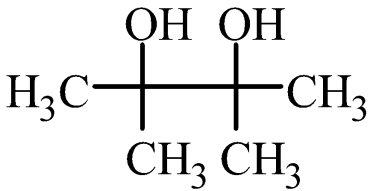
бутандиол-1,2

α-первичновторичный бутиленгликоль



бутандиол-1,4

γ-двупервичный бутиленгликоль

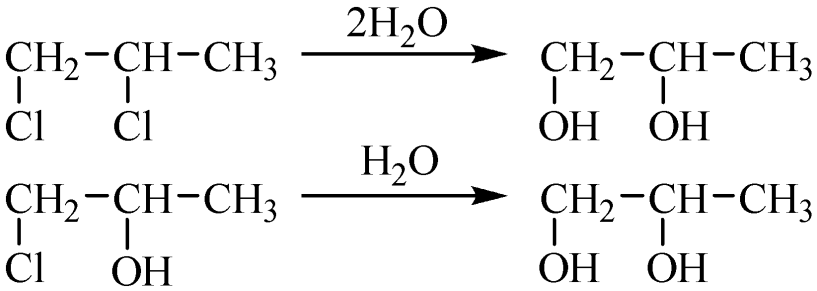


2,3-äèìåòèëáóòàíäèîë-2,3 (ïèíàêîí)

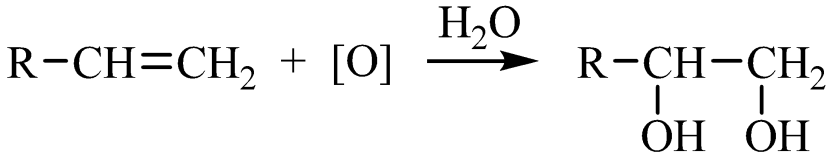
Способы получения

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

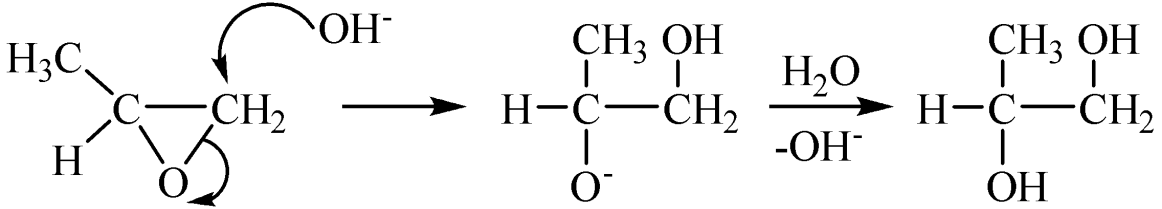
Гидролиз вицинальных дигалогенпроизводных или галогенгидринов



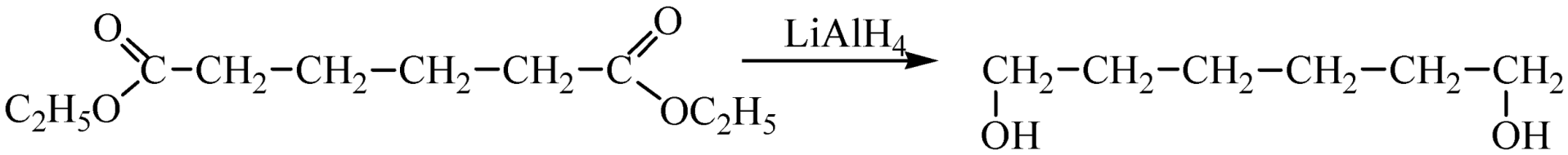
Окисление алкенов водным раствором перманганата калия или пероксидом водорода



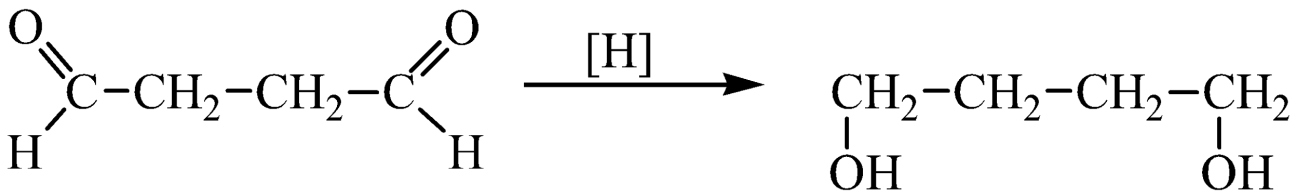
Гидратация α-окисей
(в щелочной среде):



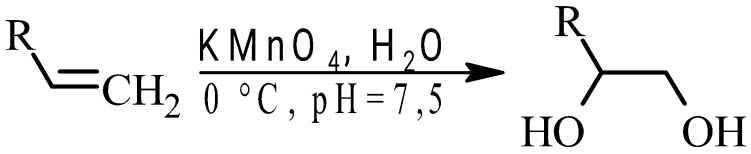
Восстановление эфиров двухосновных кислот



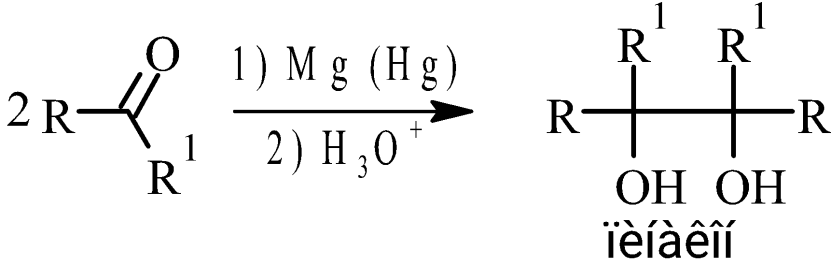
Восстановление диальдегидов



Реакция Вагнера:

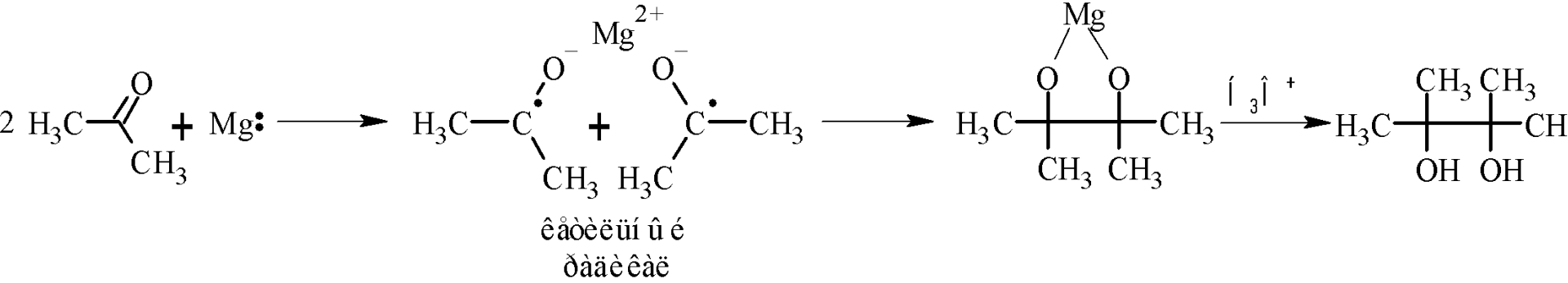


Реакция неполного восстановления кетонов (пинаконовое восстановление):



ïèíàêîí

Механизм:



êåòèëüíûé ðàäèêàë

Физические свойства

Благодаря наличию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и большому числу полярных ОН-групп гликоли имеют более высокие температуры кипения, чем одноатомные спирты, хорошо растворимы в воде.

Низкомолекулярные диолы – густые жидкости, высокомолекулярные – твердые вещества.

Кислотность выше, чем у одноатомных спиртов.

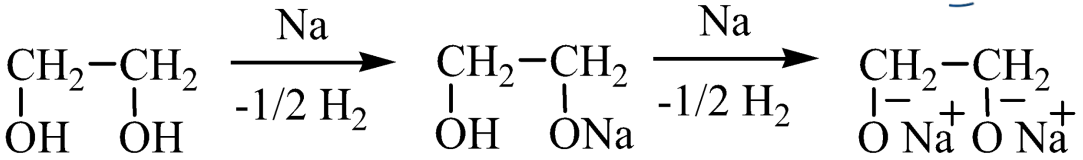
CH_3CH_2OH т. кип. 78.3°C

$CH_2(OH)\text{-}CH_2OH$ т. кип. 197.5°C

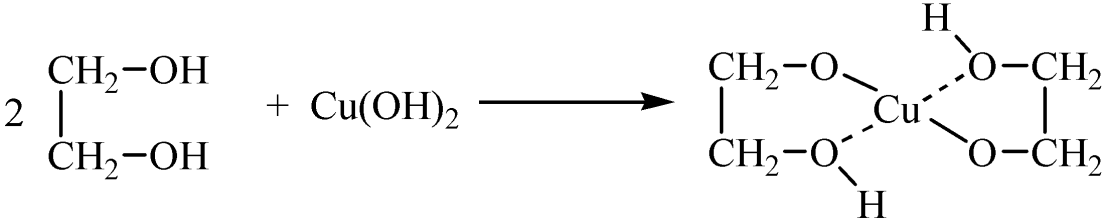
Химические свойства

САМАРСКИЙ ПОЛИТЕХ
Опорный университет

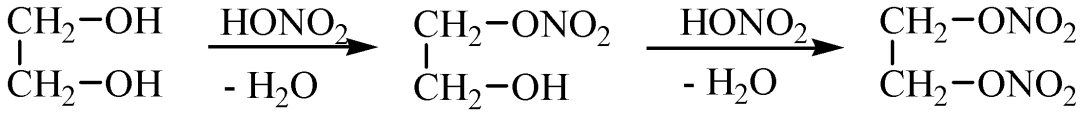
Образование гликолятов



Особенностью гликолей является реакция с гидроксидом меди (качественная реакция на вицинальные диолы)



Образование сложных эфиров



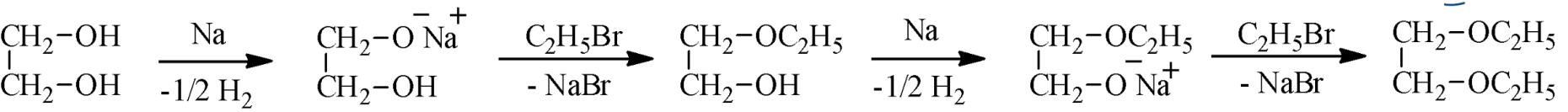
нитрат этиленгликоля

динитрат этиленгликоля

ацетат этиленгликоля

диацетат этиленгликоля

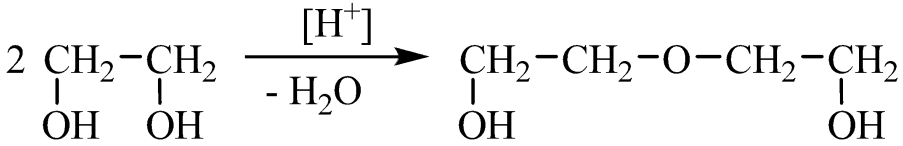
Образование простых эфиров

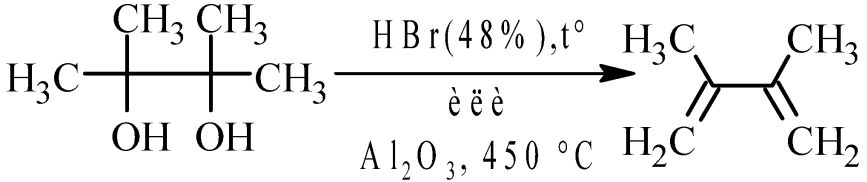


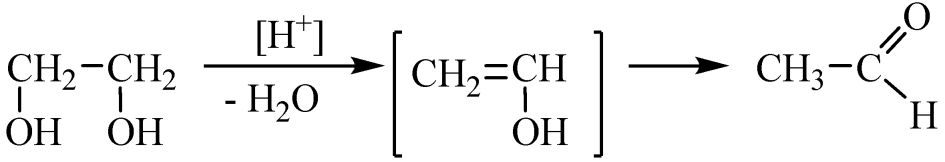
моноэтиловый эфир этиленгликоля, этилцеллозольв

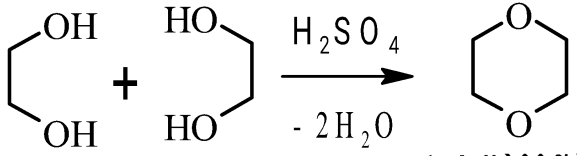
диэтиловый эфир этиленгликоля

Дегидратация. Характерны внутримолекулярные и межмолекулярные реакции дегидратации

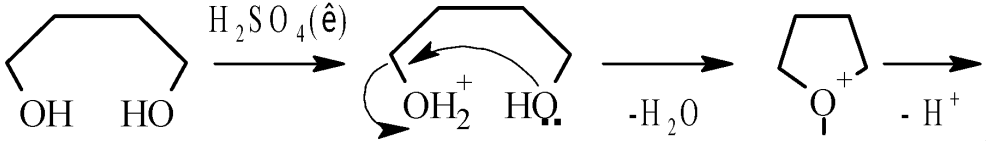






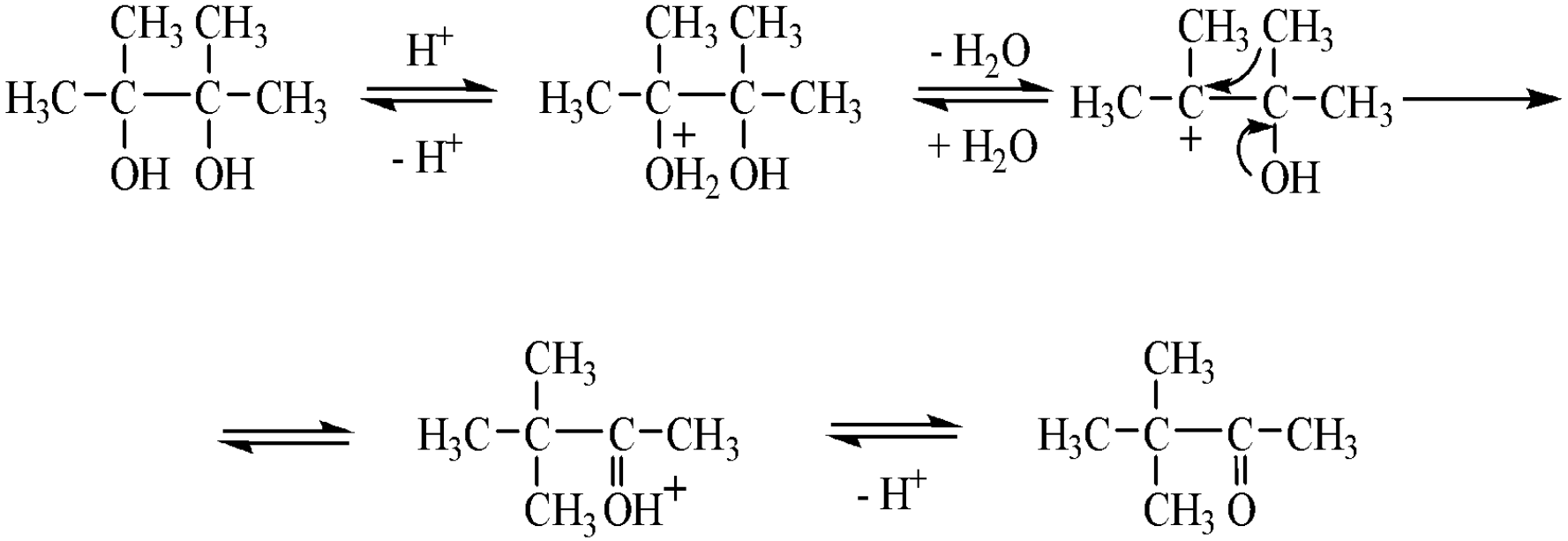


1,4-äèîêñàí



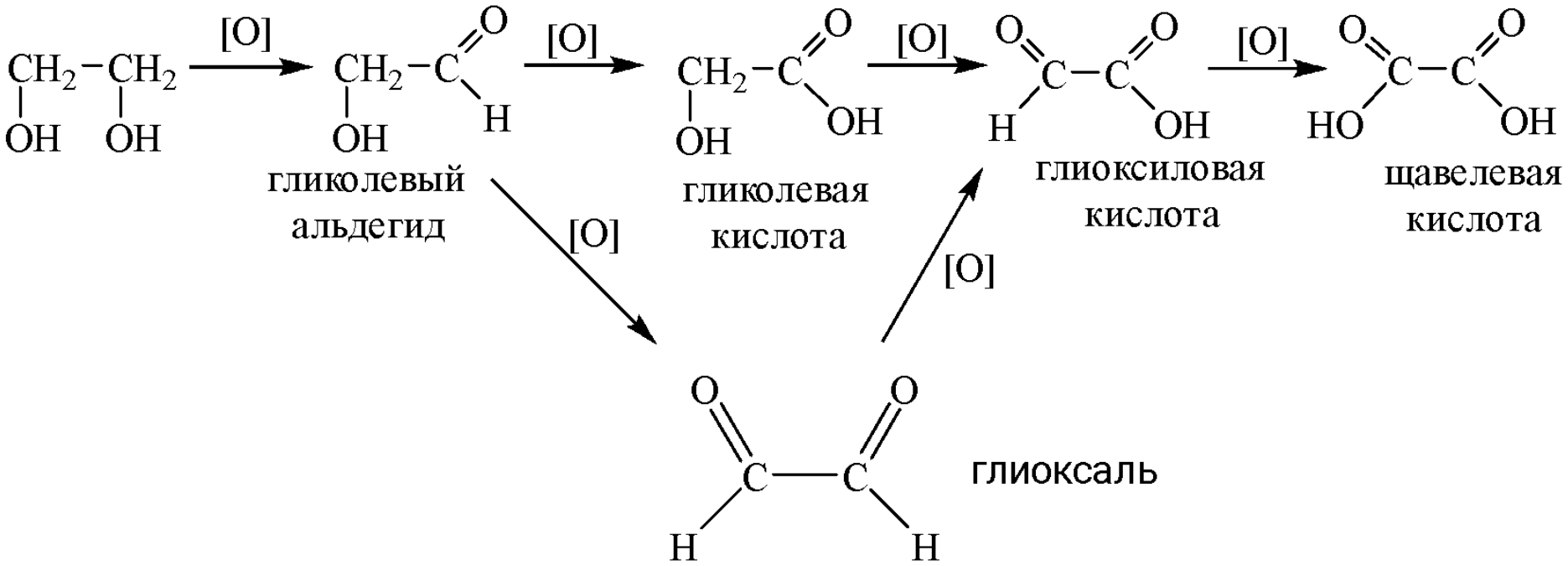
òåòðàãèäðîôóðàí (ÒÃÔ)

Дегидратация α-двутретичных гликолей (пинаконов) в присутствии кислот, приводящая к образованию пинаколинов (**пинакон-пинаколиновая перегруппировка**):

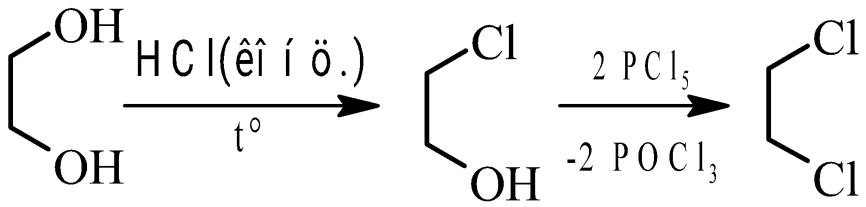


Окисление.

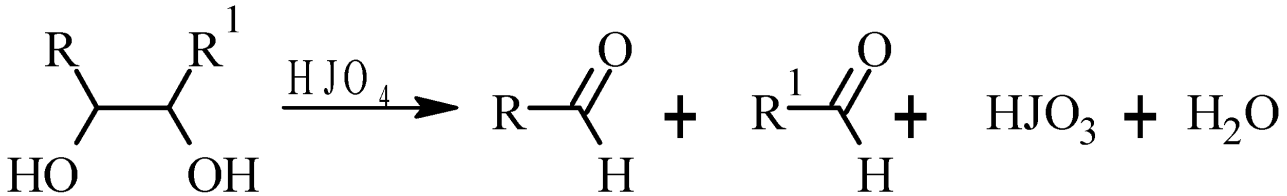
Двухатомные спирты легко окисляются:



Замещение группы -OH на галоген:



Расщепление HJO_4:



Отдельные представители

Этиленгликоль и ***пропиленгликоль*** используют в производстве антифризов. Этиленгликоль применяется в синтезе полимеров – полиэтилентерефталата (лавсан), ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, алкидных полимеров. Из него получают этиленгликольдинитрат (для взрывчатых веществ и порохов), а также моно- и диацетаты этиленгликоля, являющимися хорошими растворителями.

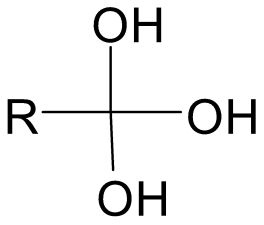
Простые моноэфиры этиленгликоля формулы $\mathbf{ROCH_2\text{-}CH_2OH}$ называются ***целлозольвы***. «Целлозольв» - 2-этоксиэтанол. Это хорошие растворители для эфиров целлюлозы.

Бутилцеллозольв – хороший растворитель; используется в гидравлических жидкостях и добавляется к авиационному топливу в качестве антифриза.

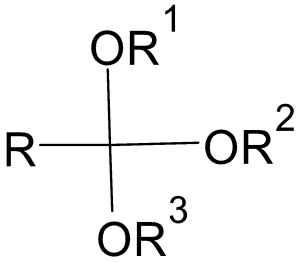
Карбитолы -моноалкиловые эфиры **диэтиленгликоля**, применяются в качестве растворителей и при изготовлении лаков

Карбоваксы (полимеры) получают реакцией этиленоксида с *виц*-диолами. Карбоваксы находят применение в качестве смазочных масел, компонентов мазей, в газожидкостной хроматографии.

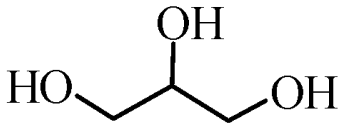
Трехатомные спирты



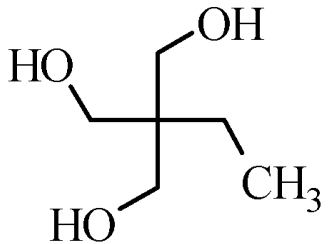
орто-кислоты
(неустойчивые)



их эфиры
(стабильны)



ïðîïàíòðèîë
(ãëèöåðèí)



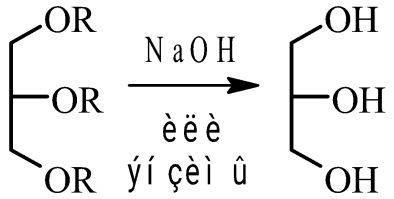
òðèìåòèëîëïðîïàí
(ýòðèîë)

2-ãèäðîêñèìåòèë-2-ýòèë-1,3-ïðîïàíäèîë

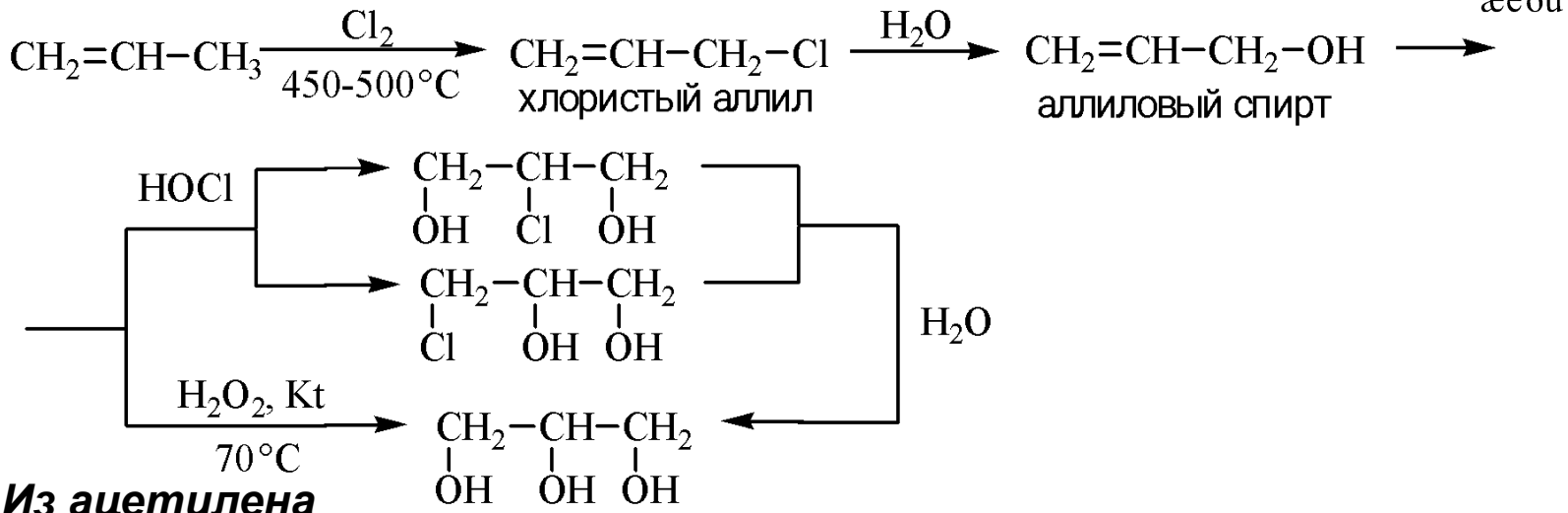
Родоначальником гомологического ряда трехатомных спиртов является глицерин (пропантриол-1,2,3).
Это вязкая нетоксичная жидкость, гигроскопична, смешивается с водой.
Используется в пищевой, текстильной промышленности.

Трехатомные спирты. Получение.

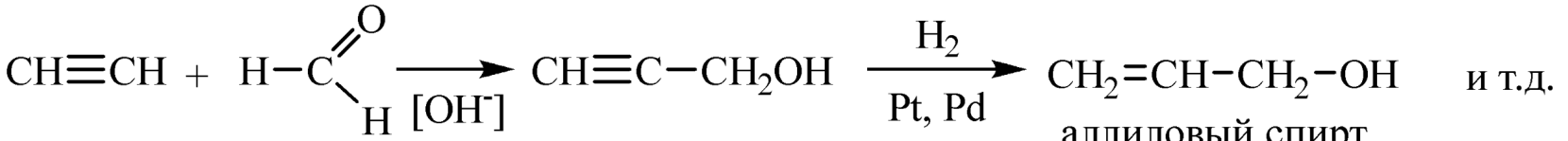
Гидролиз жиров. Долгое время единственным источником получения глицерина служило мыловаренное производство



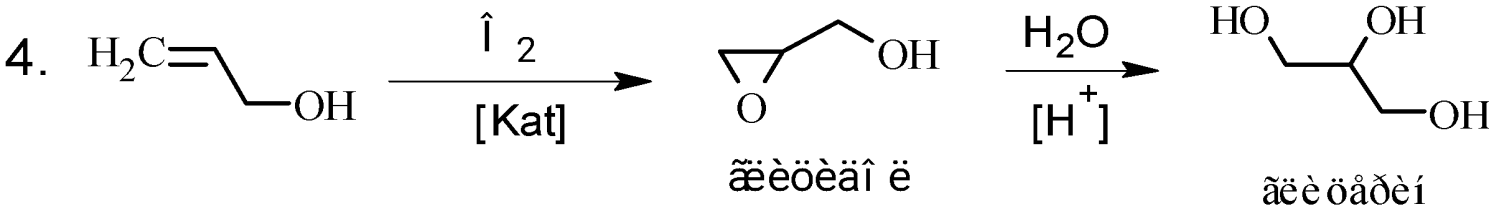
Из пропилена



Из ацетилена



Трехатомные спирты. Получение.

4. 

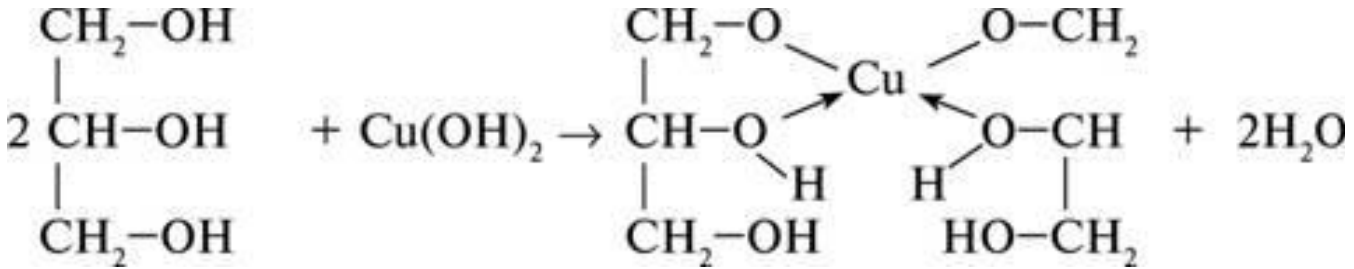
ãëèöèäî ë

ãëèöåðèí

5. При производстве биодизеля

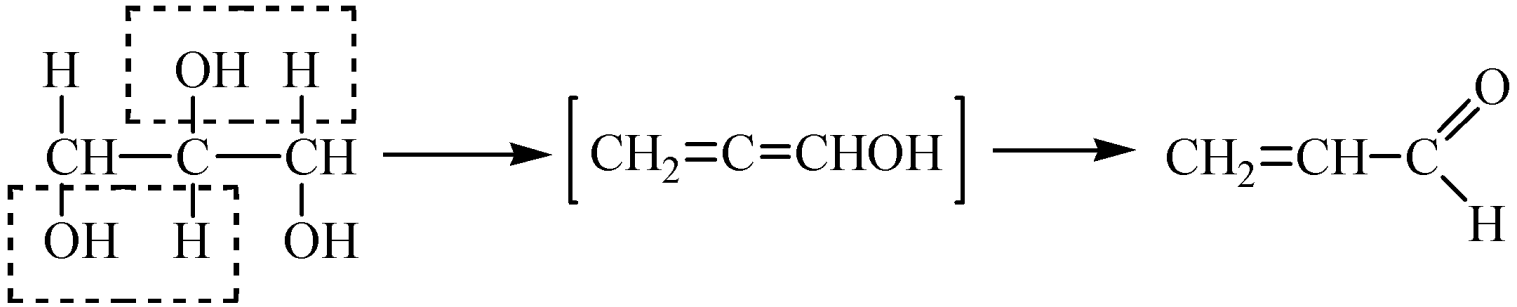
Химические свойства

Качественная реакция с $Cu(OH)_2$ (образование окрашенного комплекса синего цвета):

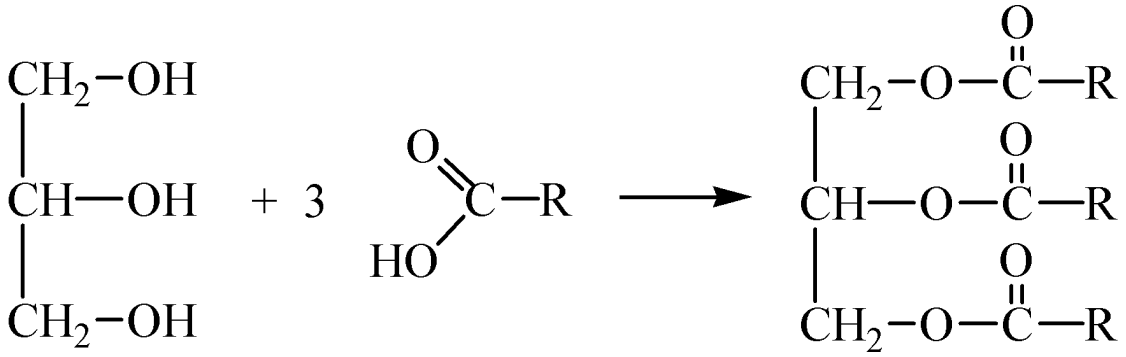


Химические свойства

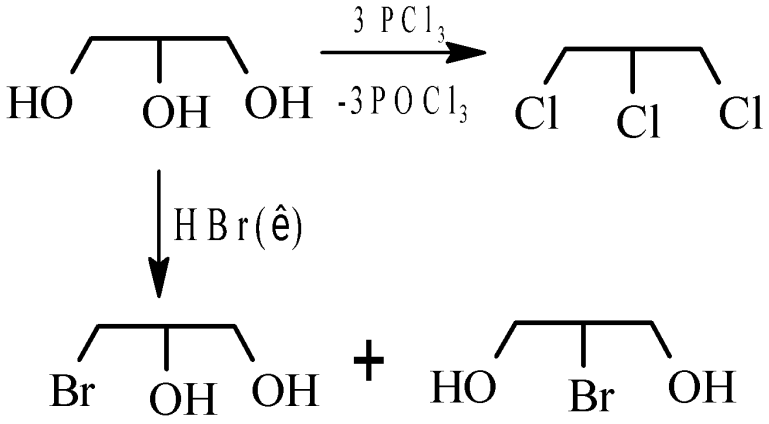
По химическим свойствам глицерин не отличается от одно-, двухатомных спиртов. С металлами, гидроксидами железа, меди, кальция и бария образует глицераты. При дегидратации образует акролеин:



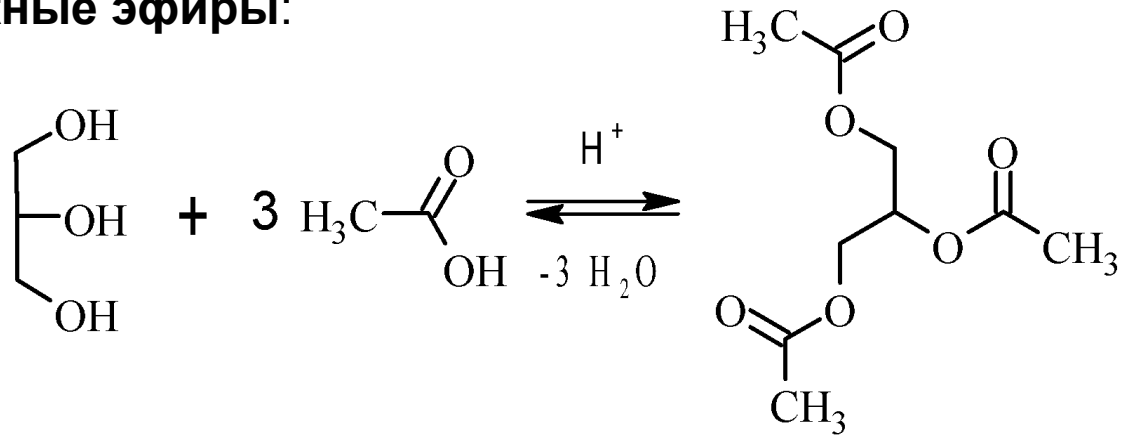
С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры, Их смеси – жиры животного и растительного происхождения:

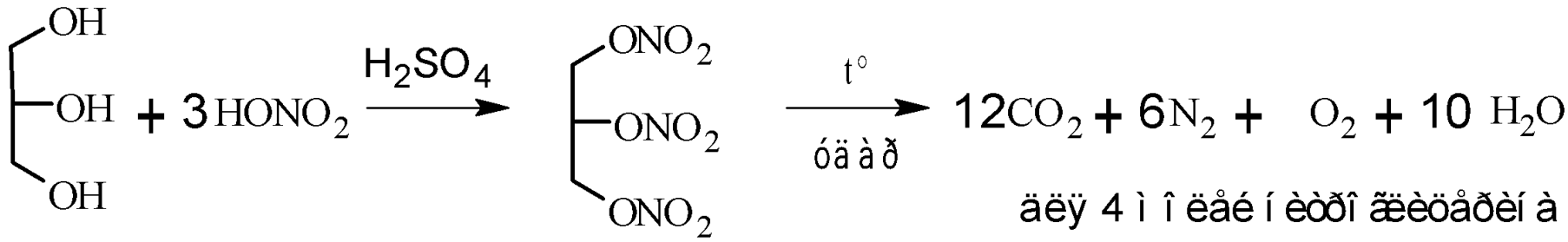


Замещение на галоген:
с HCl, HBr дает моно- и дигалогенгидрины,
с HI – трийодпропан. При действии PCl_3, PI_3, PBr_3 все гидроксильные группы замещаются на галоген.

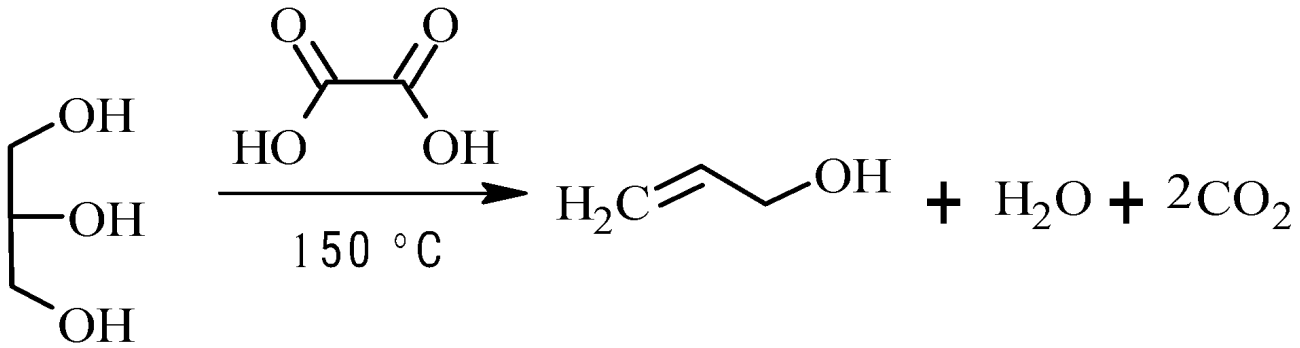


Простые и сложные эфиры:

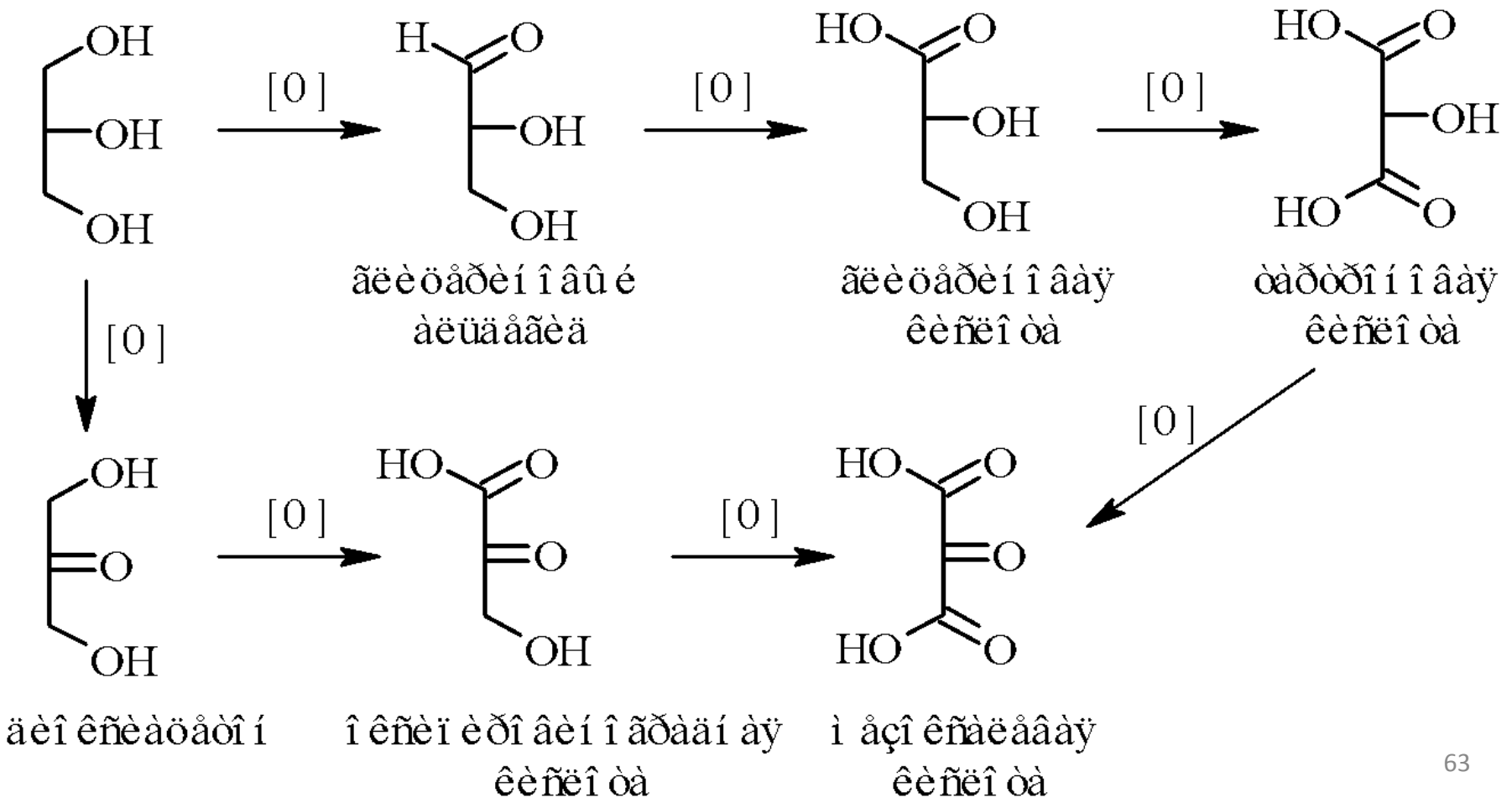




Нагревание со щавелевой кислотой:

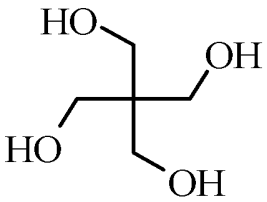


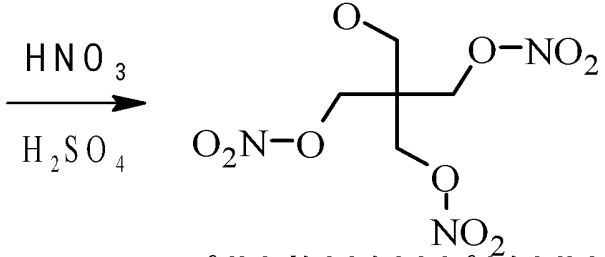
Окисление:


[0]
[0]
[0]
[0]
[0]
[0]
ãëèöåðèí îâûé àëüäåãèä
ãëèöåðèí îâàÿ êèñëîòà
òàðòðîí îâàÿ êèñëîòà
äèîêñèàöåòîí
îêñèï èðîâèí îãðàäí àÿ êèñëîòà
ì åçîêñàëåâàÿ êèñëîòà

Многоатомные спирты

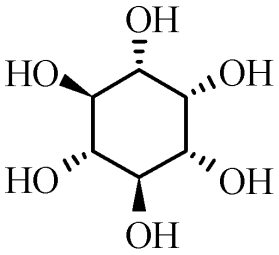
Тетриты, пентиты, гекситы



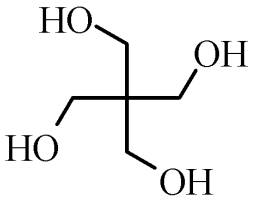


ïåíòàýðèòòåòðàíèòðàò
(ÒÝÍ)

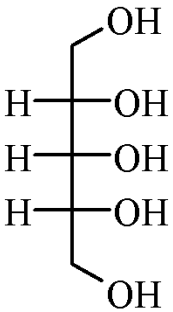
9-èçîìåðíàÿ
âèòàìèíà Â8



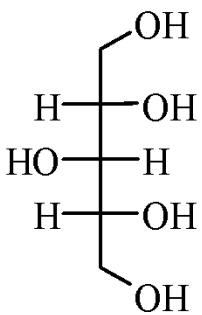
ìèî-èíîçèòîë



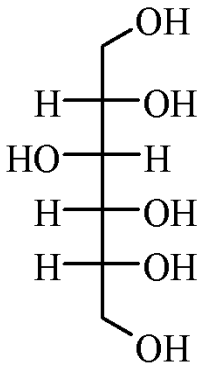
ïåíòàýðèòðèò



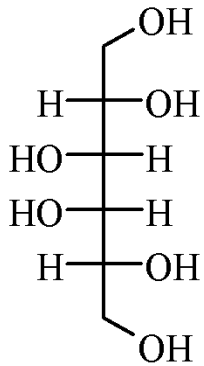
ðèáèò



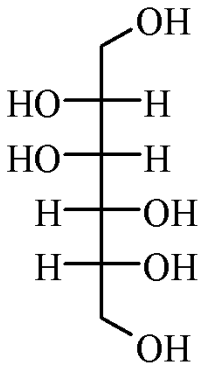
êñèëèò



D-ñî ðáèò
(D-ãëþ öèò)



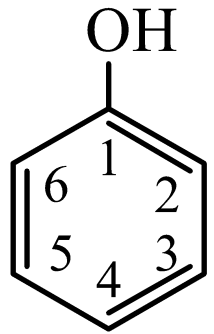
äóëüöèò



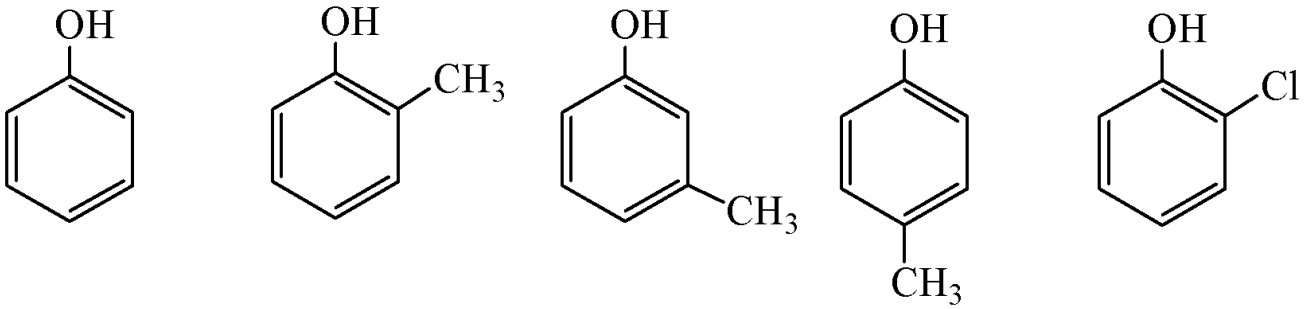
D-ì àí í èò

Фенолы

Особое место в органической химии занимают *фенолы*: органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца



Фенол – тривиальное название, которое принято и в номенклатуре ИЮПАК. Многие фенолы сохраняют тривиальные названия:

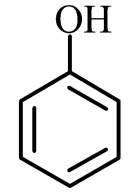


фенол	*о*-крезол *о*-метилфенол 2-метилфенол	*м*-крезол *м*-метилфенол 3-метилфенол	*п*-крезол *п*-метилфенол 4-метилфенол	2-хлорфенол

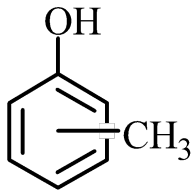
Фенолы

Классификация

Одноатомные:

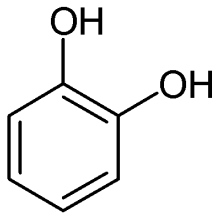


ôåíîë

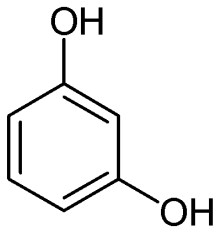


î,ì,ï-êðåçîë

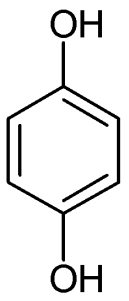
Двухатомные:



пирокатехин

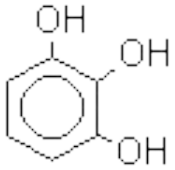


резорцин

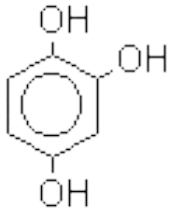


гидрохинон

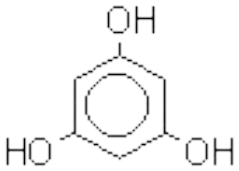
Трехатомные:



1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)



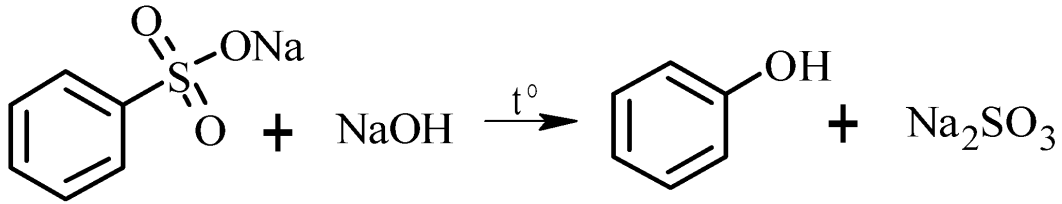
1,2,4-тригидроксибензол

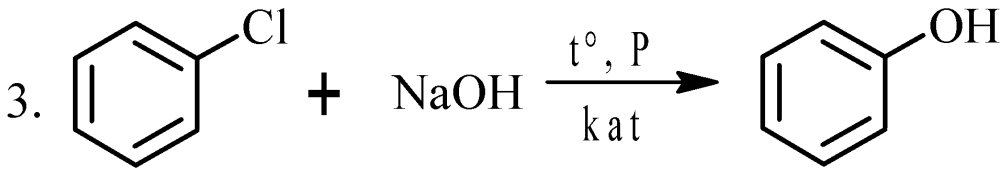


1,3,5-тригидроксибензол
(флороглюцин)

Получение *(мировое производство фенола - более 9 млн тонн/год)*

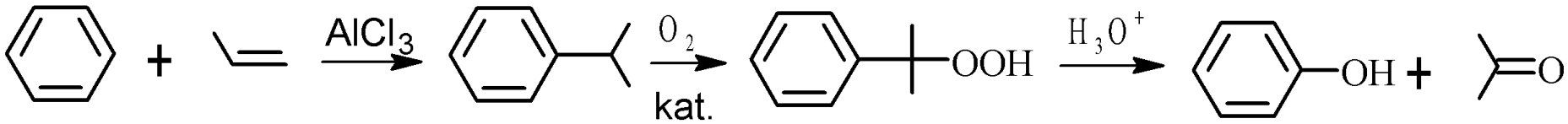
1. Из нефти, из каменноугольной смолы Карболовое масло, образующееся при коксовании угля, содержит до 40% фенолов и крезолов.

2. 

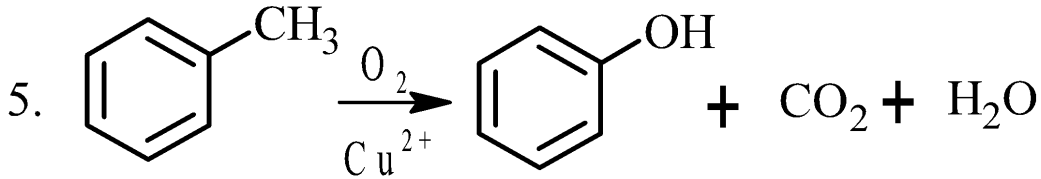
3. 

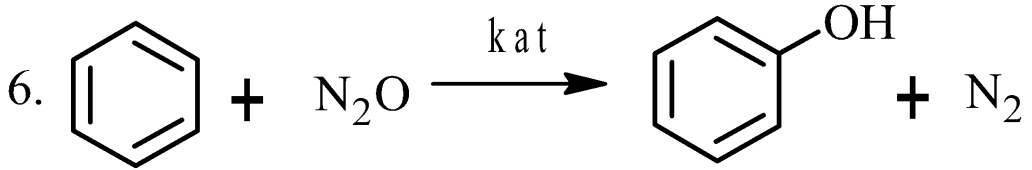
(Cu) Dow-процесс

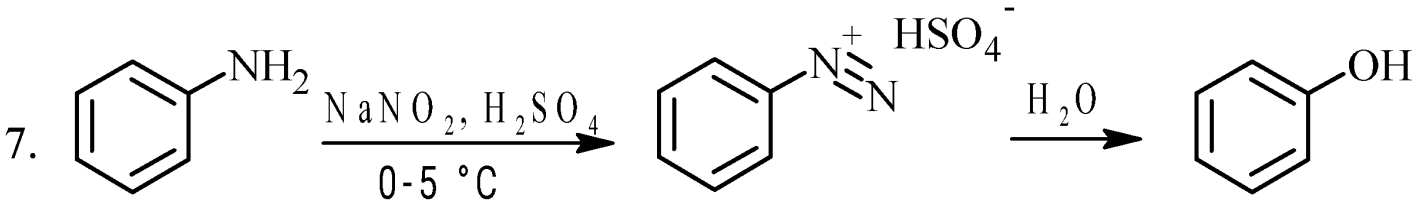
4. Кумольный способ (95% всего производимого фенола):



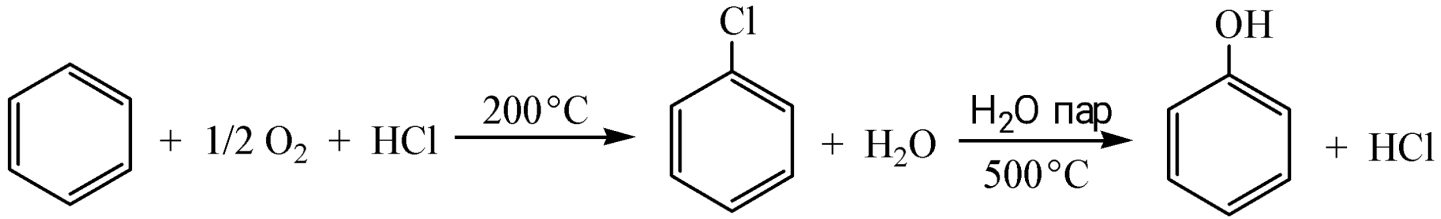
ãèäðîïåðåêèñü êóìîëà



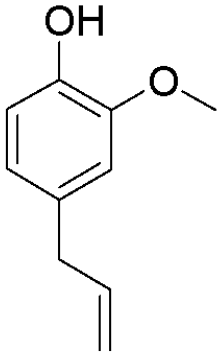




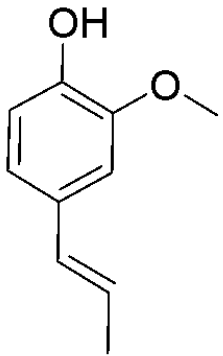
Способ Рашига



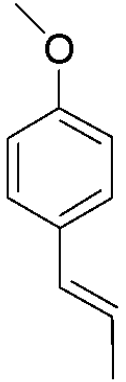
Из природных источников (растительное сырье)



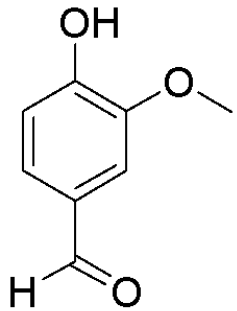
эвгенол
(гвоздичное
масло)



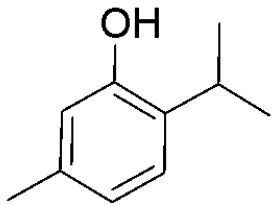
изоэвгенол
(масло
мускатного ореха)



анетол
(масло аниса)

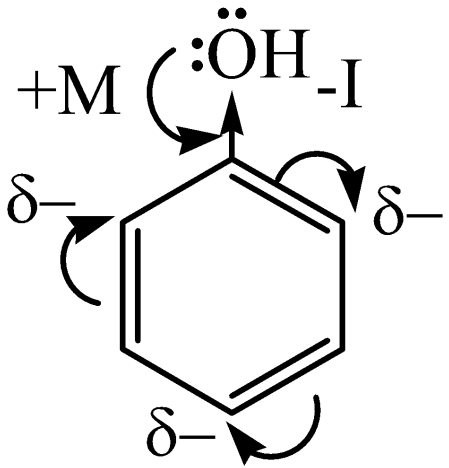


ванилин
(масло
бобов ванили)

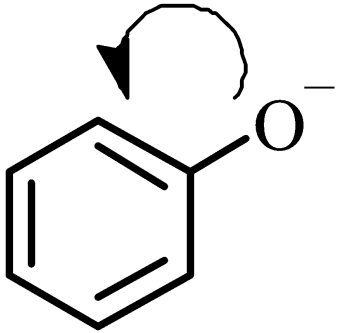


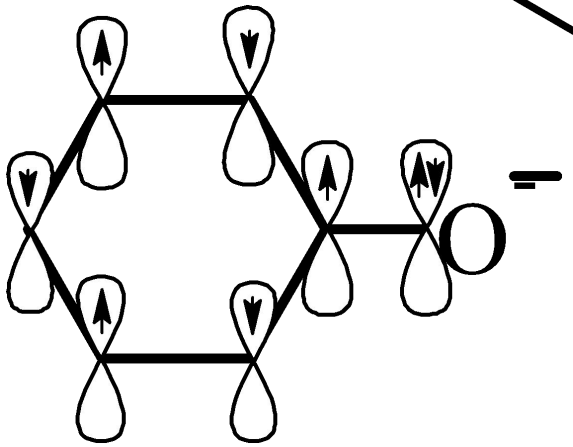
тимол
(масло
чабреца и мяты)

Химические свойства



Дип.момент -1.55 Д





pK_a = 10

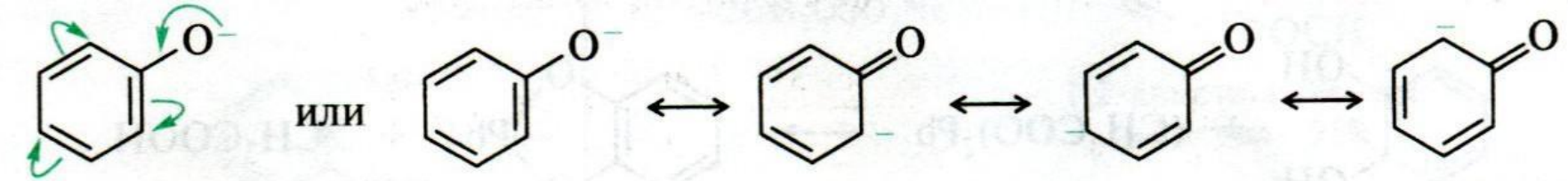
$K_{дисс.}$=1,3*10^{-10}

Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца

R-OH < Ar-OH < R-COOH

Для карбоновых кислот - $K_{дисс}$ =10^{-5}

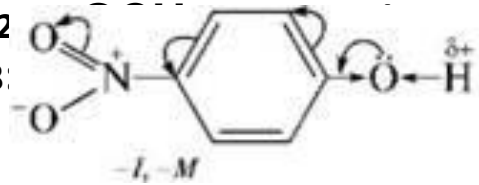
Кислотность ***фенолов*** **значительно выше, чем у** ***спиртов*****, поскольку** ***фенолят-ионы*** **в результате мезомерной делокализации отрицательного заряда стабильнее** ***алкоголят-***

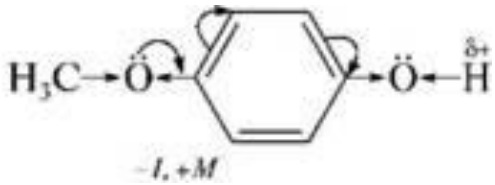


феноксид-ион

При наличии в ***пара*****-положении** ***электроноакцепторных заместителей*** **(-NO_2, -Cl др.)** ***кислотные*** **свойства фенолов усиливаются.**

Если в ***пара*****-положение ввести** ***электронодонорные заместители*** **(-NH_2 ***кислотных*** **свойств**

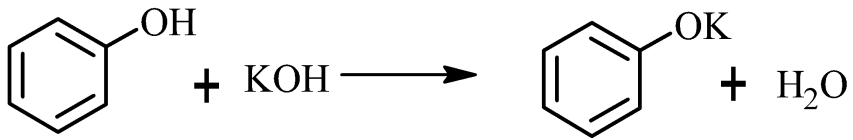




Свойства ОН-группы:

1. Феноляты в реакции с KOH

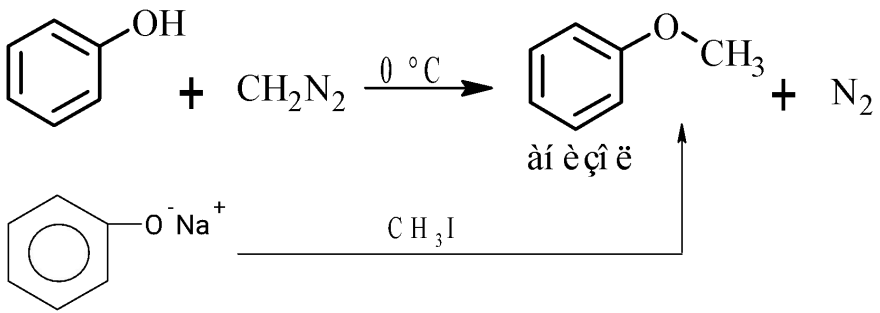
В отличие от карбоновых кислот не растворимы в водном растворе Na_2CO_3



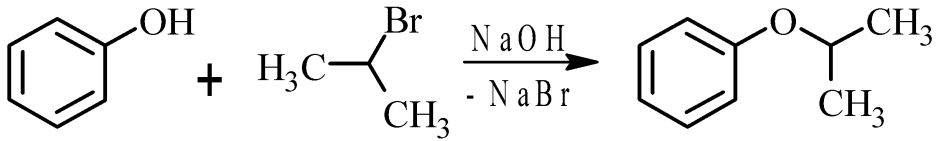
2. Качественная реакция с $FeCl_3$:

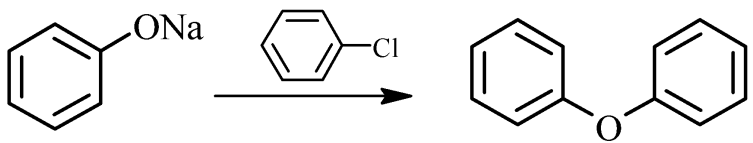
$$6\ C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow [Fe(C_6H_5O)_6]Cl_3 + 3\ H_2$$

3. Простые эфиры:



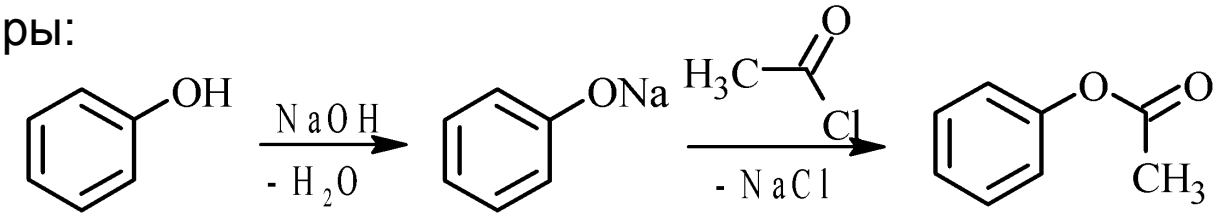
òðèõëîðèäôåíîëÿò æåëåçà ôèíåòîâîå îêðàøèâàíèå

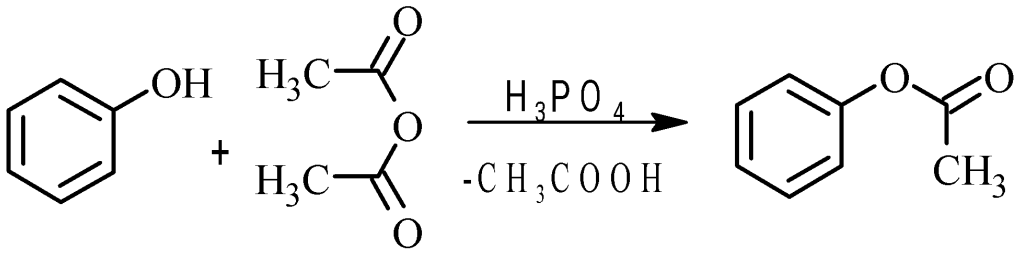




çàïàõ ãåðàíè, t êèï = 259.3 Î Ñ

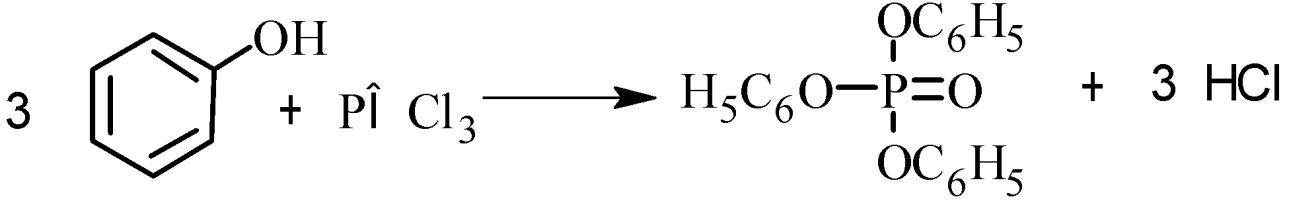
4. Сложные эфиры:



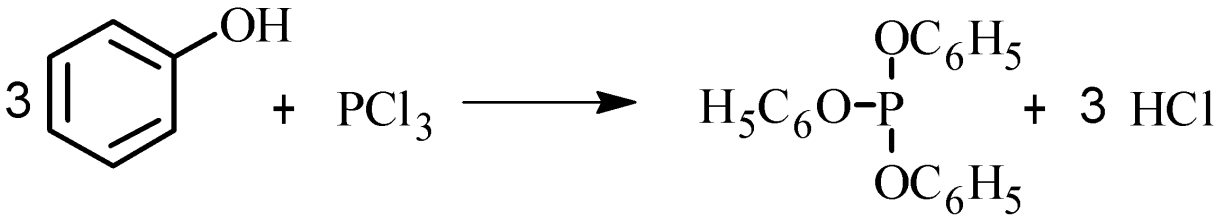


Фенолы не этерифицируются карбоновыми кислотами

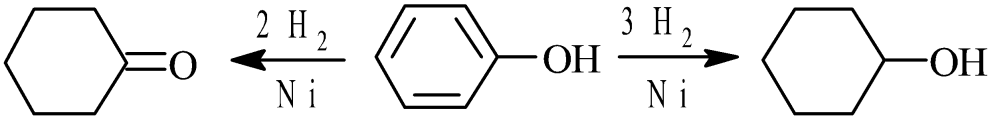
5. Реакции с PCl_5, PCl_3:



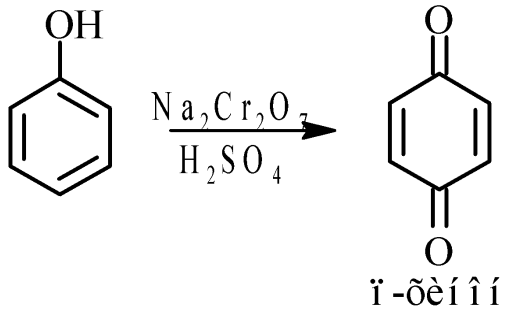
òðèô åí èëô î ñô àò



6. Гидрирование (восстановление)

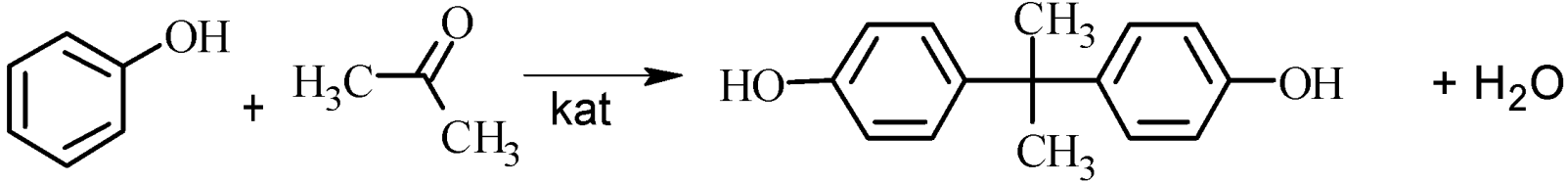


7. Окисление:



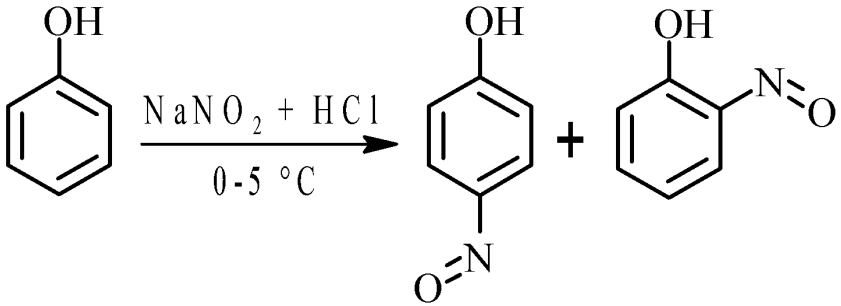
ï-õèíîí

8.

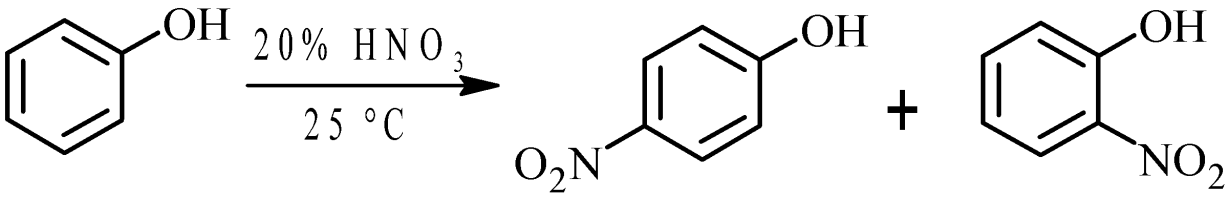


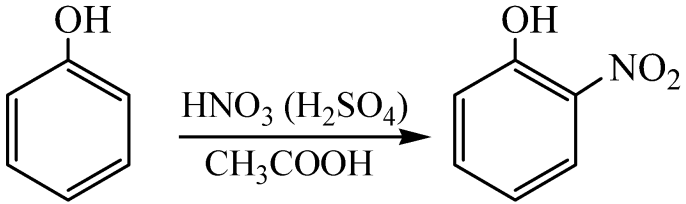
äèôåíèëîëïðîïàí

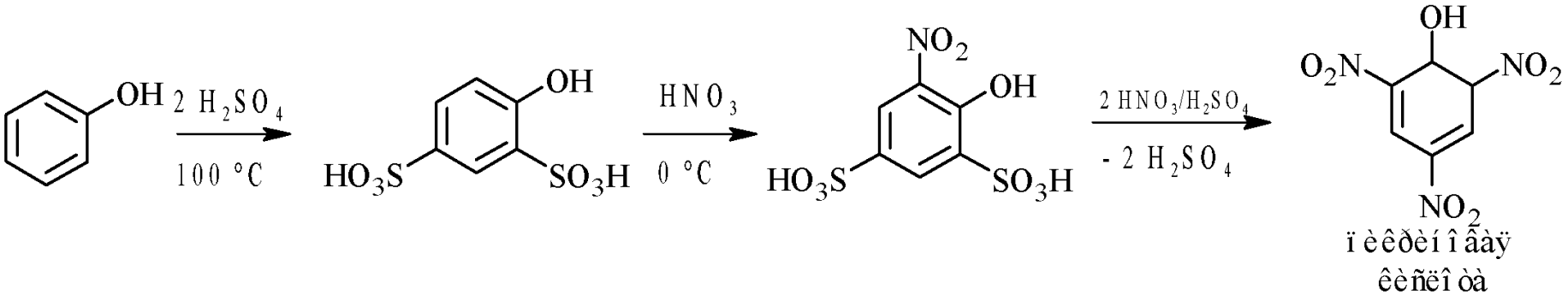
9. Нитрозирование:



10. Нитрование:

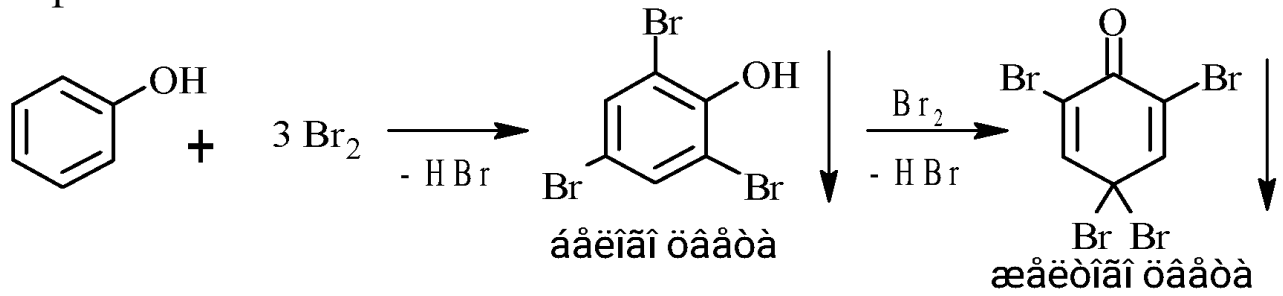






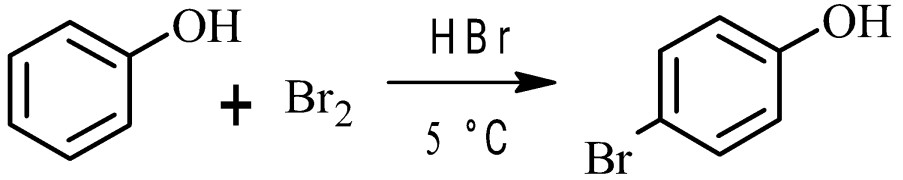
ï è ê ð è í î â à ÿ
ê è ñ ë î ò à

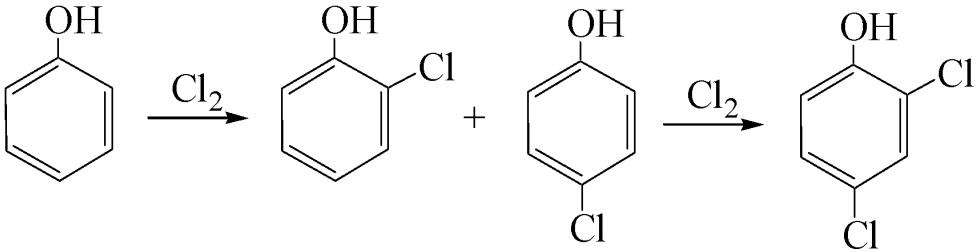
11. **Галогенирование**. Скорость галогенирования фенолят иона в 1000 раз больше скорости галогенирования фенола:



2,4,4,6-òåòðàáðîìöèêëîãåêñà-2,5-äèåíîí

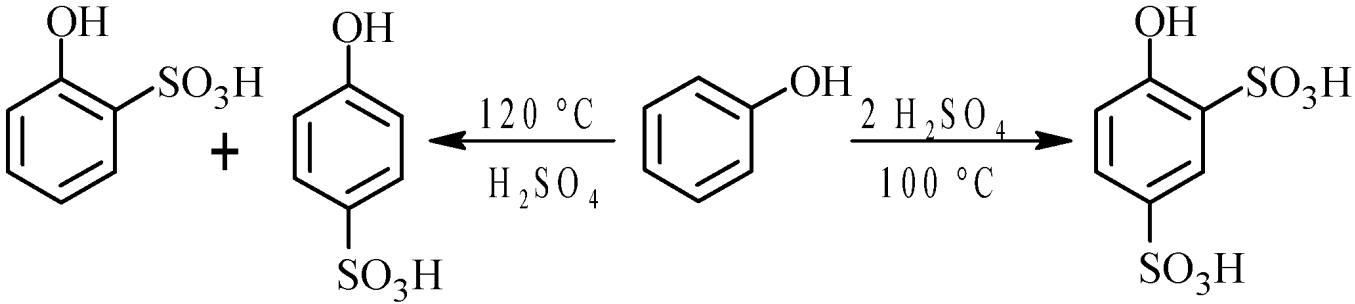
Монобромирование можно провести в присутствии HBr:



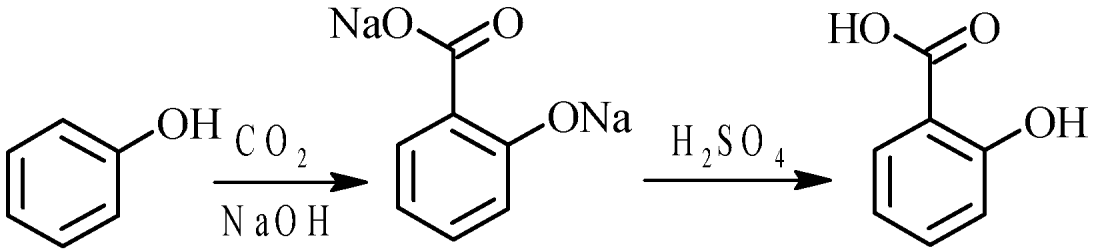


2,4-дихлорфенол

12. Сульфирование



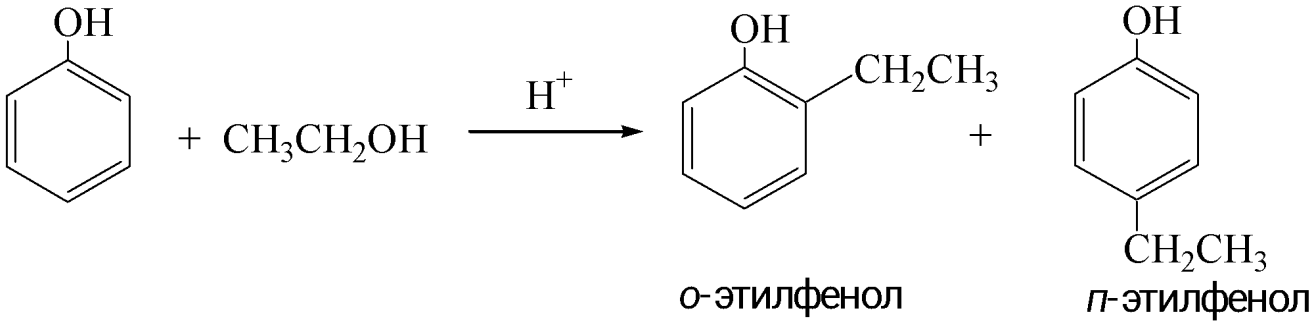
13. Реакция Кольбе-Шмидта



Электрофильное замещение,
с образованием салицилата, 100 атм. Фенолят натрия образует *орто*-замещенный изомер, Фенолят калия – *пара*-.

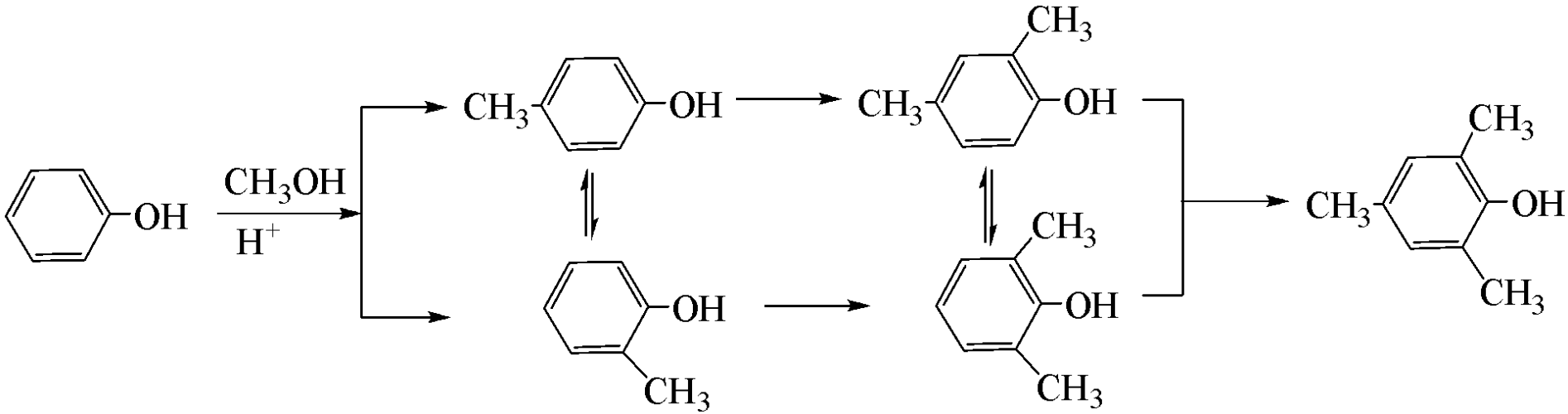
ñàëèöèëîâàÿ êèñëîòà

Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу

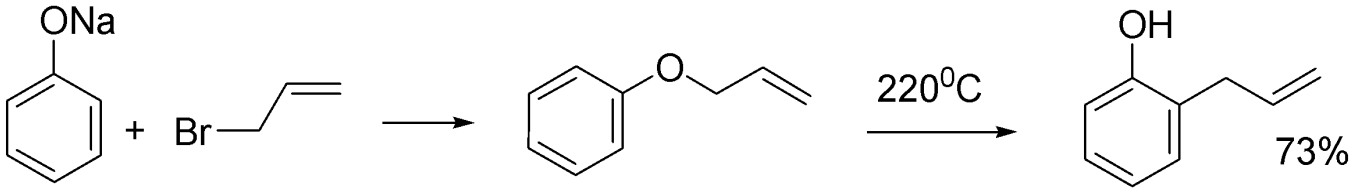


о-этилфенол

п-этилфенол



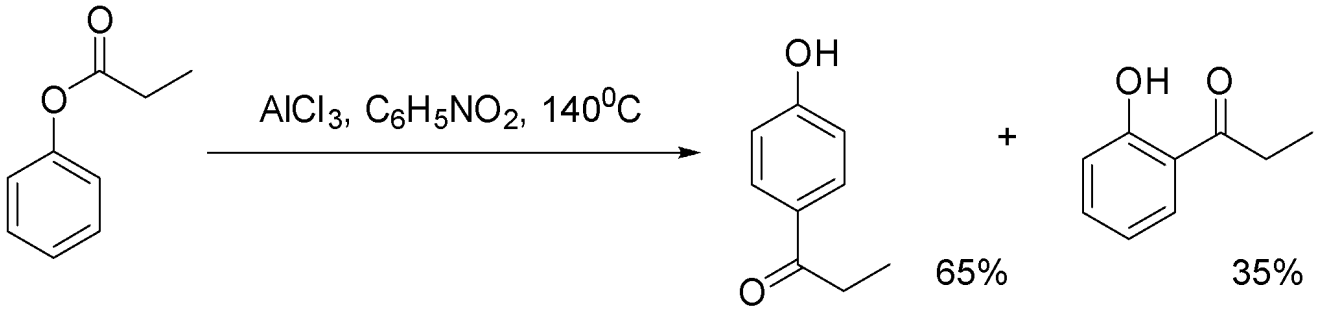
Перегруппировка Кляйзена:



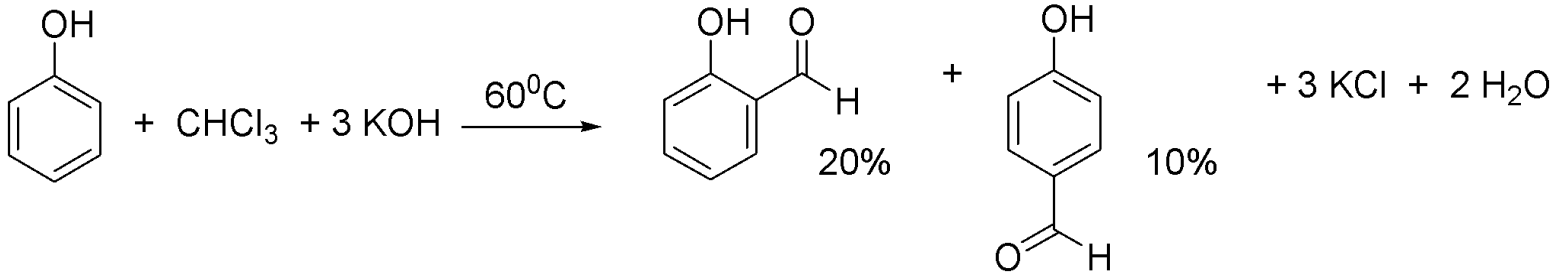
аллилфениловый эфир

о-аллилфенол

Перегруппировка Фриса:

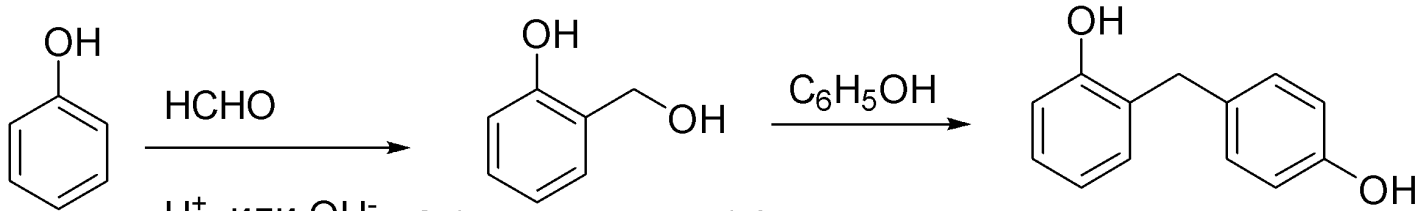


Реакция Раймера-Тимана:



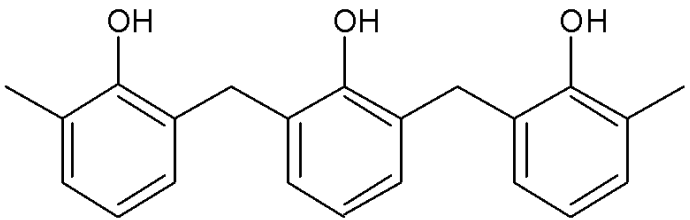
Фенол-формальдегидные смолы

Первичные продукты конденсации фенола и формальдегида.

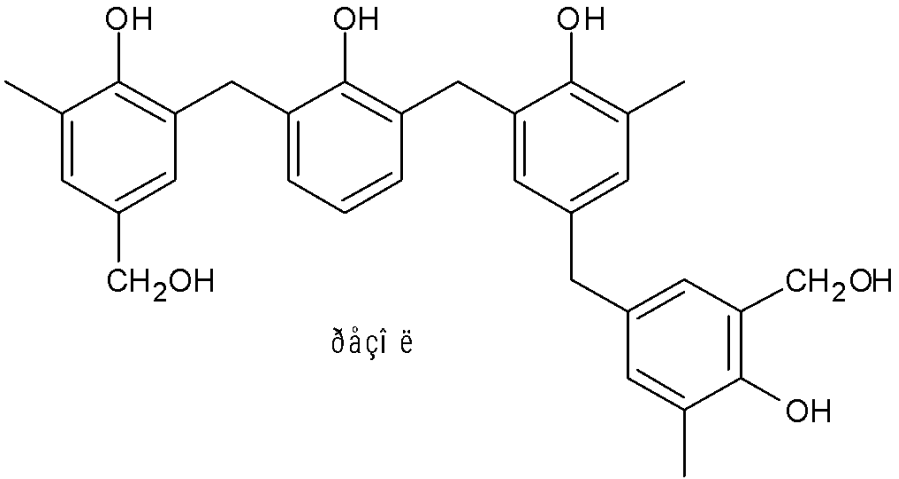


2-(гидроксиметил)фенол

В кислой среде при небольшом <u>избытке фенола</u> образуются **новолаки**.
А при избытке формальдегида в щелочной среде образуется **резол**.



í î âî ëàê



ðåçî ë

Двухатомные фенолы.
Трехатомные фенолы.
Нафтолы.
(Самостоятельно)

Отдельные представители

Фенол – кристаллическое вещество с т. пл. 43°С, обладает характерным едким запахом, вызывает ожоги на коже. токсичное вещество, вызывает нарушение функций нервной системы.

Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу (ПДК 5мг/м³, в водоёмах 0,001 мг/л).

Один из первых примененных в медицине антисептиков.

Применяется для получения красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота).

Метиловый эфир фенола – ***анизол*** – применяется для получения душистых веществ и красителей.

Этиловый эфир фенола – ***фенетол***.

Крезолы применяются в производстве пластических масс, красителей, дезинфицирующих средств.

2,4,6-Триалкилфенолы, особенно с *третичными алкильными группами*, являются ***антиоксиданнтами***.

Они предотвращают *окислительные процессы* путем связывания *свободных радикалов*, вызывающих рост цепи в цепных реакциях.

Использование фенола:

Более 40 % мирового производства - на производство дифенилолпропана (бисфенола А), который используется для производства эпоксидных смол, антиоксидантов, гербицидов.

30 % - производство фенолформальдегидных смол

12 % фенола гидрированием превращается в циклогексанол (используемый для получения полиамидов)

14 % - на другие нужды, в том числе на производство антиоксидпнтов (ионол), неионогенных ПАВ — полиоксиэтилированных алкилфенолов (неонолы), других фенолов (крезолов), присадок к смазочным маслам, лекарственных препаратов, антисептиков (ксероформа) и пестицидов.

Фенол и его производные обуславливают консервирующие свойства коптильного дыма.

Фенол используют в качестве консерванта в ветеринарных вакцинах.