



Типы химических реакций

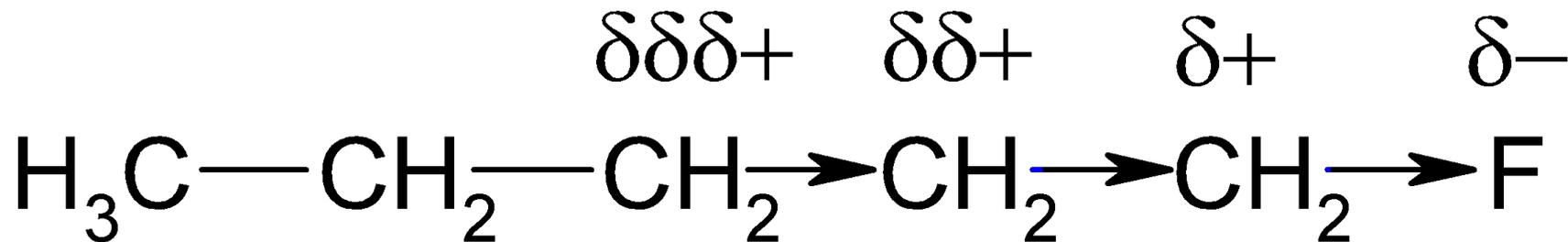
2. Электронные эффекты заместителей.

Лектор: кандидат биологических наук,
доцент Мицуля Татьяна Петровна

2. Электронные эффекты заместителей

Взаимное влияние атомов в молекуле может осуществляться по системе σ -связей (индуктивный эффект), по системе π -связей (мезомерный эффект).

**Индуктивный эффект (I-эффект) –
смещение электронной плотности по
цепи σ -связей, которое обусловлено
различиями в
электроотрицательностях атомов:**



Индуктивный эффект обозначают буквой I и графически изображают стрелкой, остриё которой направлено в сторону более ЭО элемента.

Действие индуктивного эффекта наиболее сильно проявляется на двух ближайших атомах углерода, а через 3-4 связи он затухает.

–/ эффект проявляют заместители, которые содержат атомы с большей ЭО, чем у углерода: -F, -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -NO₂, >C=O, -COOH и др.

Это электроноакцепторные заместители (ЭА). Они снижают электронную плотность в углеродной цепи.

+ / эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью: металлы (-Mg, -Li); насыщенные углеводородные радикалы (-CH₃, -C₂H₅) и т.п.

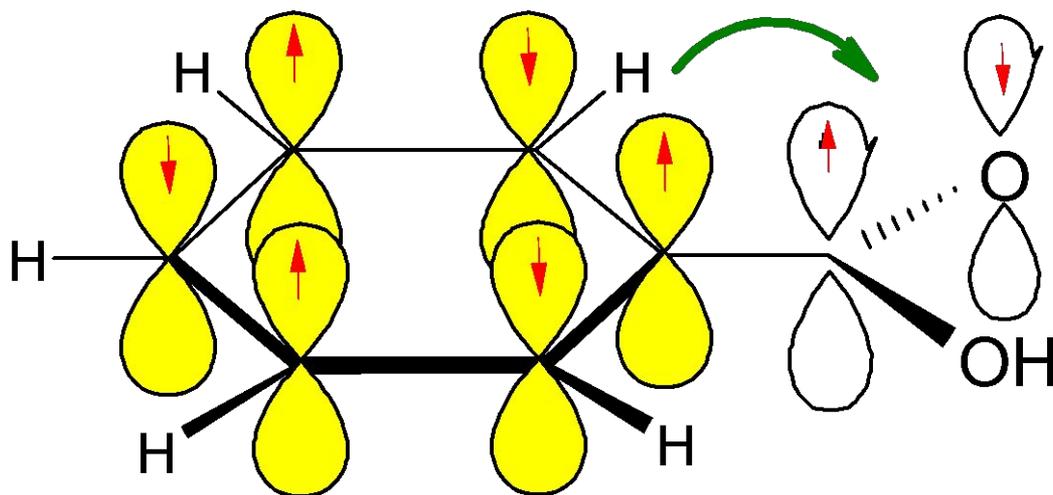
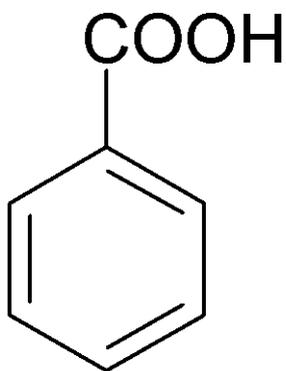
Это электронодонорные (ЭД) заместители. Они повышают электронную плотность в углеродной цепи.

Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи сопряженных π -связей. Возникает только при наличии сопряжения связей.

Действие мезомерного эффекта заместителей проявляется как в открытых, так и замкнутых системах.

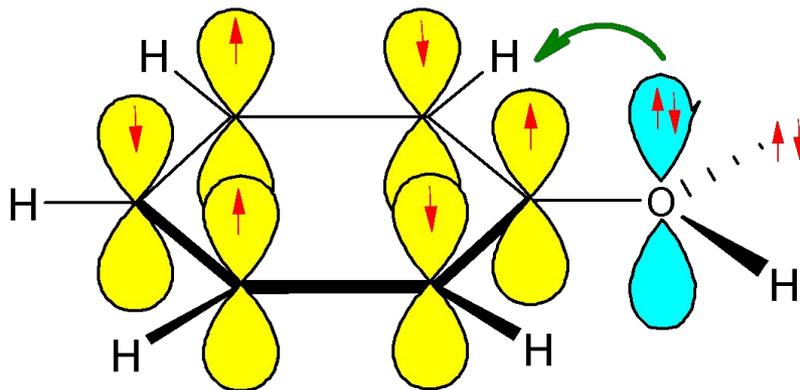
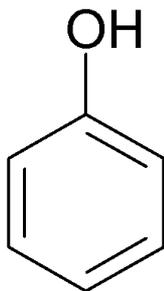
- *M*-эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе. Заместители содержат кратные связи: -CHO, -COOH, -NO₂, -SO₃H, -CN).

Это электроноакцепторные (ЭА) заместители.



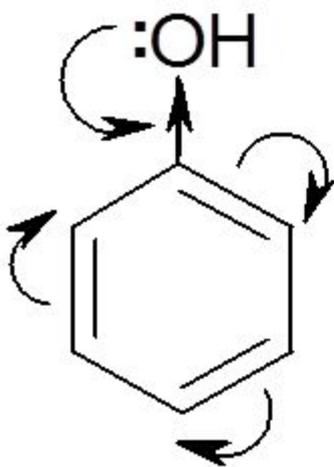
+M-эффектом обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{O}^-$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ и др.

Это электронодонорные заместители (ЭД).

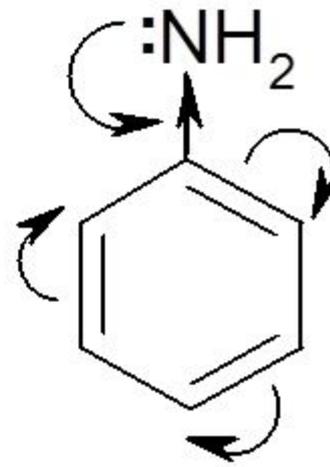


В молекулах органических соединений индуктивный и мезомерный эффекты заместителей, действуют одновременно.

Если мезомерный и индуктивный эффекты имеют разные знаки, то мезомерный эффект в основном значительно преобладает над индуктивным эффектом. (+M >> -I)



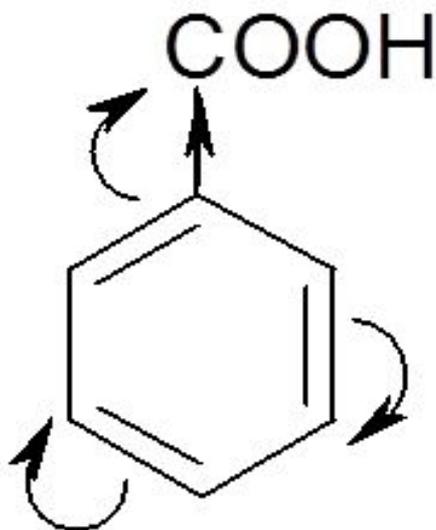
-I, +M



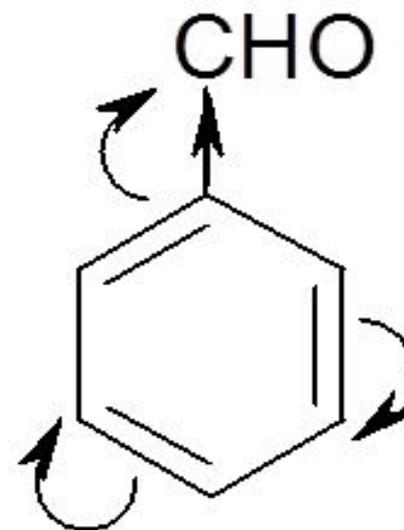
-OH : электронодонорный
заместитель

-NH₂: электронодонорный
заместитель

-COOH, -CHO: электроноакцепторный заместитель

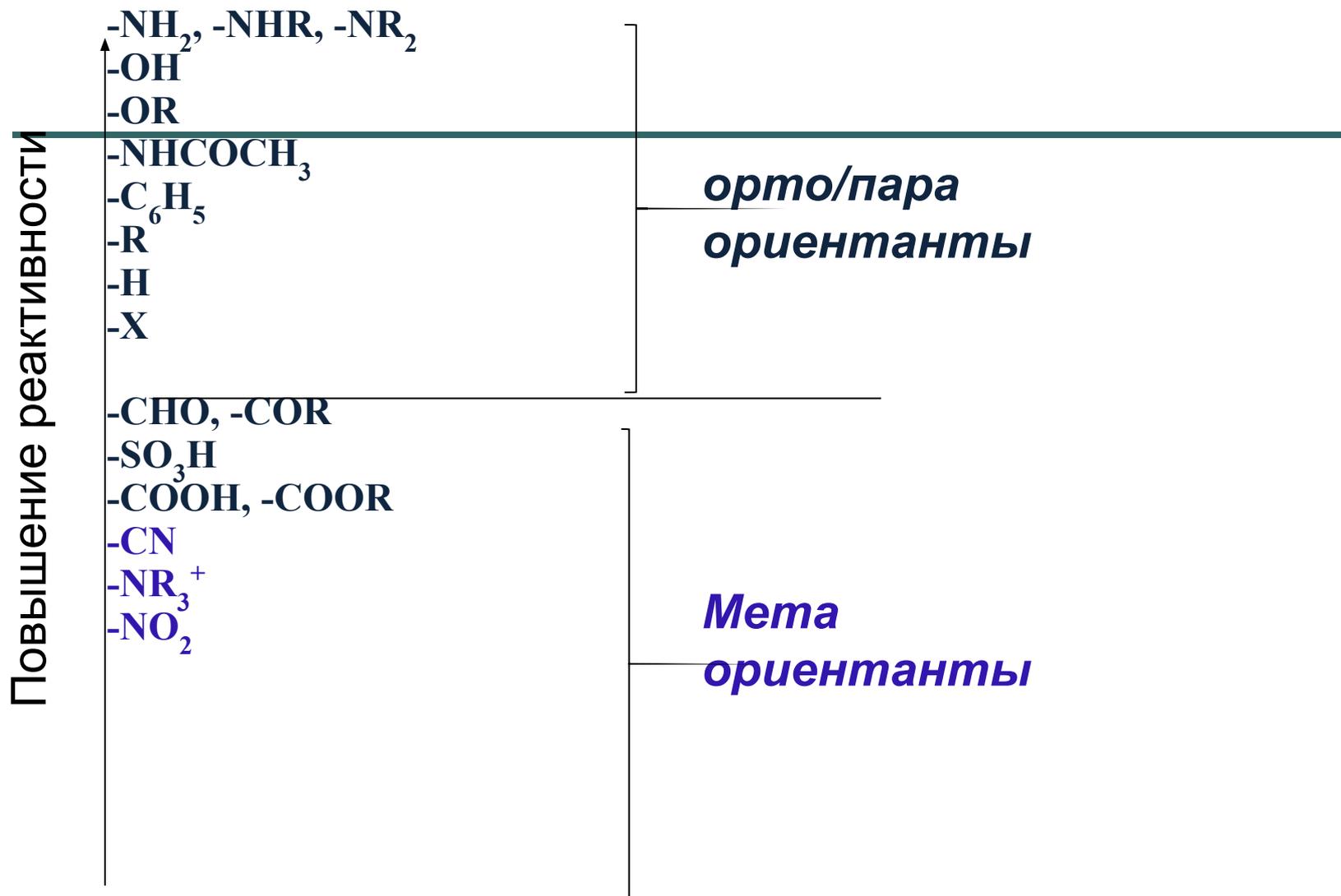


-I, -M

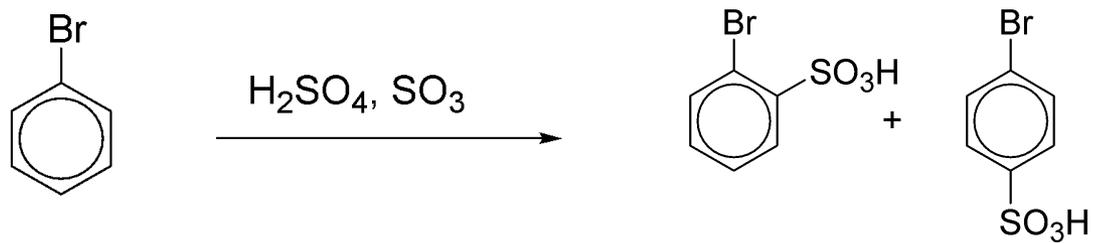
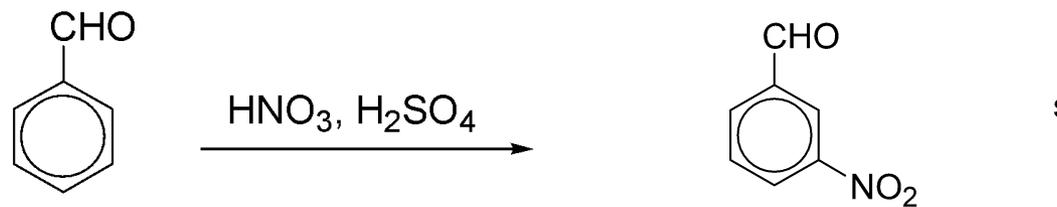
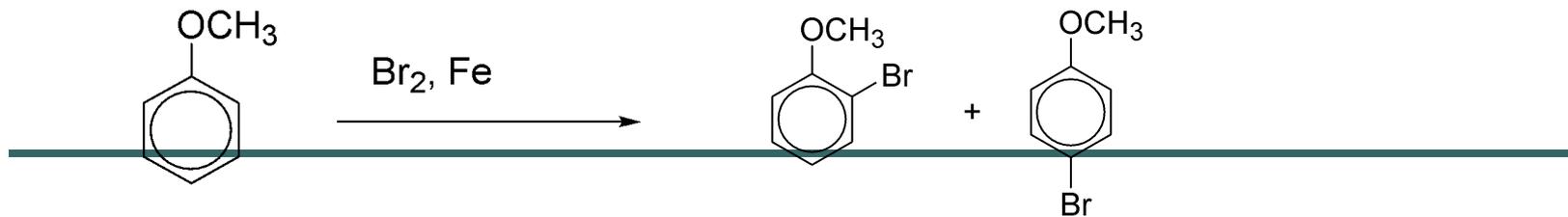


Таким образом, учитывая перераспределение электронной плотности в молекулах органических соединений можно прогнозировать их свойства.

Классификация заместителей



Электронные эффекты заместителей





Гидроксисоединения

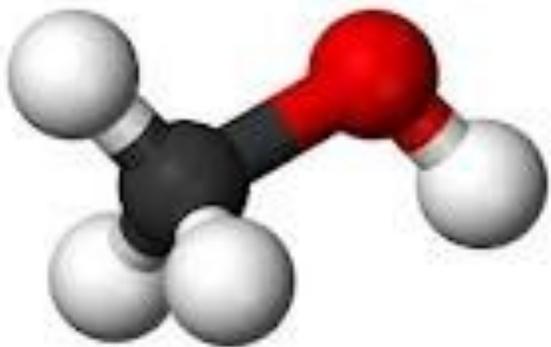
1. Общая характеристика спиртов.
2. Одноатомные спирты: физические и химические свойства, способы получения.
3. Многоатомные спирты.
4. Фенолы: характеристика, способы получения, свойства, применение.
5. Простые эфиры (самостоятельное изучение)

**Лектор: кандидат биологических наук,
доцент Мицуля Татьяна Петровна**

1.

Общая характеристика спиртов.
Номенклатура, классификация,
изомерия.

Гидроксисоединения – это вещества, которые в своем составе содержат ОН-группы. К ним относят спирты, фенолы, нафтолы и др. вещества.

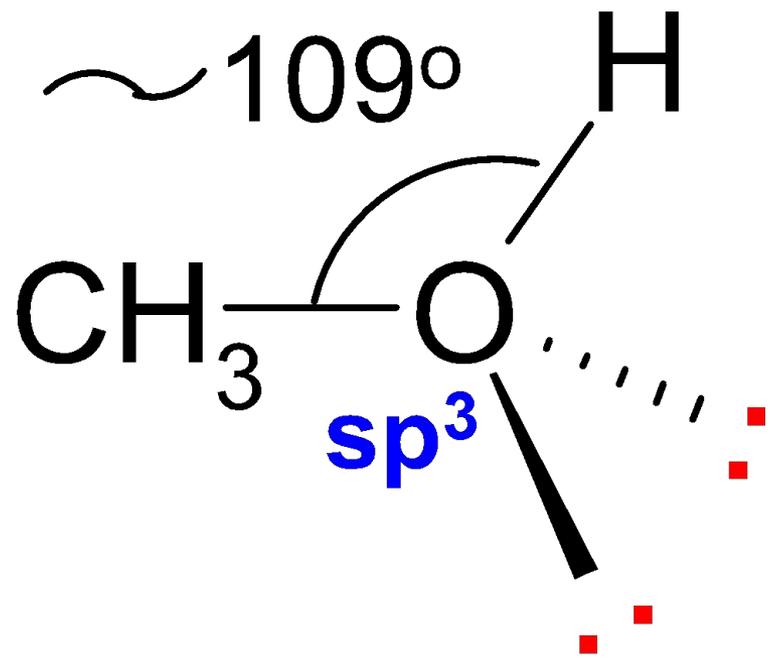


Спирты – это гидроксисоединения, в молекулах которых ОН-группы связаны с насыщенным атомом углерода,

Общая формула **R-OH**.

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов





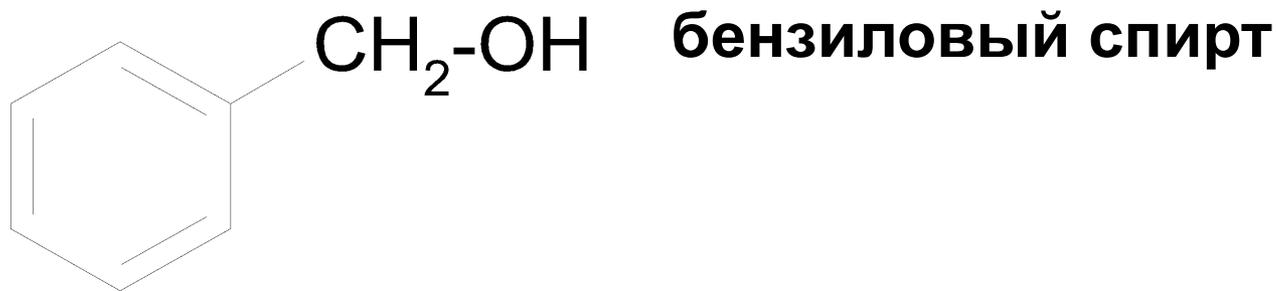
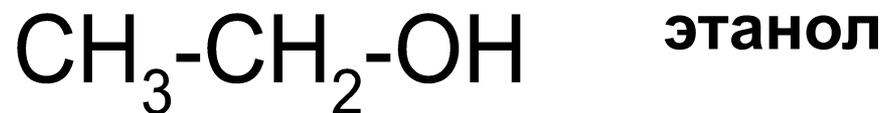
Классификация спиртов

I. По строению углеводородного радикала:

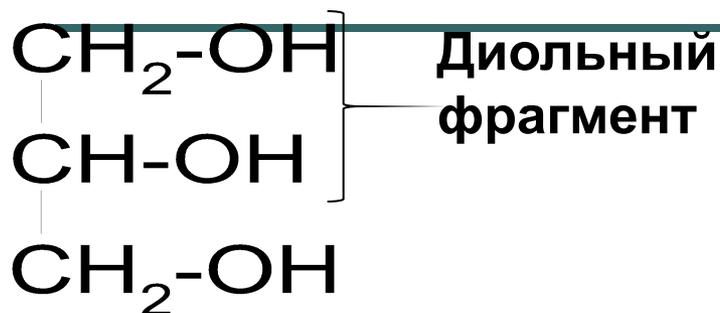
- алифатические предельные и непредельные: пропанол-1, бутен-2-ол-1
- алициклические: циклогексанол
- ароматические: бензиловый спирт (фенилметанол)

II. По числу OH-групп:

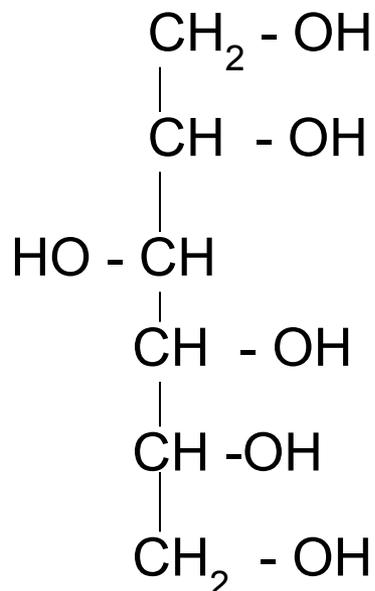
а) одноатомные спирты



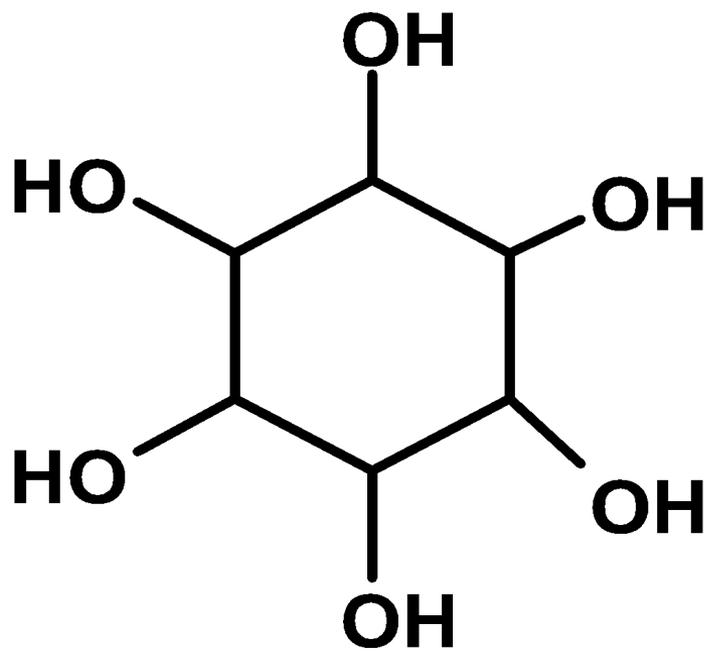
б) многоатомные спирты (содержат 2 и более гидроксильные группы)



Глицерин



Сорбит (используется в качестве заменителя сахара)



ИНОЗИТ

III. По характеру атома углерода звена, с которым соединена ОН-группа

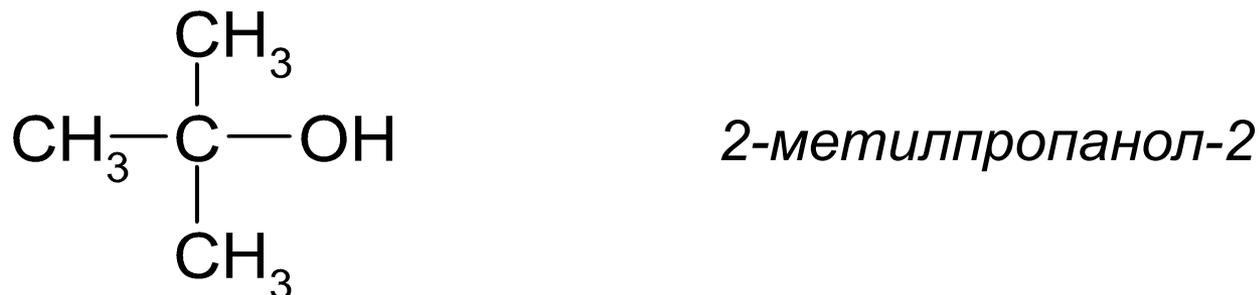
а) первичные спирты



б) вторичные спирты



в) третичные спирты



Номенклатура спиртов

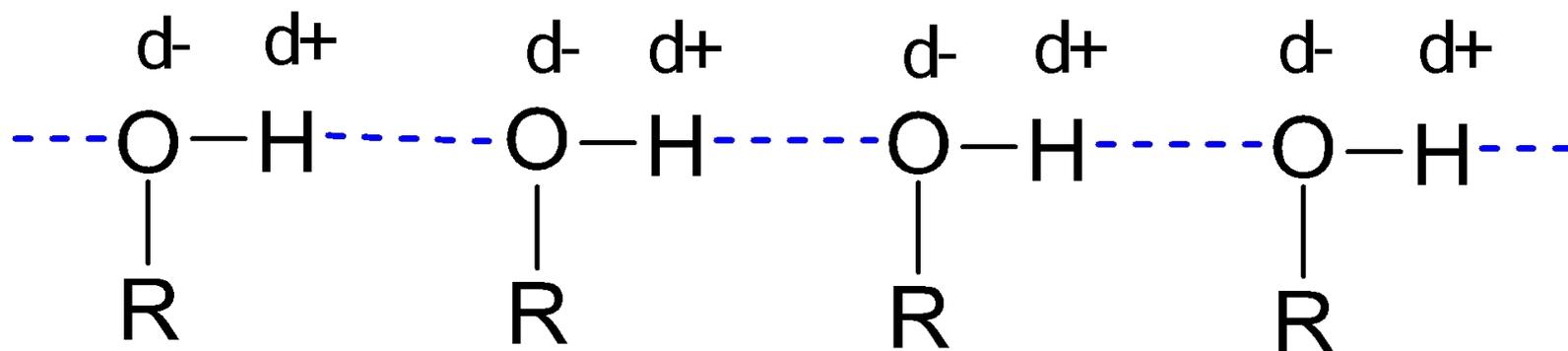
формула	тривиальное название	радикально-функциональное название	название по ИЮПАК
$\text{CH}_3\text{-OH}$	древесный спирт	метиловый спирт	метанол
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	винный спирт	этиловый спирт	этанол
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	пропиловый спирт	пропанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-	изопропиловый спирт	пропанол-2

2.

Одноатомные спирты: физические и химические свойства, способы получения.

Физические свойства спиртов

Молекулы спиртов образуют водородные связи между собой и с молекулами воды.



Низшие члены гомологического ряда спиртов являются жидкостями и, начиная с C_{12} , одноатомные спирты становятся твёрдыми телами.

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 растворимость уменьшается.

Растворимость амилового спирта (пентанола-1) – 2,7 г/ 100 мл, растворимость октанола-1 – 0,059 г/ 100 мл.

НЕ ПЕЙ МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ



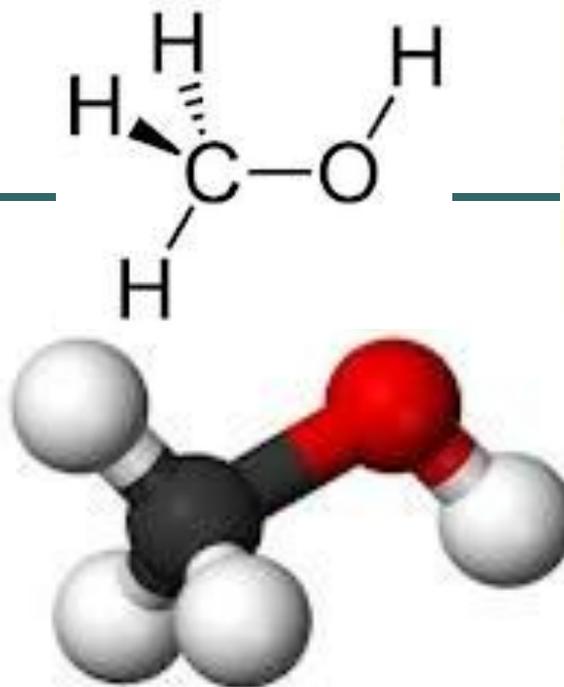
МЕТИЛОВЫЙ (ДРЕВЕСНЫЙ) СПИРТ—ОПАСНЫЙ ЯД

По вкусу и запаху этот спирт похож на обычный винный спирт, но достаточно выпить
небольшую рюмку его, чтобы ослепнуть или даже умереть.

**Древесный спирт ничем нельзя обезвредить—он
предназначен только для технических целей.**

Предупреждай товарищей!

Главное управление наркотики и психотропные вещества НКВД
Центральная научно-исследовательская лаборатория записки и следствия



Метиловый спирт

считается самым ядовитым
спиртом. Прием внутрь
вызывает слепоту или
смерть.

В молекуле спиртов можно выделить несколько реакционных центров:

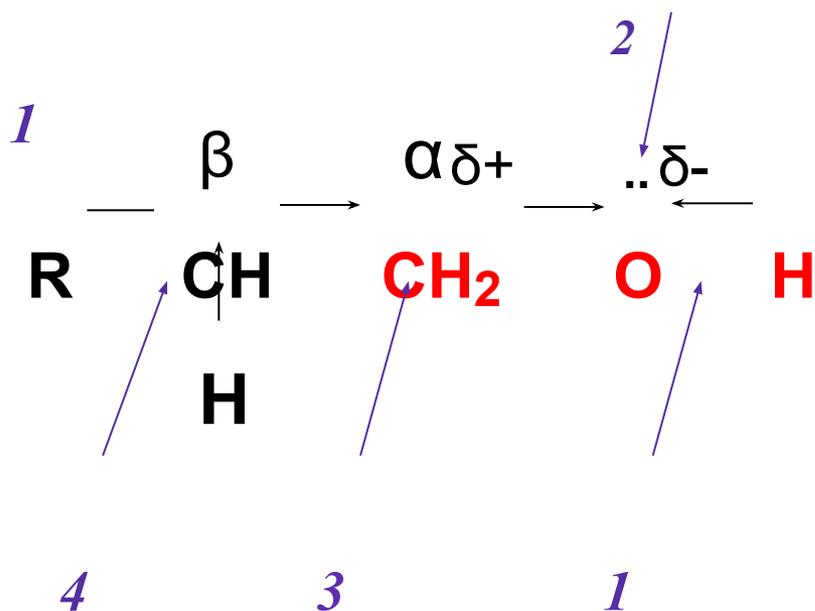
О-Н кислотный центр, за счет полярности связи способный к отщеплению протона.

Нуклеофильный и п-основный центр - атом кислорода, имеющий неподеленную пару электронов:



• Электрофильный центр – α -атом углерода, на котором дефицит электронов вызван –I-эффектом соседней гидроксильной группы.

• β -СН-кислотный центр, в котором поляризация связи С – Н обусловлена электроноакцепторным влиянием гидроксильной группы.



1. OH-кислотный центр

2. Нуклеофильный и n

основный центр

3. – электрофильный центр

4. – β -СН-кислотный центр

Химические свойства

Спирты проявляют **слабые кислотные и слабые основные свойства**, то есть являются амфолитами.

I. Реакции замещения

1. замещение атомов водорода в группе –ОН атомами металлов (образование алкоголятов):

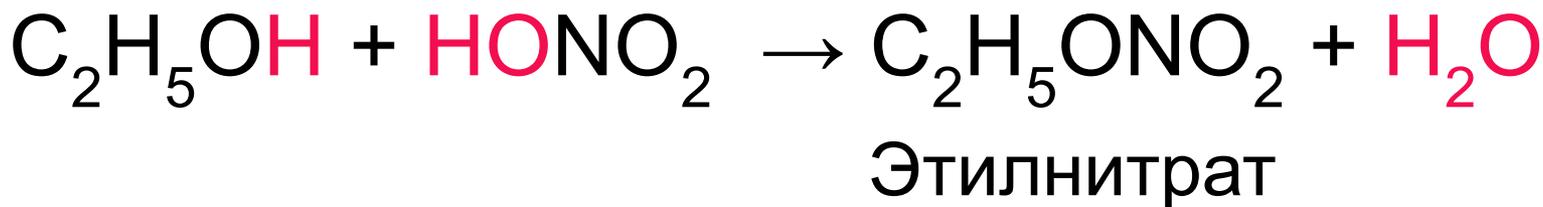
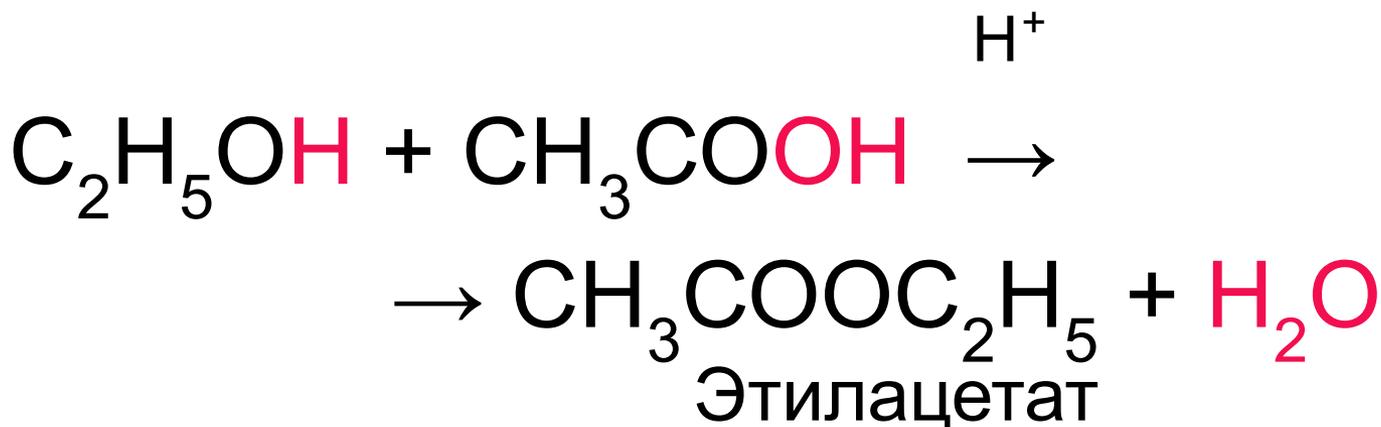


В присутствии
следов влаги соли спиртов (алкоголяты)
разлагаются
до исходных спиртов:



Это доказывает, что спирты — более слабые кислоты, чем вода, т.е. не проявляют кислотных свойств.

2. Реакция этерификации (образуются сложные эфиры органических и неорганических кислот)



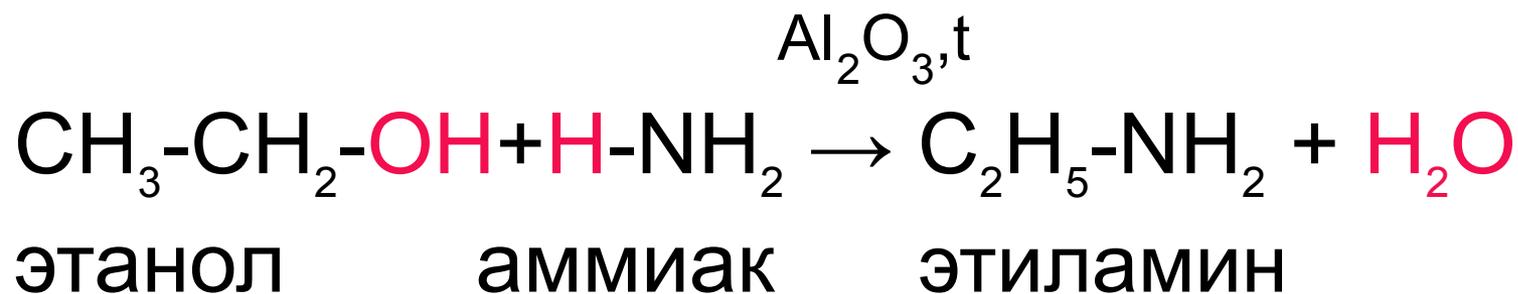
3. Замещение гидроксильной группы на галоген



этанол

бромэтан

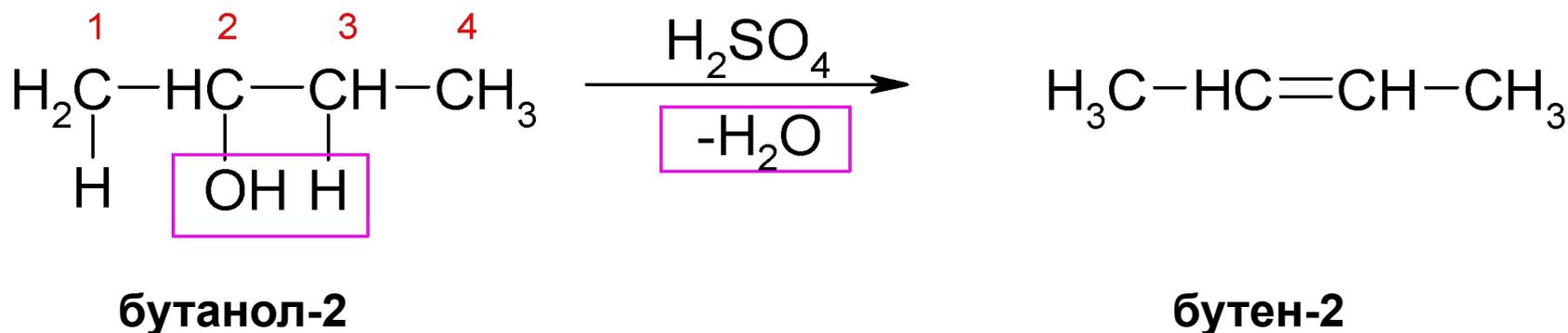
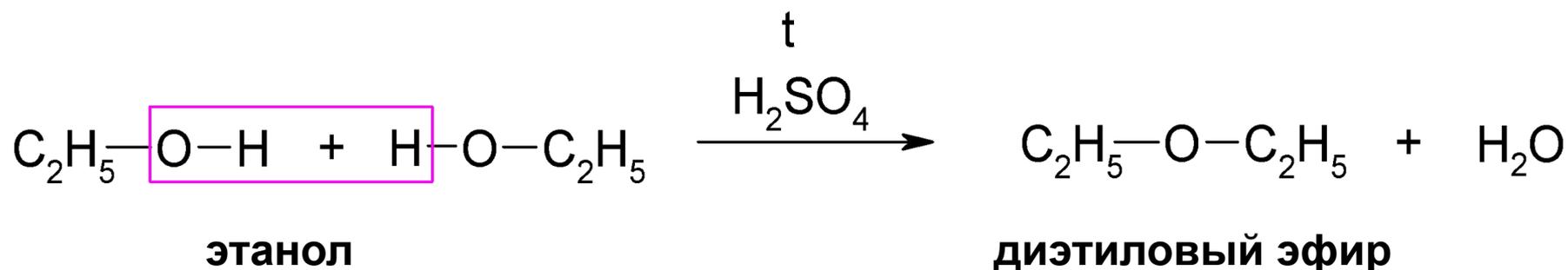
4. Замещение гидроксильной группы на аминогруппу



II. Реакции отщепления (элиминирования)

- Виды реакций отщепления:
 - межмолекулярная дегидратация
 - внутримолекулярная дегидратация
 - дегидрирование

При межмолекулярной дегидратации образуются простые эфиры, при внутримолекулярной – алкены.



Правило Зайцева

$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$, 180°C

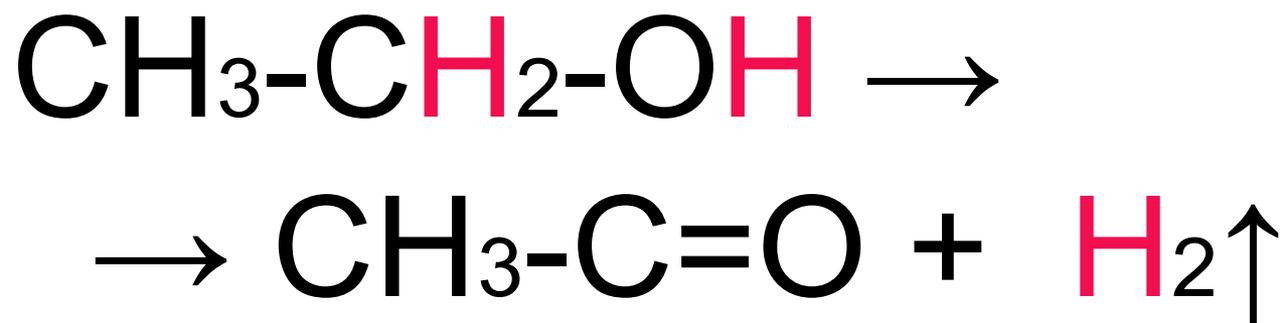


бутанол-2



бутен-2

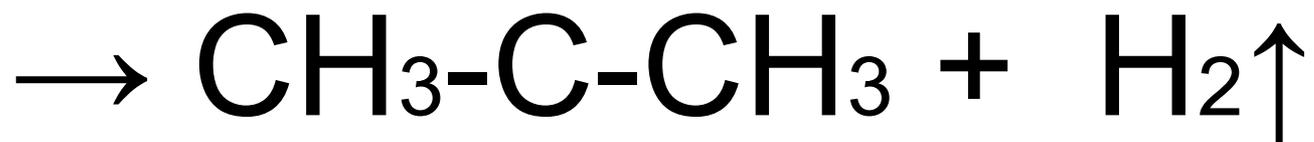
Дегидрирование (образуются альдегиды или кетоны)



|

H

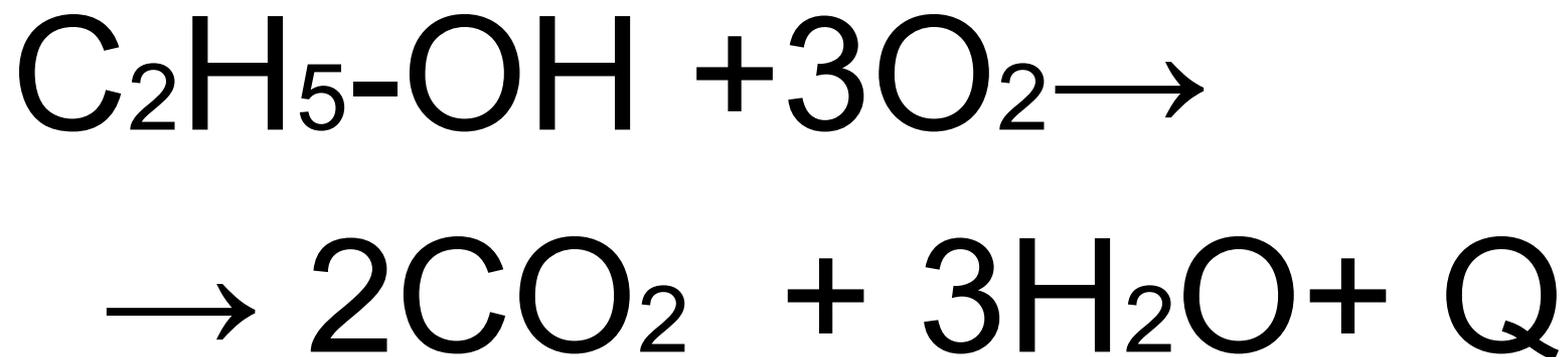
этаналь (уксусный альдегид)



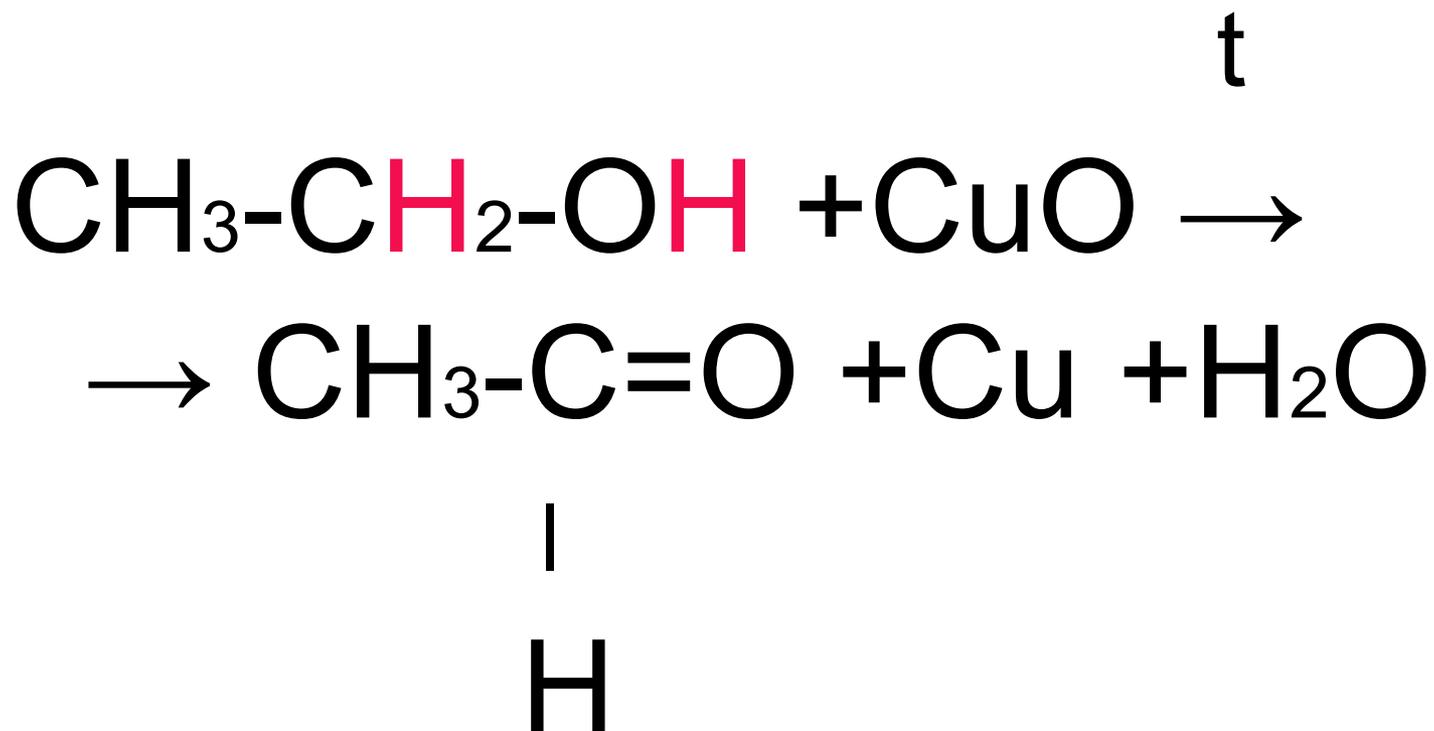
этанон (ацетон, диэтилкетон)

III. Реакции окисления

1. Горение



Неполное окисление.



этаналь (уксусный альдегид)

Способы получения спиртов

1. Гидратация алкенов
2. Щелочной гидролиз галогеноалканов (в присутствии водного раствора щелочи)
3. Гидрирование альдегидов и кетонов (восстановление альдегидов и кетонов)
4. Гидролиз сложных эфиров

Специфические способы получения метанола и этанола

1. Синтез метанола из водяного газа
(катализатор, давление, температура):



2. Спиртовое брожение глюкозы (под действием ферментов):



3.

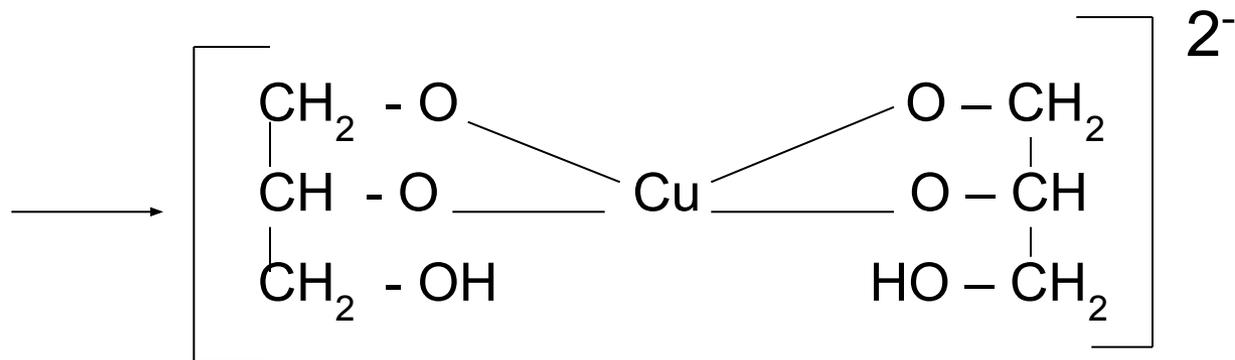
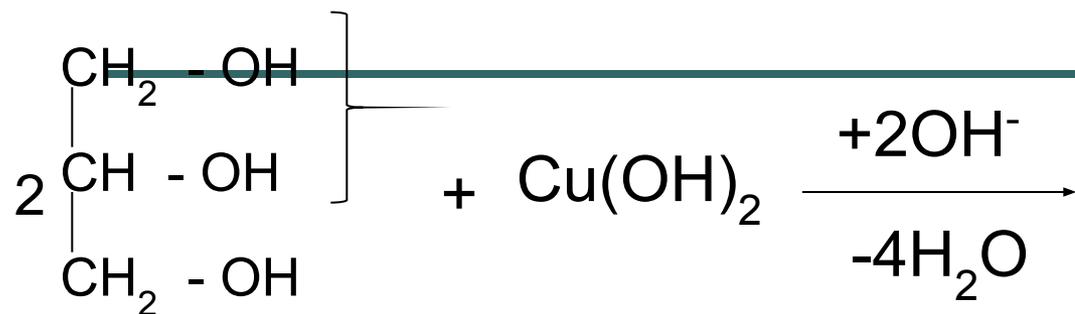
Многоатомные спирты

Многоатомные спирты

Присутствие в молекулах многоатомных спиртов двух и более гидроксильных групп обуславливает некоторые отличия в их свойствах по сравнению с одноатомными спиртами:

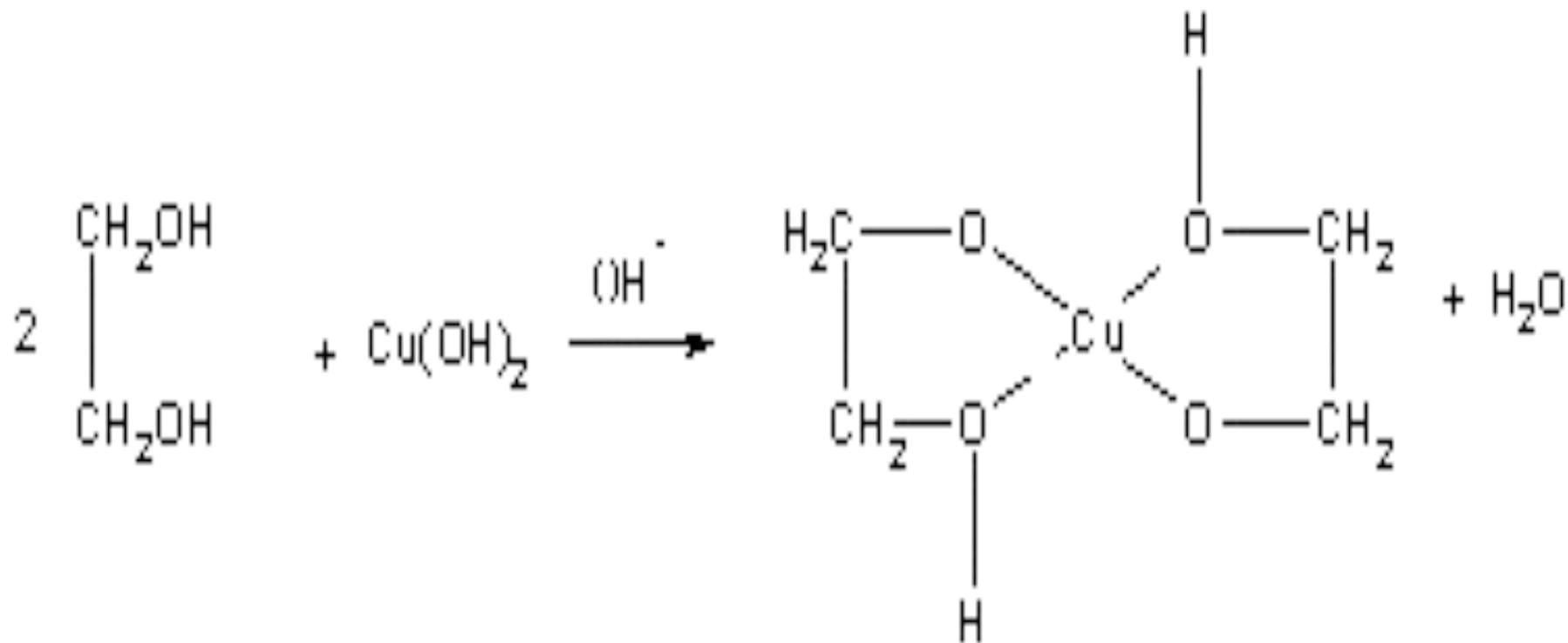
- гликоли и другие многоатомные спирты **реагируют со щелочами**, образуя соли по одной из гидроксильных групп;
- многоатомные спирты **взаимодействуют с гидроксидом меди (II)**

Химические свойства



Анионный хелатный комплекс глицерат меди (II)

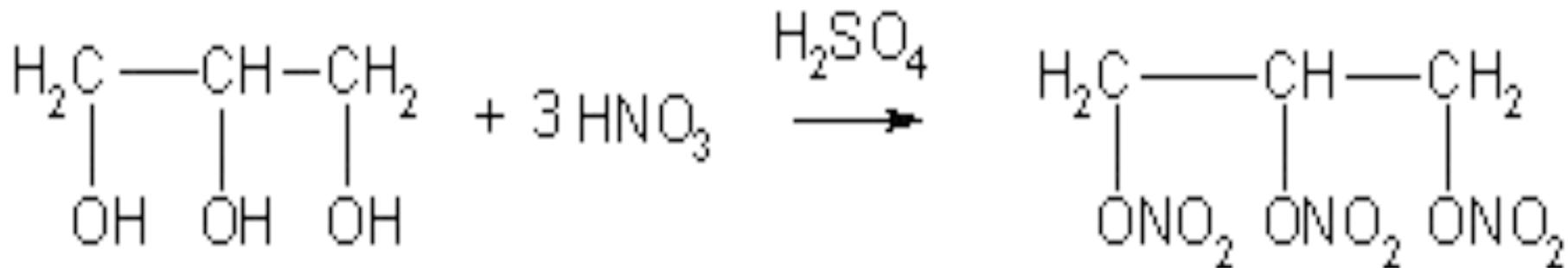
Раствор синего цвета



**Данная реакция используется для
качественного обнаружения
многоатомных спиртов.**

**В реакцию при этом вступает α -
диольный фрагмент.**

2. Реакция этерификации с органическими и неорганическими кислотами



Способы получения

1. Получение гликолей

1. Окисление алкенов перманганатом калия в нейтральной среде (гидроксилирование)
2. Щелочной гидролиз дигалогеналканов

2. Получение глицерина

1. Кислотный гидролиз животных жиров или растительных масел
2. Щелочной гидролиз природных жиров

Физические свойства

Этиленгликоль и глицерин при обычных условиях представляют собой бесцветные вязкие жидкости, легко смешивающиеся с водой; температура кипения этиленгликоля около 200°C , а глицерина – чуть ниже 300°C .

Этиленгликоль ядовит,
глицерин сладкий на вкус.

4.

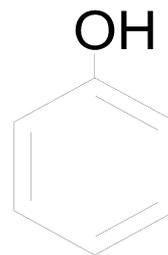
Фенолы: характеристика, способы
получения, свойства, применение

Фенолы

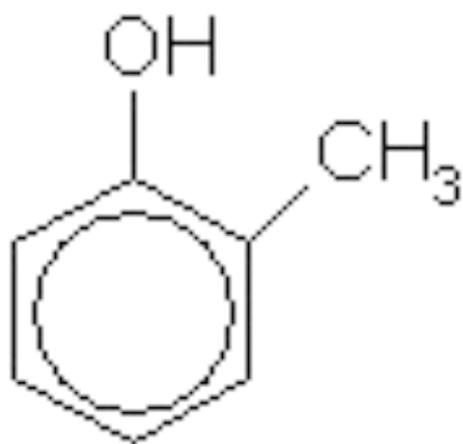
Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых ОН-группы непосредственно связаны с

По количеству ОН-групп различают:

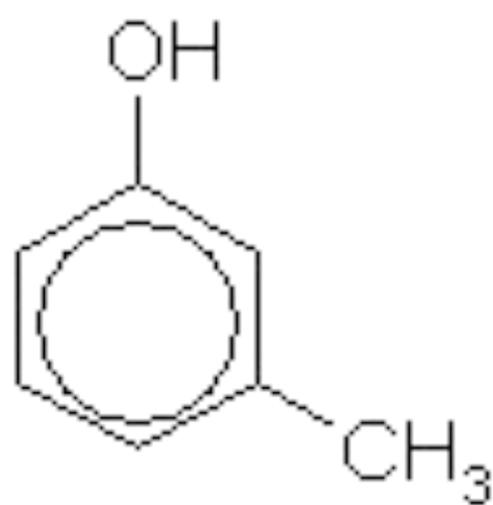
а) Одноатомные фенолы



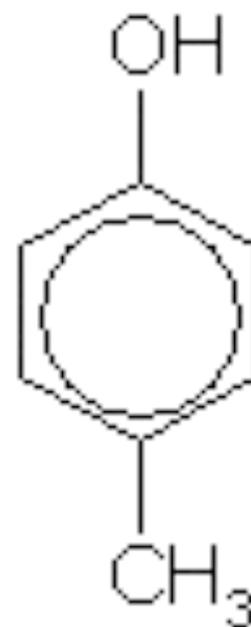
фенол



o-крезол

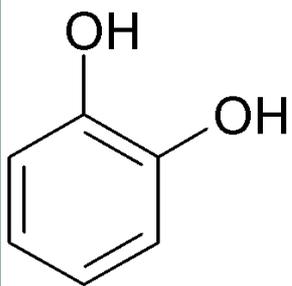


m-крезол

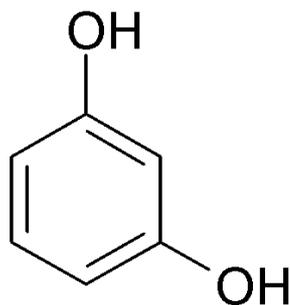


p-крезол

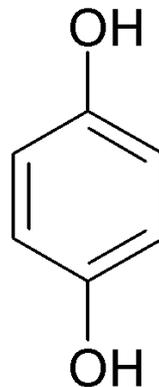
б) многоатомные фенолы



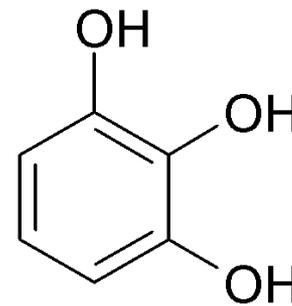
пирокатехин



резорцин

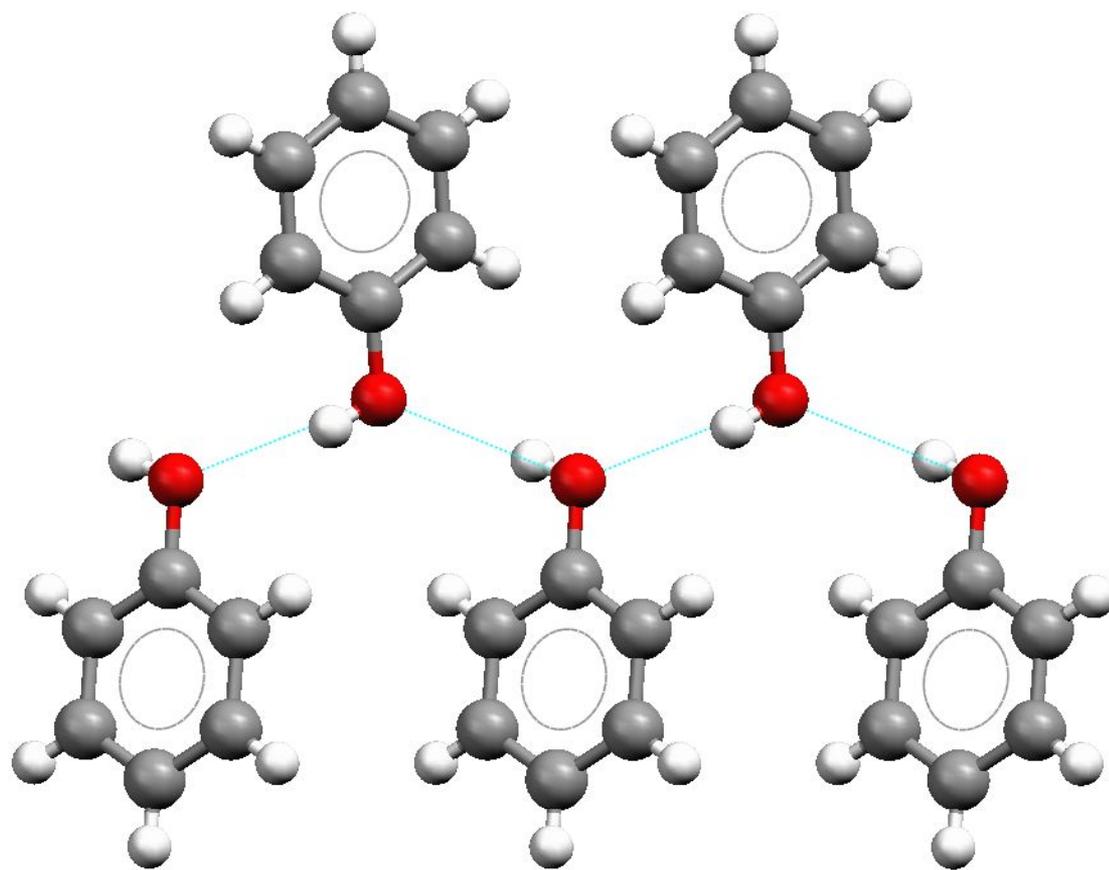


гидрохинон



пирогаллол

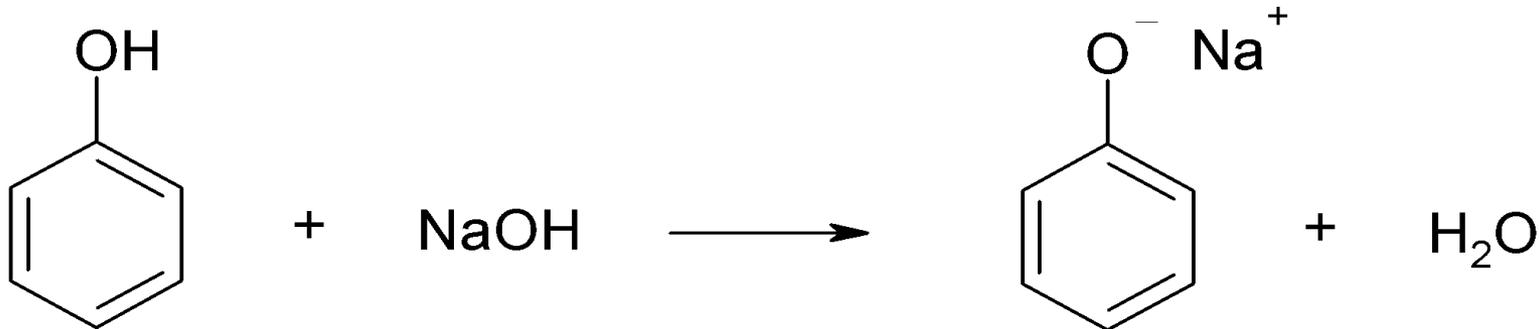
Физические свойства фенола



Фенол- кристаллическое вещество, антисептик.

Химические свойства фенолов

1. Кислотные свойства:

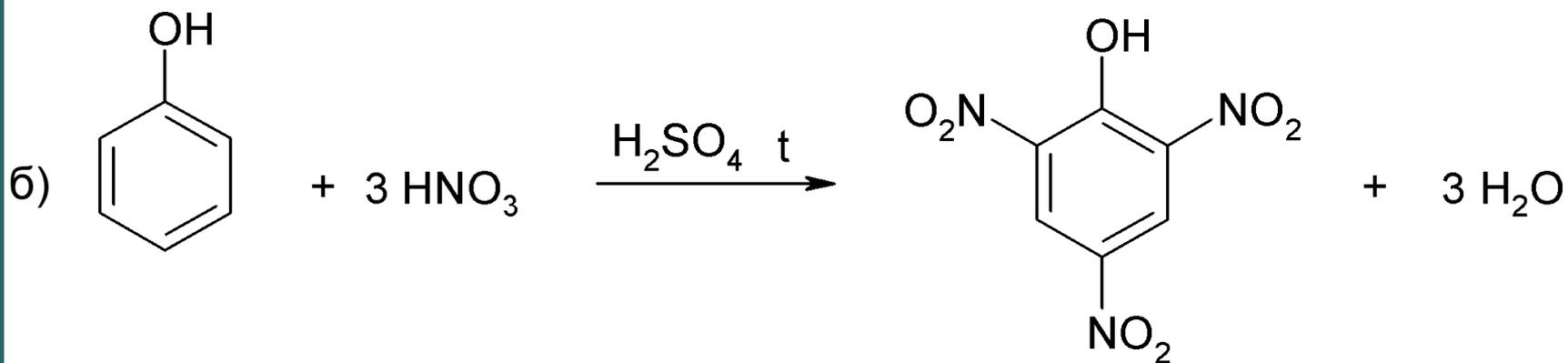
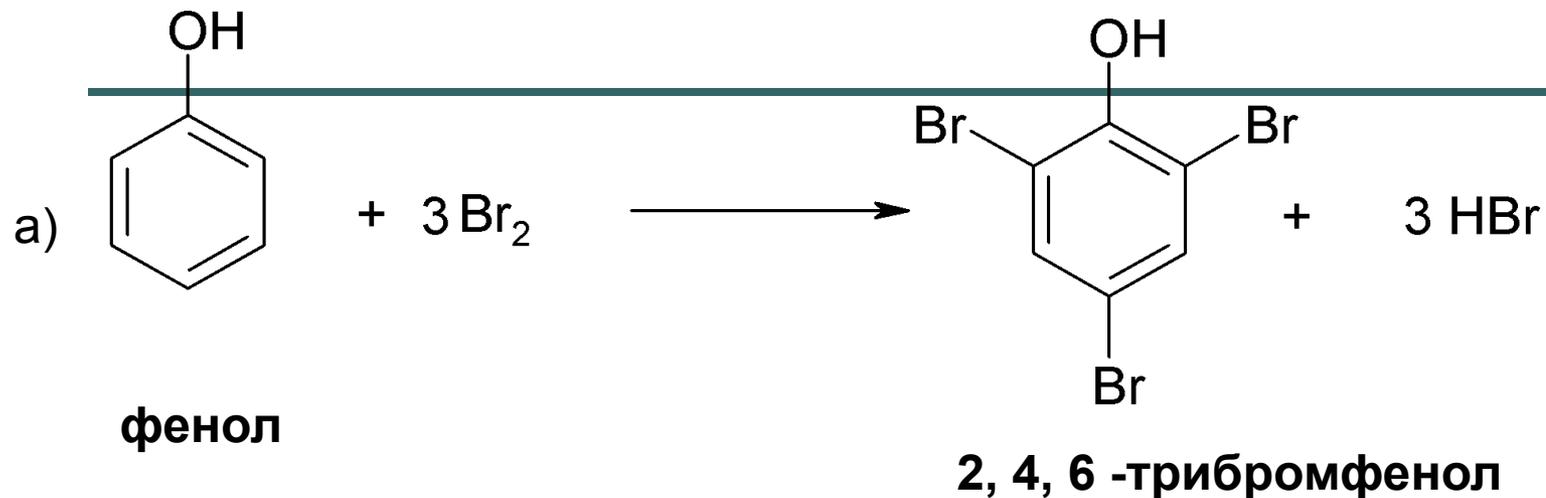


фенол



фенолят натрия

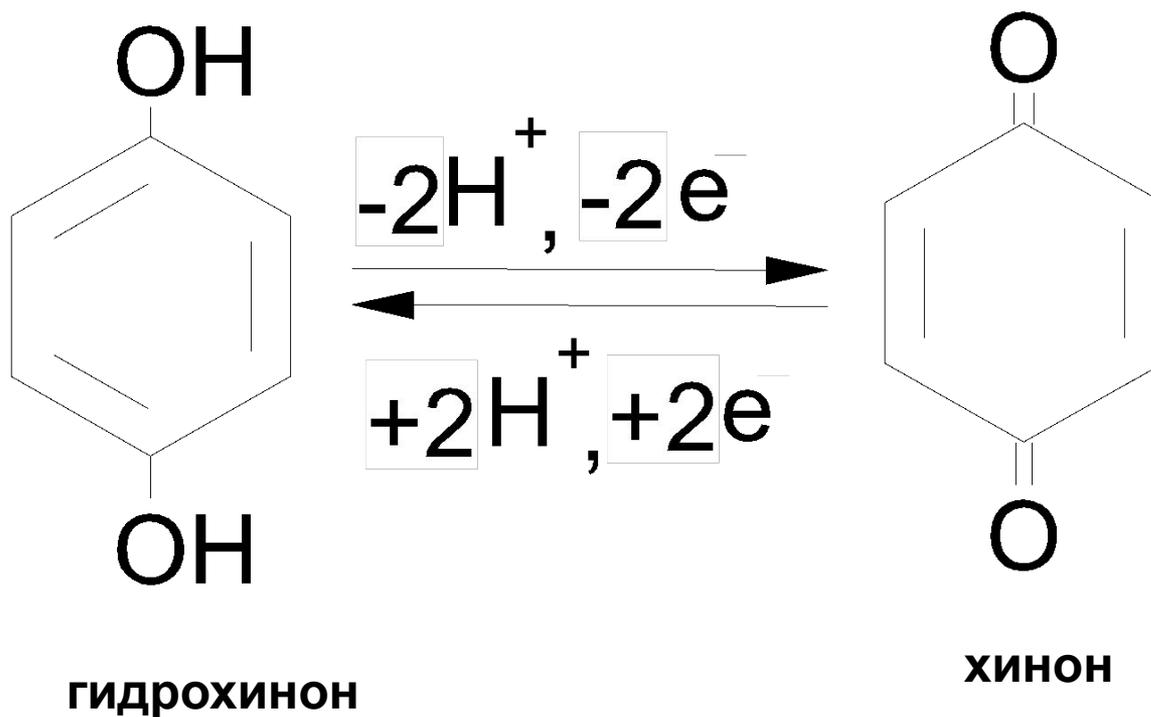
2. Реакции электрофильного замещения (S_E):



фенол

пикриновая кислота

3. Окисление фенолов:



4. Реакции присоединения
(гидрирование) с образованием
~~алициклических спиртов~~
(циклогексанол)

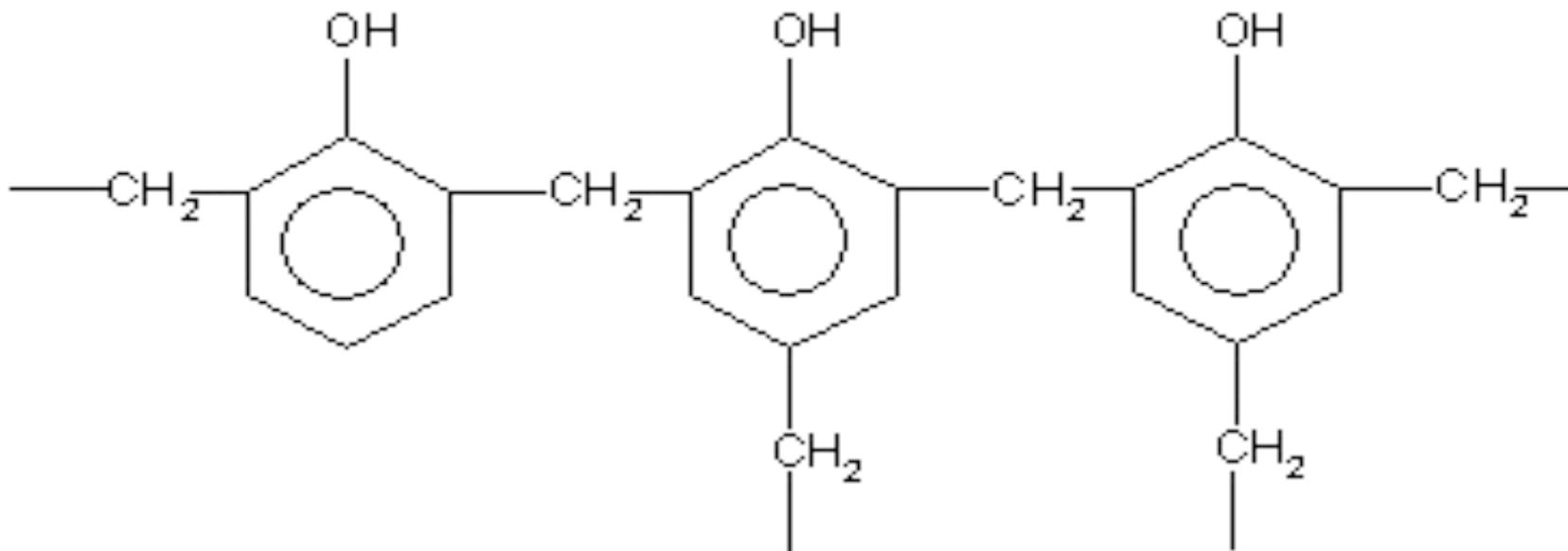
5. Качественная реакция с хлоридом
железа (III):

Одноатомные фенолы + хлорид железа
→ сине-фиолетовая окраска,
исчезающая при подкислении

Многоатомные фенолы + хлорид железа
→ окраска различных оттенков

6. Реакции поликонденсации.

Фенол + формальдегид \rightarrow катализатор \rightarrow
фенолформальдегидная смола :



**Спасибо за
внимание!**