

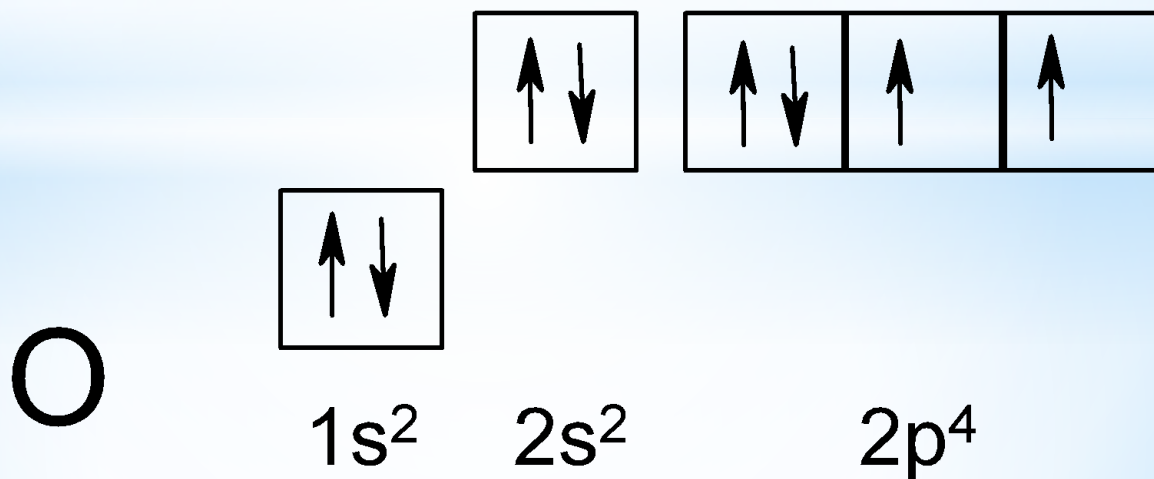
# \* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Лекция 9

- 1.** Кислородсодержащие органические соединения
- 2.** Спирты

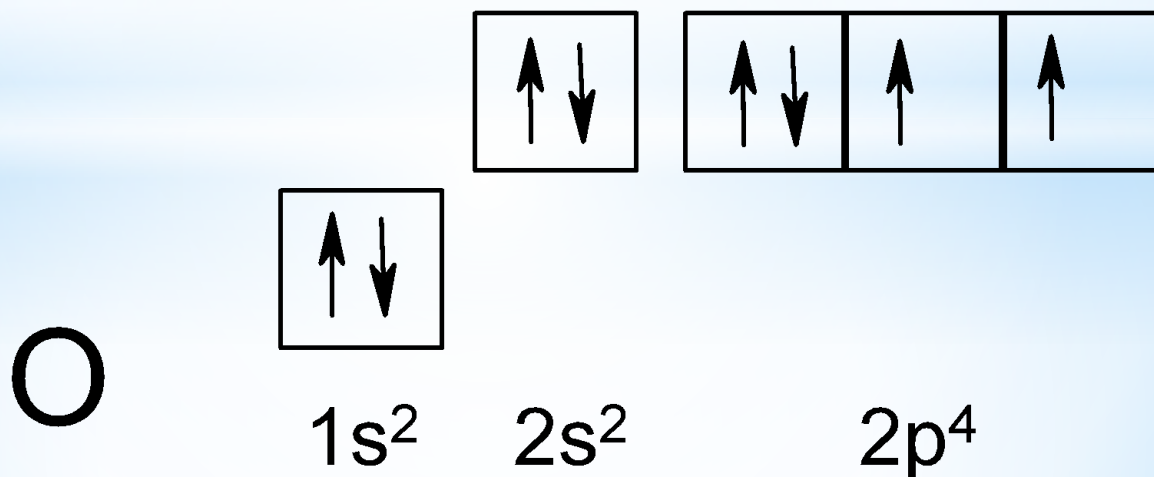
# \* КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

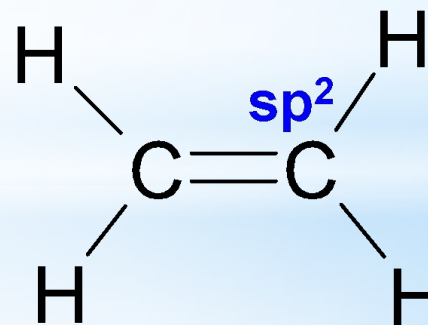
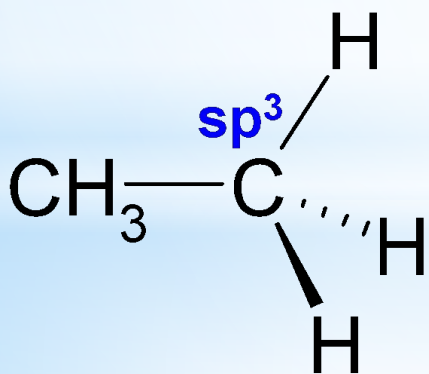
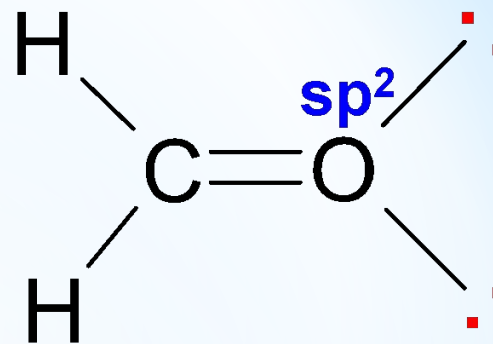
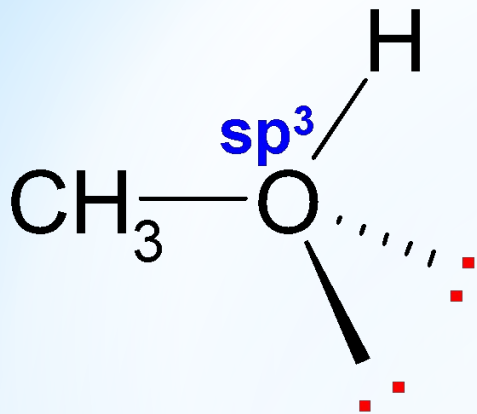
электронное строение атома кислорода



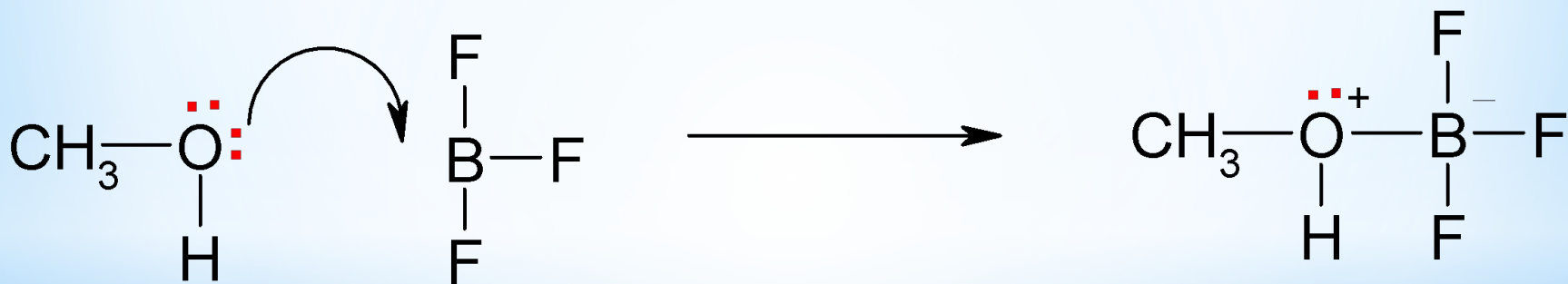
# \* КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

электронное строение атома кислорода





\*Атом кислорода имеет две неподелённые пары электронов, одну из которых он может обобществлять с кислотой Льюиса ( $\text{H}^+$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), образуя комплексы, в которых кислород трёхвалентен:

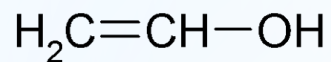


# \* СПИРТЫ и ФЕНОЛЫ



*этанол*

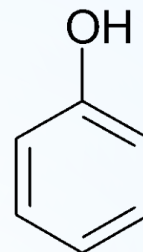
*(этиловый спирт)*



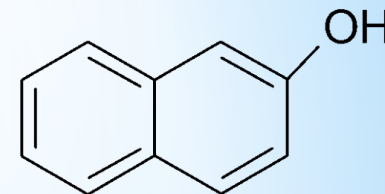
*этенол*

*(виниловый спирт)*

*спирты*



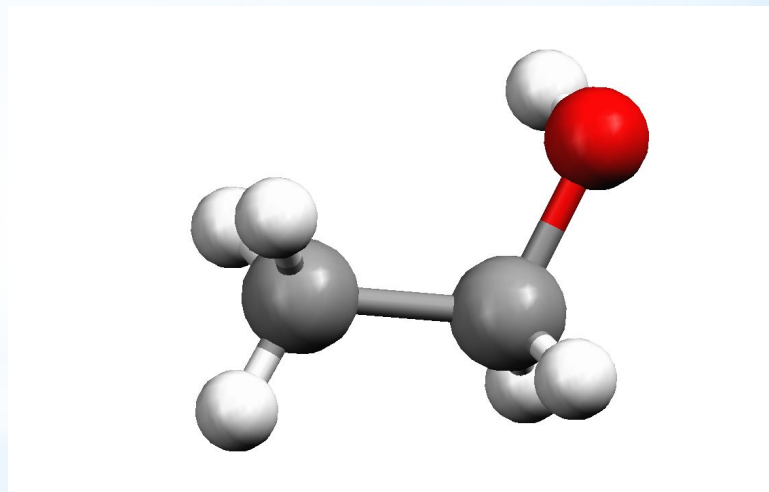
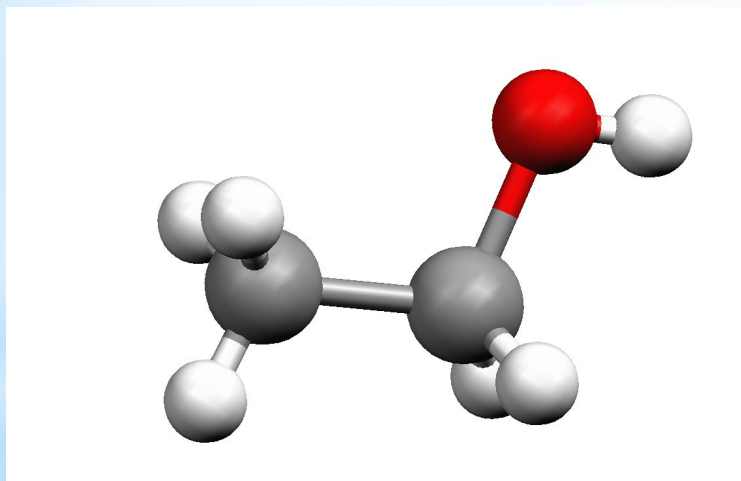
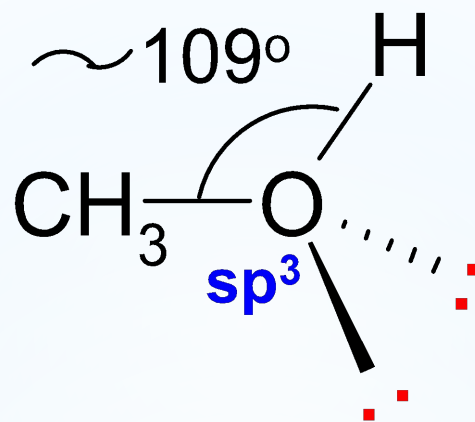
*фенол*



*β-нафтол*

*фенолы*

# \* 1. Строение и классификация



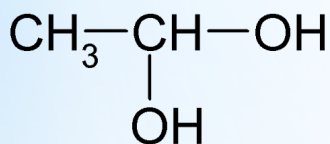
Две конформации этанола в кристаллическом состоянии  
P.-G. Jonsson // Acta Crystallogr., Sect. B, 1976, Vol. 32,

**\*1. Классификация спиртов по количеству гидроксильных групп**

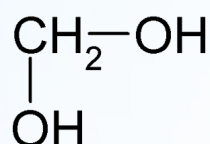
**1). Одноатомные спирты (моноолы)**



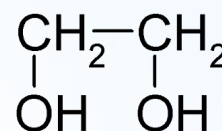
**2). двухатомные спирты (диолы)**



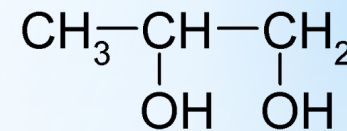
*этандиол-1,1*



*метандиол*



*этандиол-1,2*  
*(этиленгликоль)*



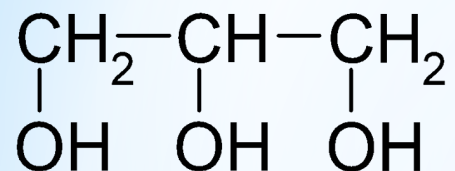
*пропандиол-1,2*  
*(пропиленгликоль)*

*гем-диолы*

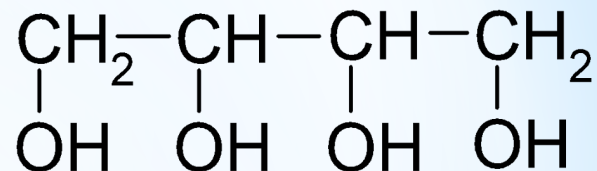
*гликоли*



### 3). Многоатомные спирты



*пропантриол-1,2,3  
(глицерин)*



*бутантетраол-1,2,3,4  
(эритрит)*

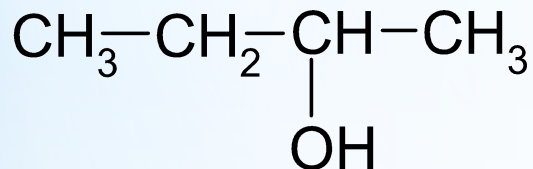
## \*2. Классификация по типу спиртового атома углерода

1). Первичные спирты.



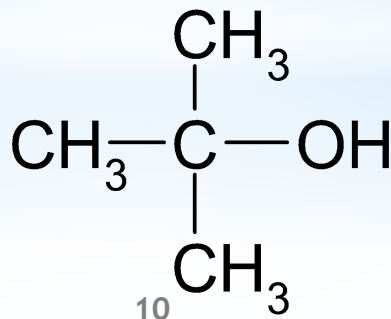
первичный бутиловый спирт  
(бутанол-1)

2). Вторичные спирты.



вторичный бутиловый спирт  
(бутанол-2)

3). Третичные спирты.

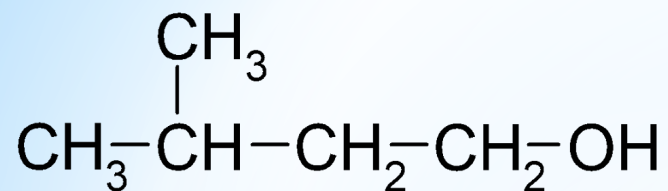


третичный  
бутиловый спирт

(2-метилпропанол-2)

## \*2. Номенклатура

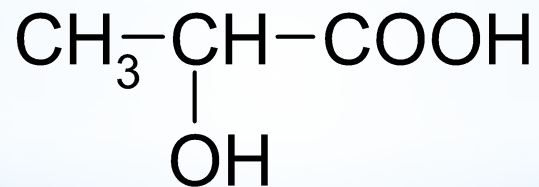
формула	тривиальное название	радикально-функциональное название	название по ИЮПАК
$\text{CH}_3\text{-OH}$	древесный спирт	метиловый спирт	метанол
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	винный спирт	этиловый спирт	этанол
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	пропиловый спирт	пропанол-1
$\begin{array}{c}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



*3-метилбутанол-1*



*бутен-3-ол-1*

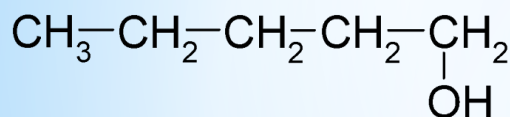


*2-гидроксипропановая кислота*  
*2-оксипропановая кислота*

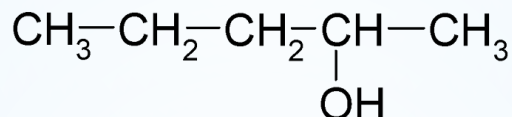
# \* 3. Изомерия

## 3.1. Структурная изомерия

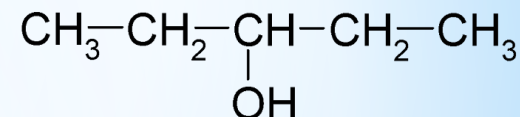
### 3.1. 1. Изомерия положения заместителей



*пентанол-1*

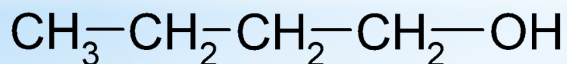


*пентанол-2*

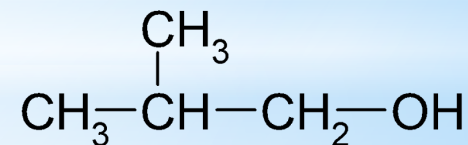


*пентанол-3*

### 3.1. 2. Изомерия углеродного скелета



*бутанол-1*

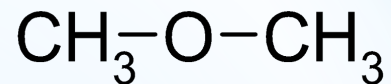


*2-метилпропанол-1*

### 3.1. 3. Межклассовая изомерия

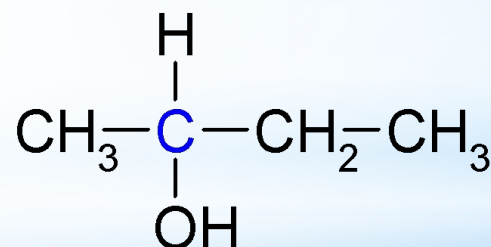
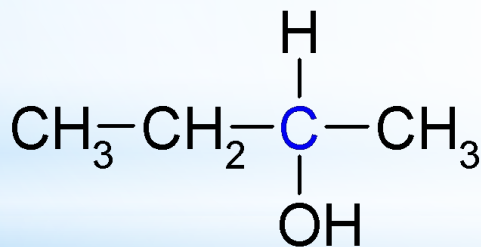


*этанол*



*диметиловый эфир*

### 3.2. Пространственная изомерия



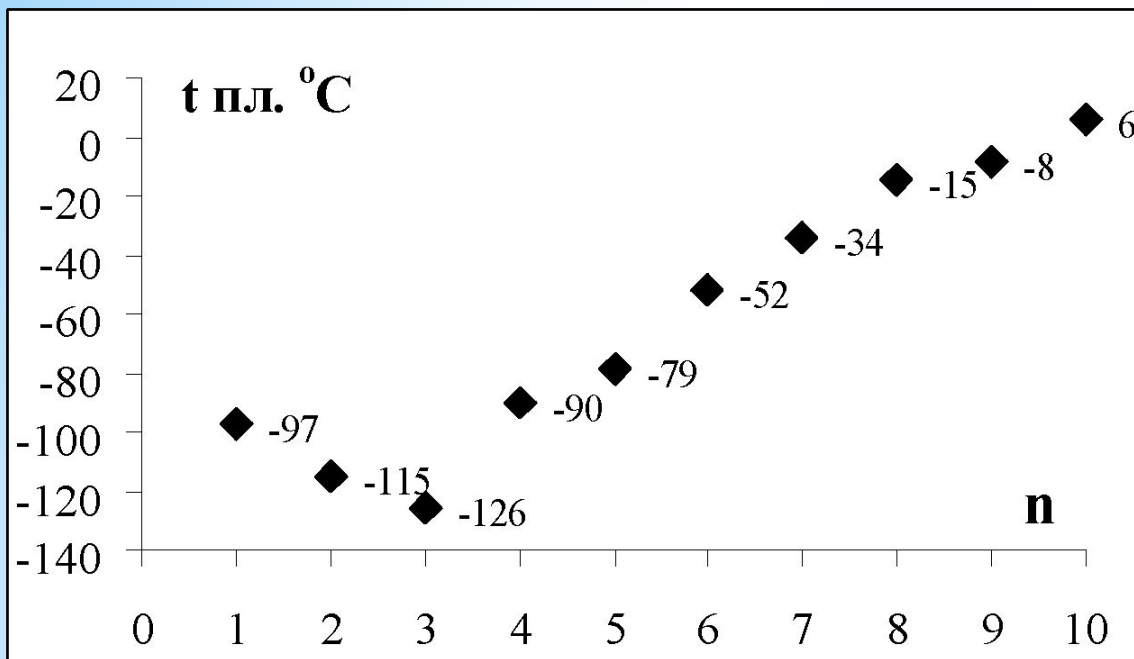
## \* 4. Физические и биологические свойства

\* Гидроксигруппа является сильно полярной группой, поэтому низшие спирты растворяются в воде неограниченно: метанол, этанол, пропанол смешиваются с водой во всех отношениях.

\* С увеличением количества атомов углерода спирты всё более начинают напоминать углеводороды.

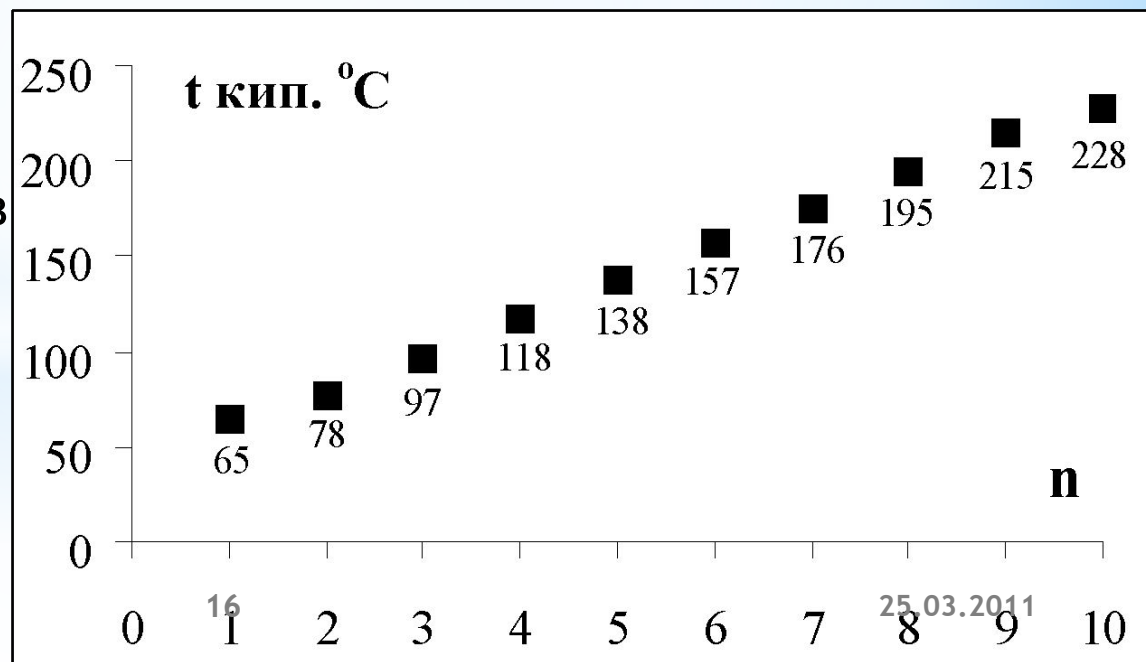
\* Растворимость амилового спирта (пентанола-1) - 2,7 г/ 100 мл,

\* растворимость октанола-1 - 0,059 г/ 100 г.



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

Нижник Я.П.  
<http://norgchem.professorjournal.ru>



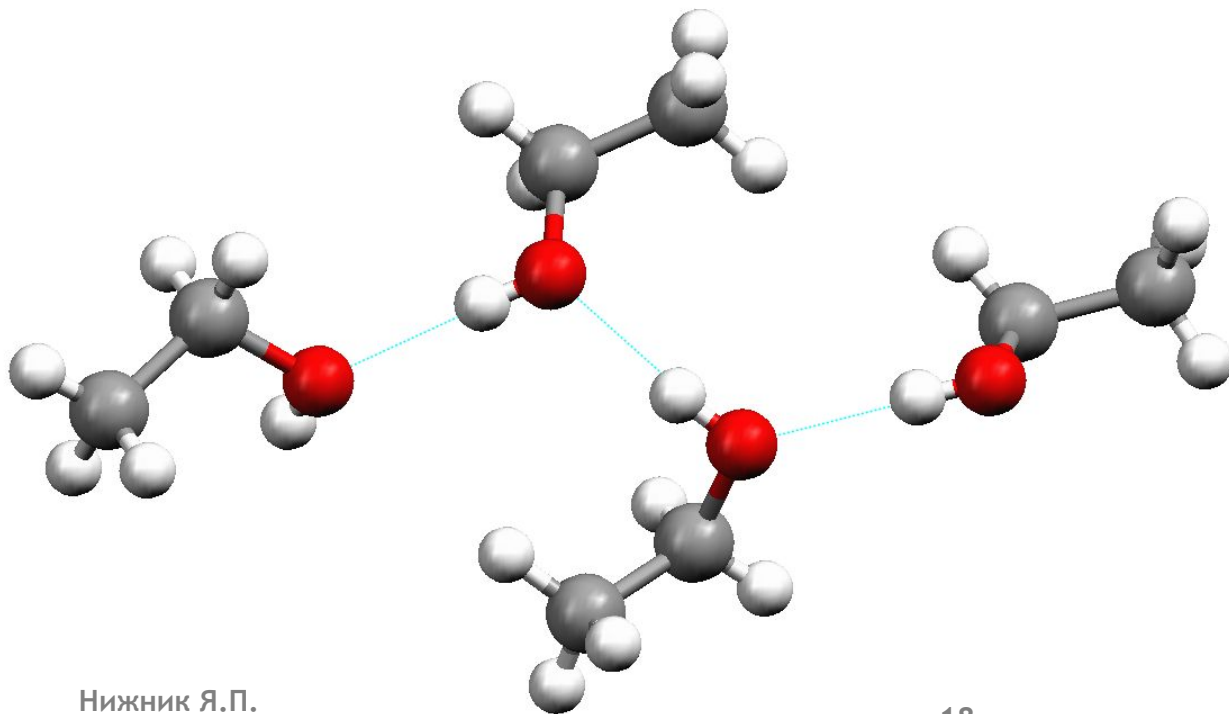
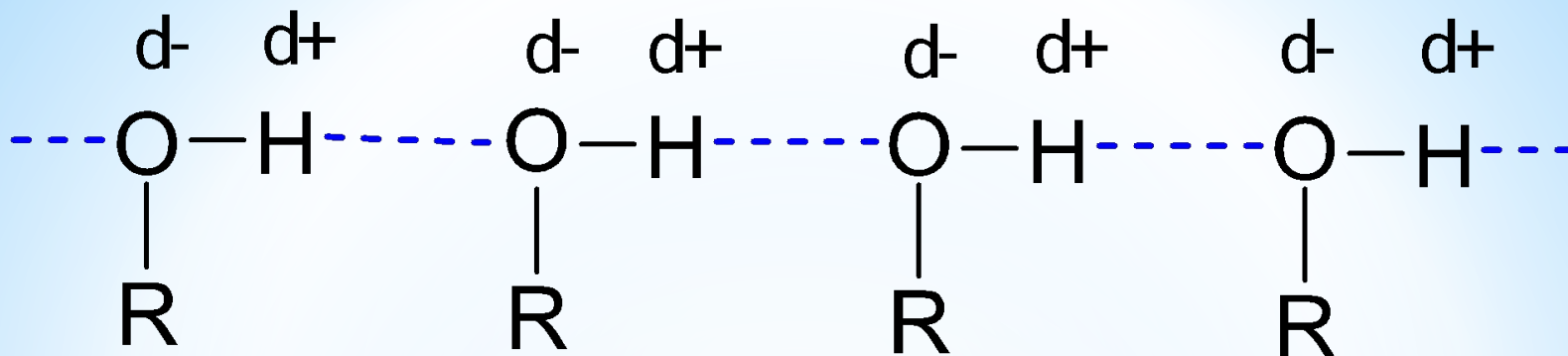
25.03.2011



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

**Таблица 2.** Сопоставление температур кипения изомерных спиртов и простых эфиров

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



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

# НЕ ПЕЙ МЕТИЛОВОГО СПИРТА!



## 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.**

Предупрежда товарищ!

Главное врач-биохимик-токсиколог Управления НКВД  
Центральная научно-исследовательская лаборатория токсикологии и фармакологии

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

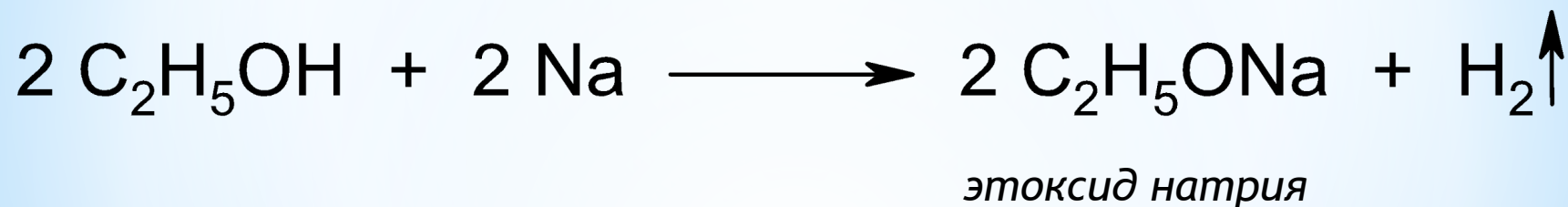
- \* Токсическое действие метанола связано с угнетением центральной нервной системы, развитием тяжелого метаболического ацидоза, поражением сетчатки глаза и дистрофией зрительного нерва.
- \* Летальная доза при приеме внутрь – 100 мл (без предварительного приема этанола).
- \* Клиника интоксикации
-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

- \* Этиловый спирт оказывает опьяняющее действие.  
*“вино веселит сердце человека” (Псалом 103:15)*
- \* В высоких концентрациях этанол оказывает анестезирующее действие.
- \* Злоупотребление этанолом ведёт к развитию алкоголизма, деградации личности психическим расстройствам и соматическим заболеваниям.



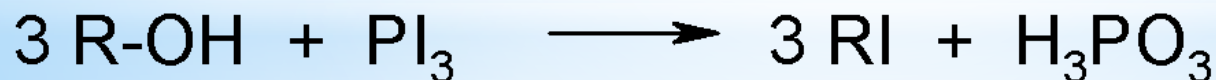
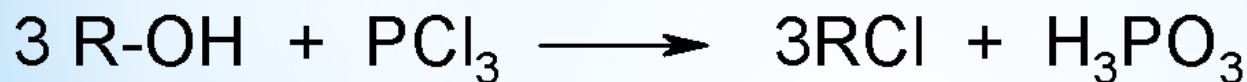
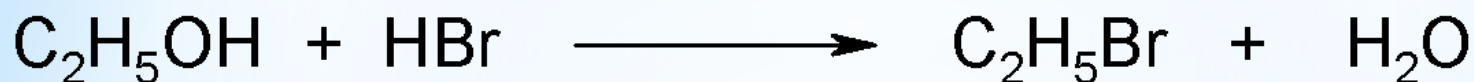
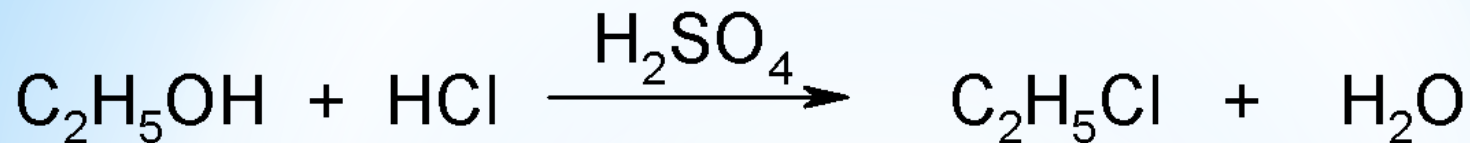
## \* 5. Химические свойства

### \* 5.1. Кислотные свойства спиртов



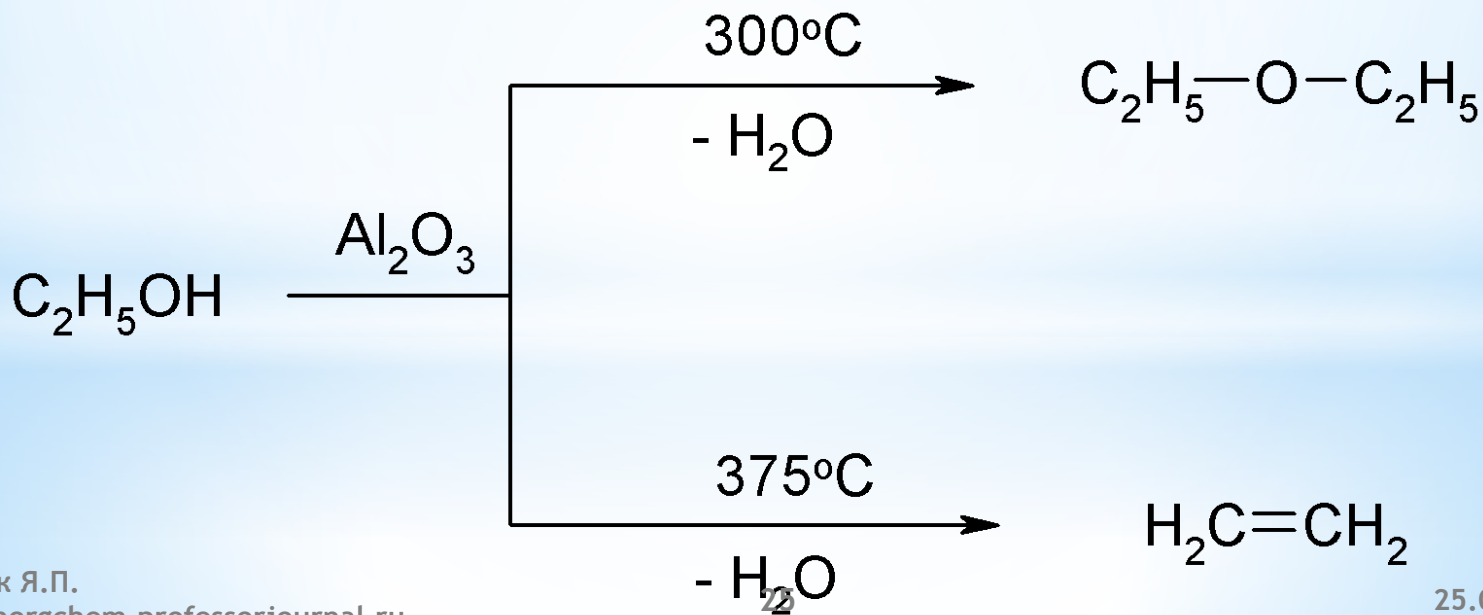
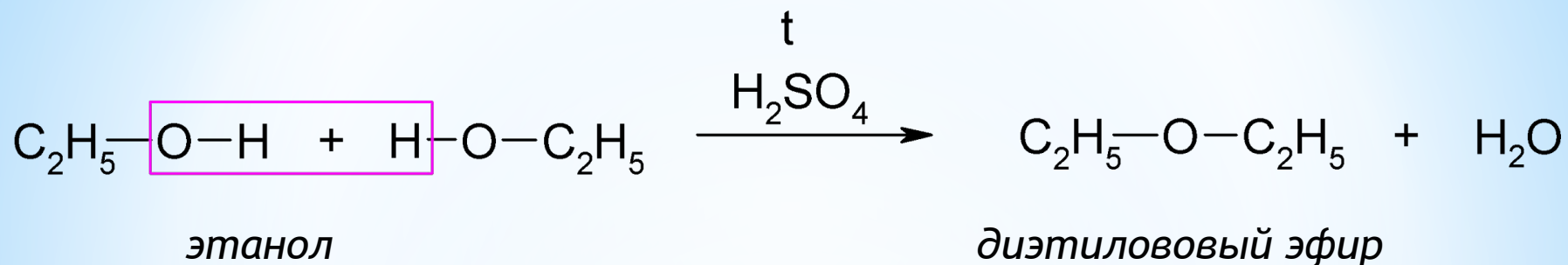
## \*5.2. Реакции нуклеофильного замещения

### \*5.2.1. Образование галогенопроизводных





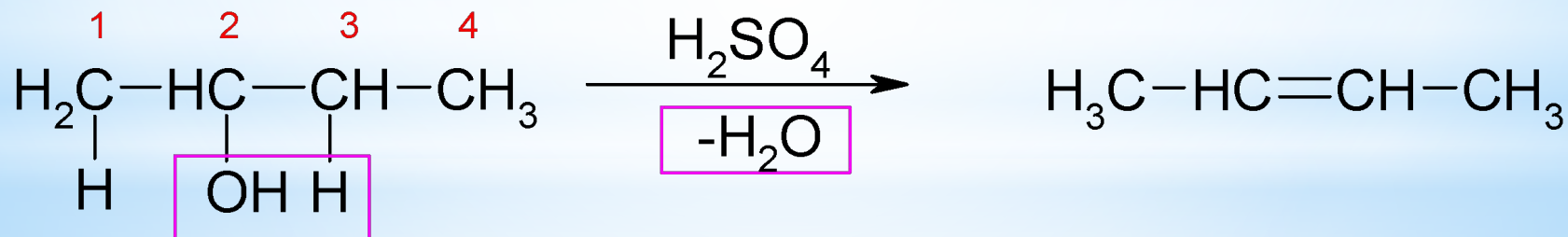
## \*5.2.2. Образование простых эфиров



## \*5.3. Реакции элиминирования - внутримолекулярная дегидратация

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

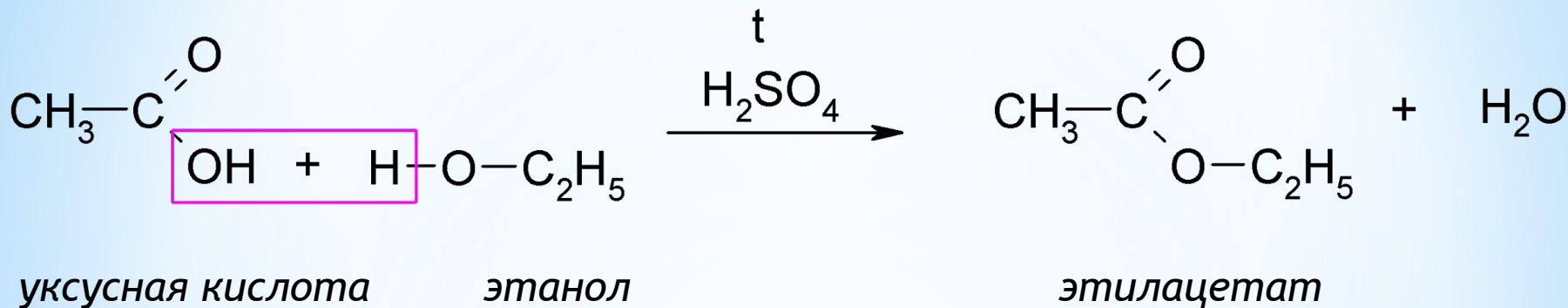
Отщепление атома водорода в реакциях отщепления НХ происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.



бутанол-2

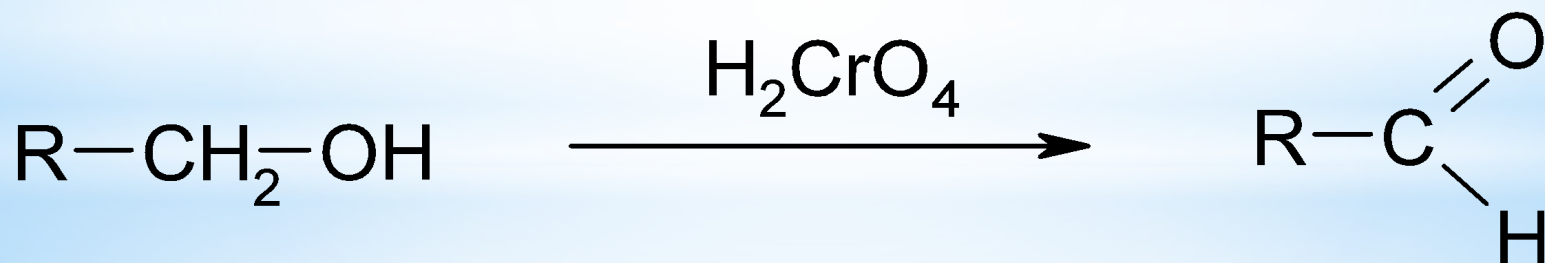
бутен-2

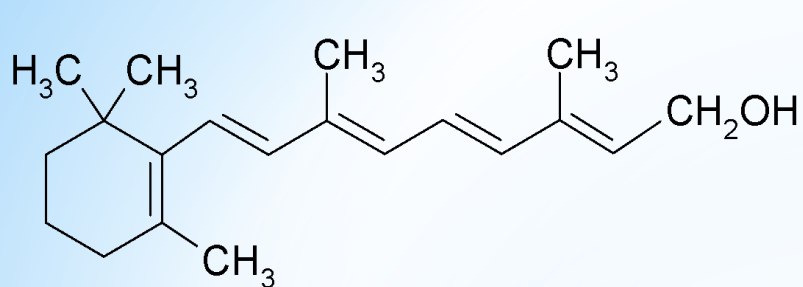
### \*5.2.3. Образование сложных эфиров



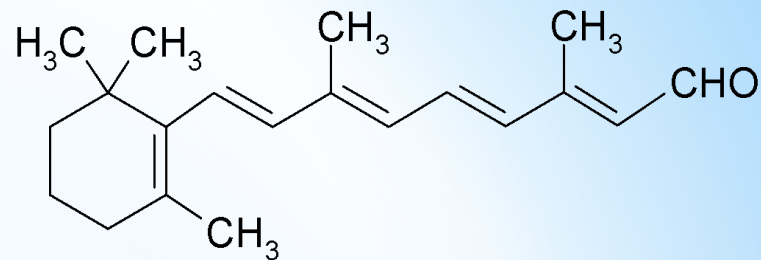
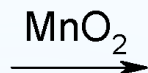
## \* 5.3. Реакции окисления спиртов

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

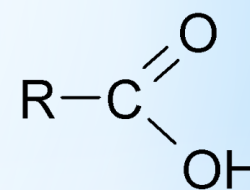
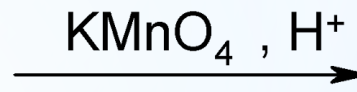
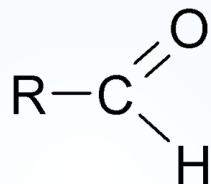
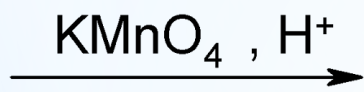
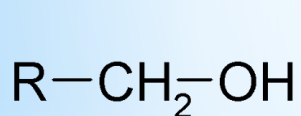




*ретинол (витамин А)*



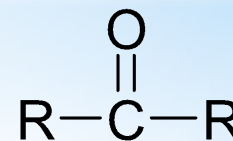
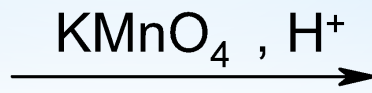
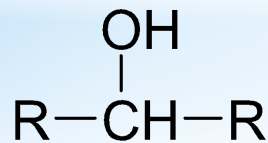
*ретиаль*



*первичный спирт  
кислота*

*альдегид*

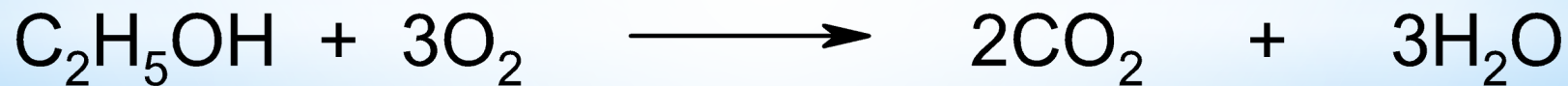
*карбоновая*



*вторичный спирт*

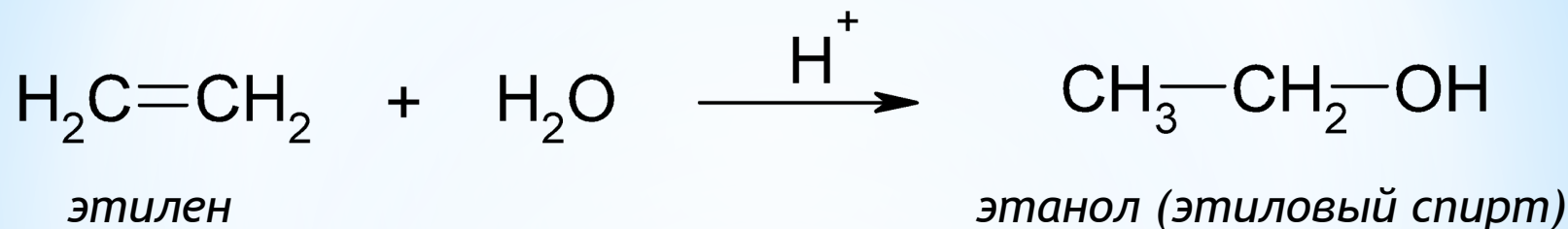
*кетон*

алкогольдегидрогеназа

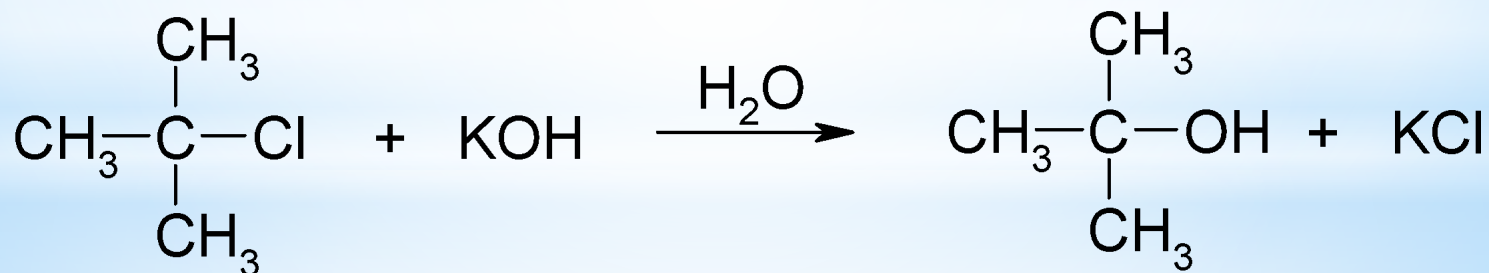


## \*6. Получение спиртов

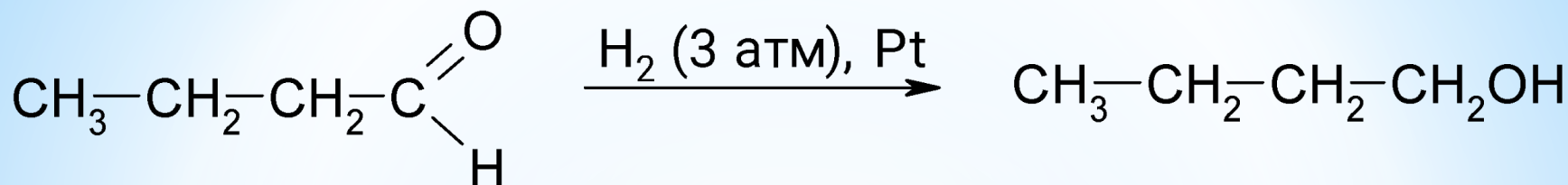
### \*6.1. Гидратация алкенов



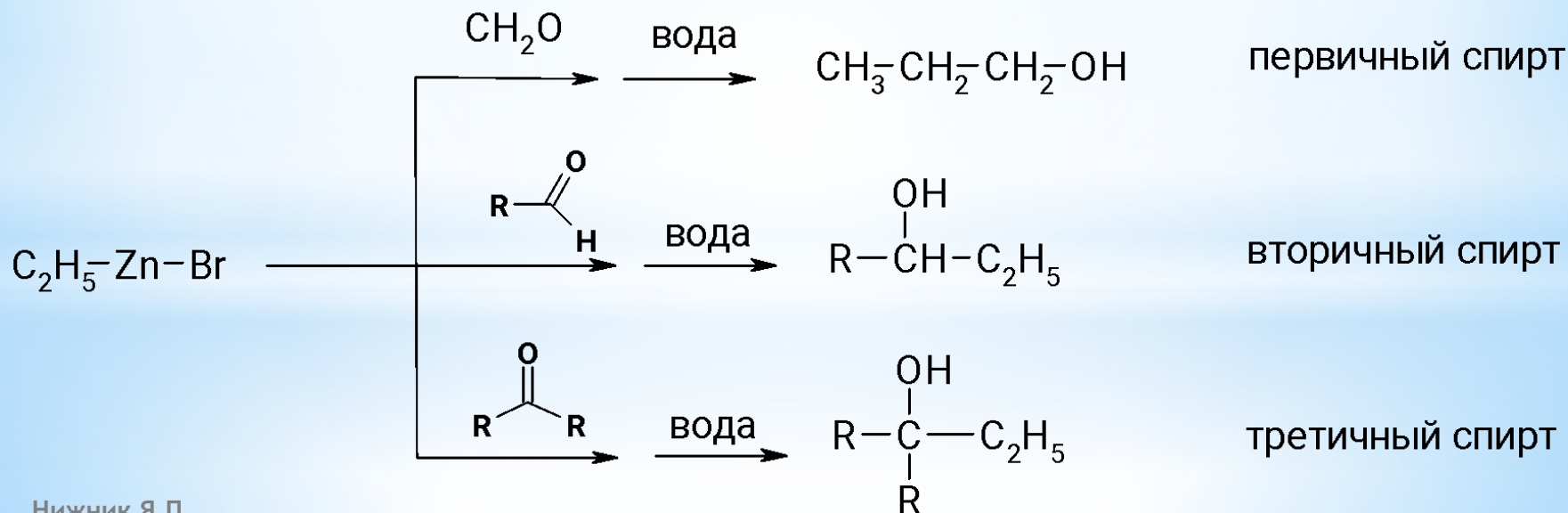
### \*6.2. Гидролиз алкилгалогенидов



### \*6.3. Восстановление альдегидов и кетонов



### \*6.4. Взаимодействие металлоорганических соединений с карбонильными соединениями



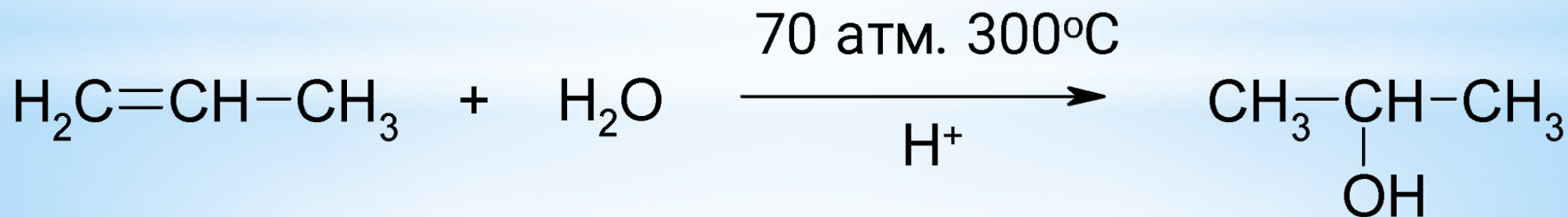
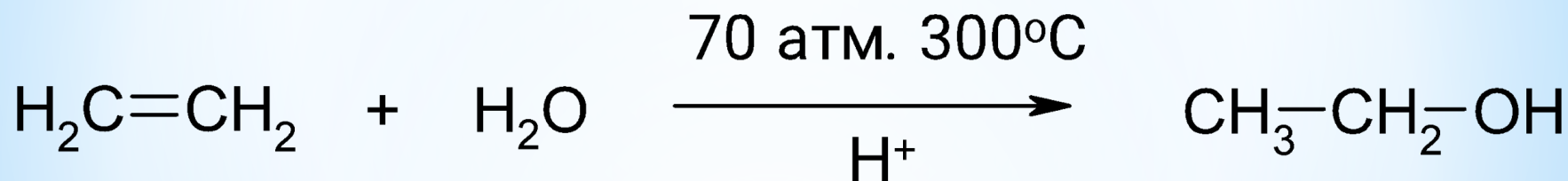
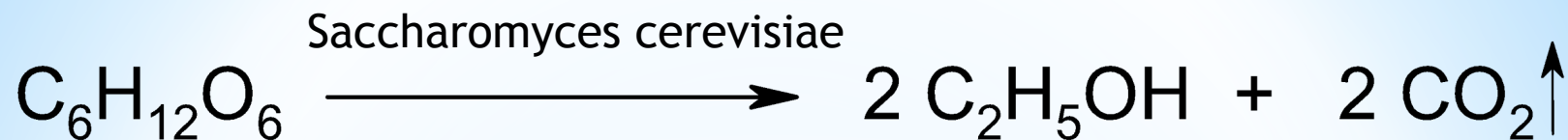


## \* 6.5. Промышленное получение спиртов

- \* До 1925 года метанол получали пиролизом древесины. В настоящее время его получают присоединением водорода к угарному газу (Баденская фабрика; Патар). Для проведения процесса требуются высокие температуры (около 450°C), давление (200 атм) и катализатор (ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):



- \* Метанол является очень важным промышленным продуктом: он используется в производстве формальдегида, сложных эфиров, напр. диметилтерефталата, и др. продуктов и как растворитель.
- \* Продукт окисления метанола - формальдегид - используется в производстве фенолоформальдегидных смол, карбамидных смол, изопрена и др. важных продуктов



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



*Clostridium acetobutylicum*

<http://www.napier.ac.uk/randkt/rktcentres/bfrc/Pages/ABEhistory.aspx>

Нижник Я.П.

<http://norgchem.professorjournal.ru>

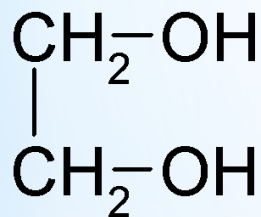


Хаим Вейцман (слева, в арабской традиционной одежде) и эмир Фейсал I

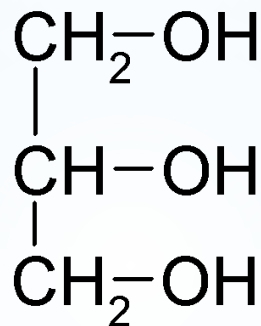
[http://ru.wikipedia.org/wiki/Вейцман\\_Хаим](http://ru.wikipedia.org/wiki/Вейцман_Хаим)

# \*МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

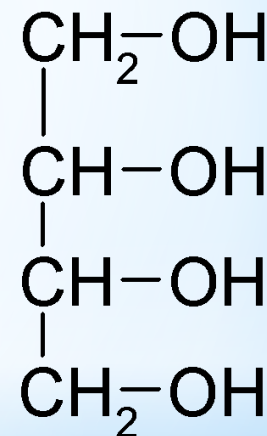
## \*1. Изомерия и номенклатура



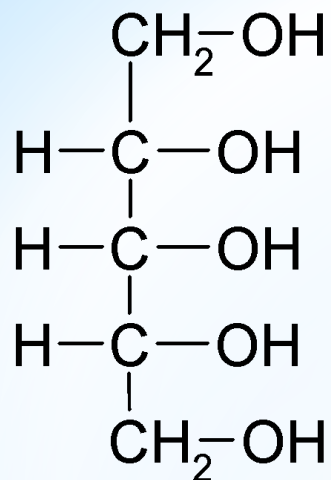
*этиленгликоль*



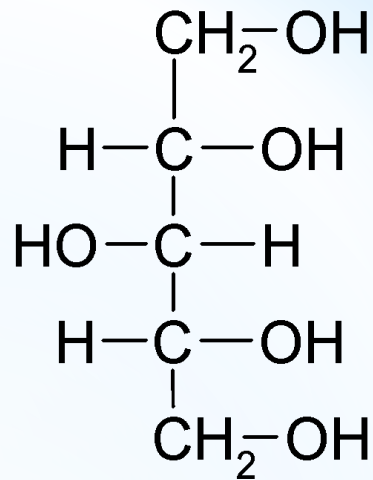
*глицерин*



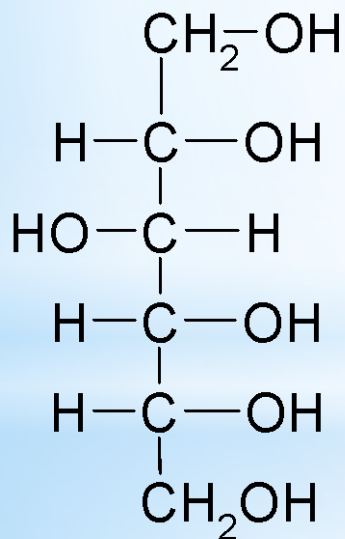
*эритрит*



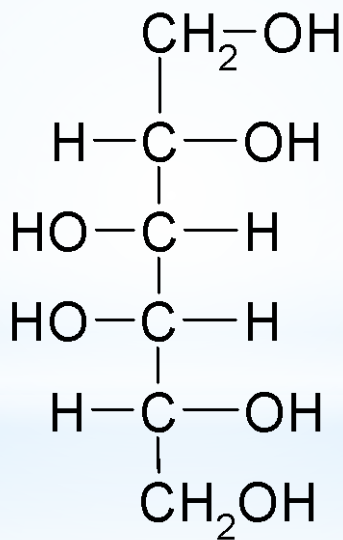
*рибит*



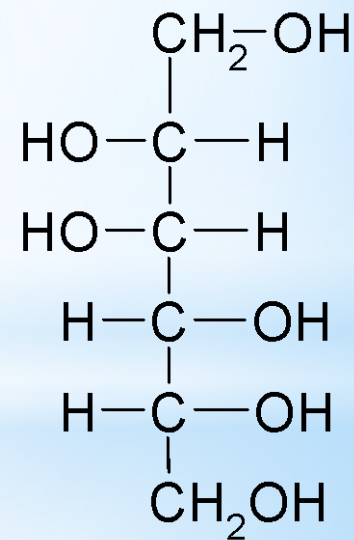
*ксилит*



*D-сорбит (D-глюцит)*



*дульцит*



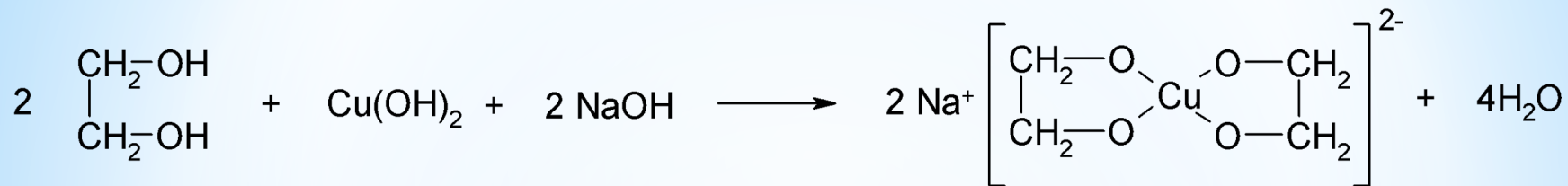
*D-маннит*

## \*2. Физические и биологические свойства

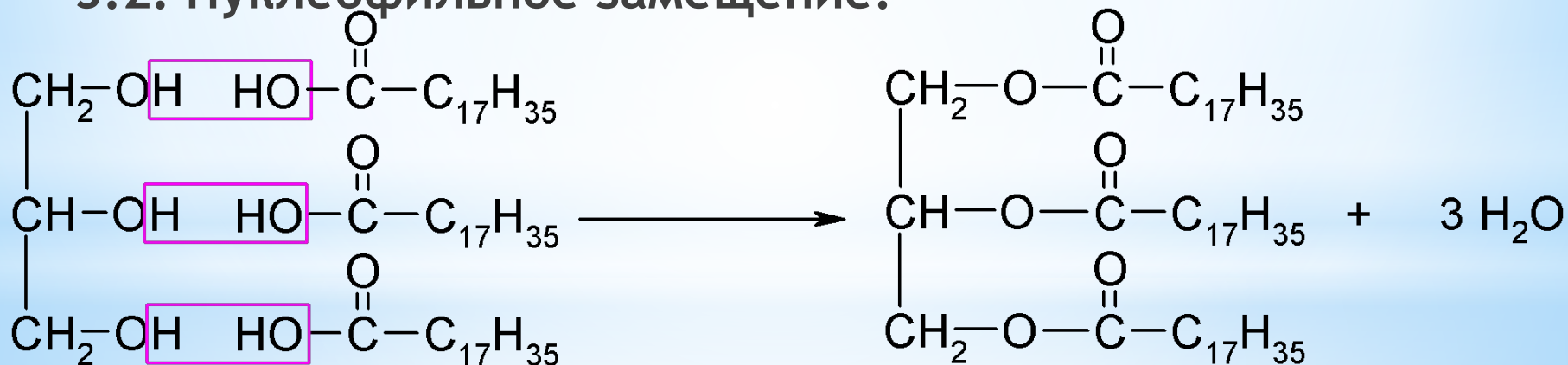
- \*Этиленгликоль и пропиленгликоль являются высококипящими жидкостями, глицерин представляет собой очень вязкую жидкость. Многоатомные спирты с количеством гидроксигрупп больше трёх являются твёрдыми телами.
- \*Многоатомные спирты прекрасно растворяются в воде. Это обусловлено наличием нескольких полярных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

## \*3. Химические свойства

### \*3.1. Кислотные свойства.

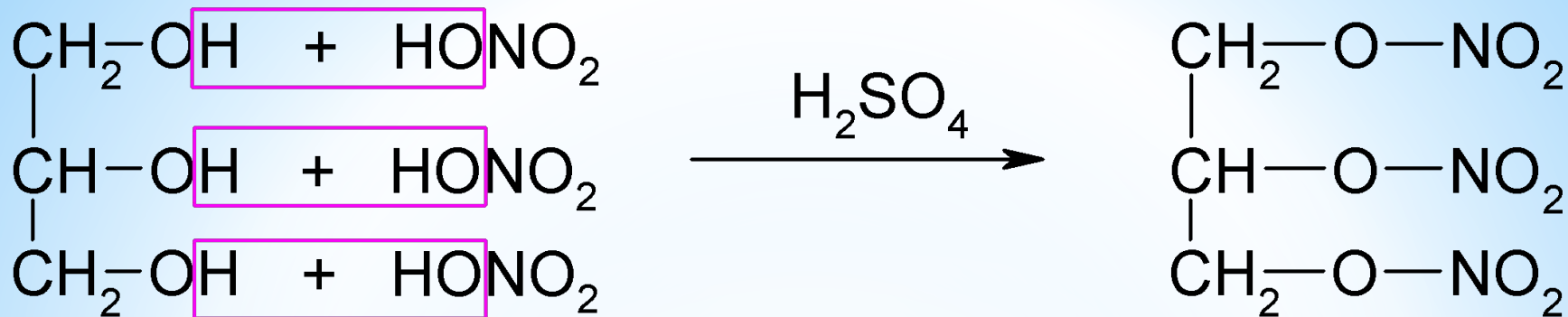


### \*3.2. Нуклеофильное замещение.



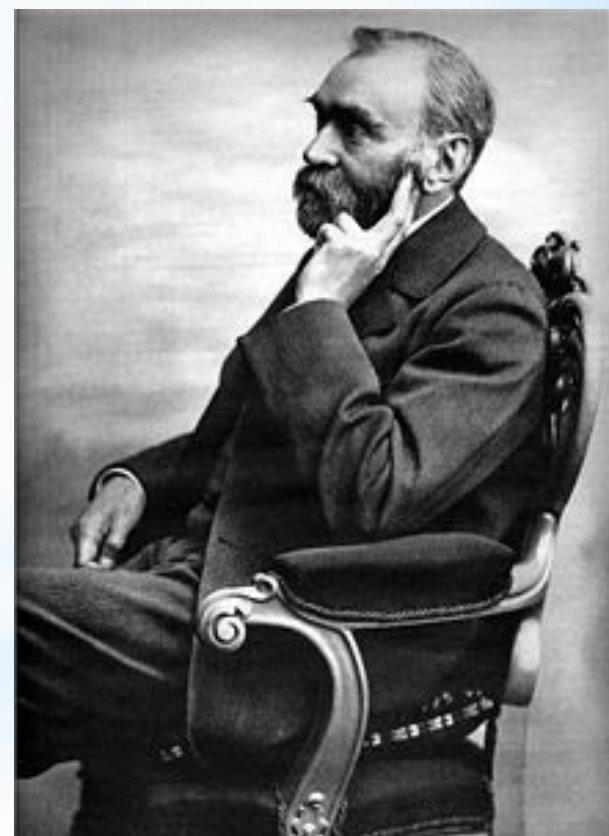
*глицерин      стеариновая кислота*

*тристеароилглицерин  
(тристеарин)*

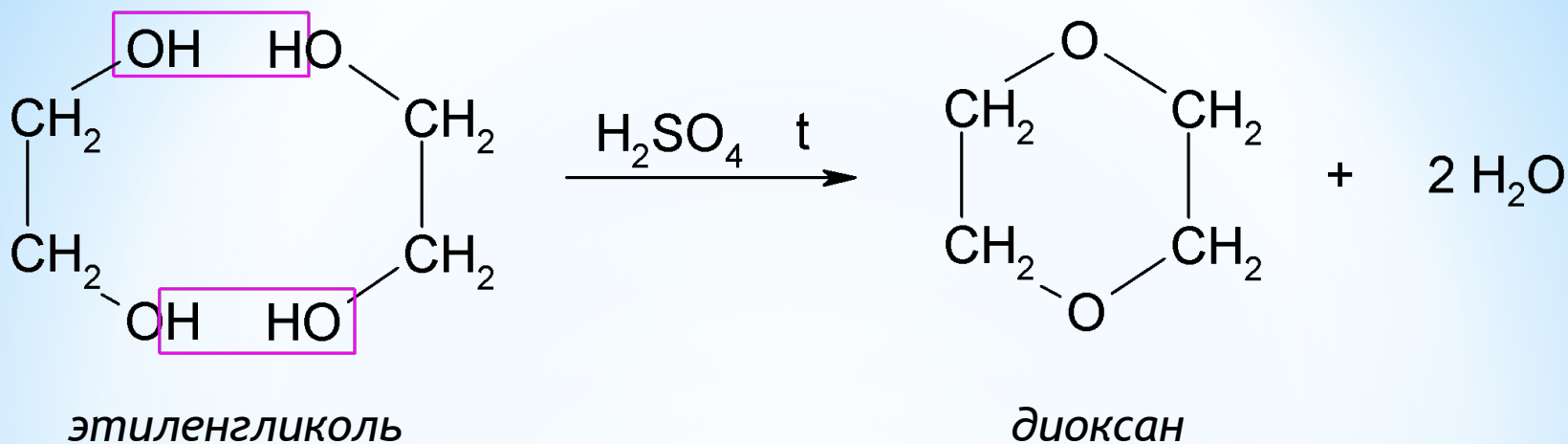


Нитроглицерин используется во взрывчатых веществах - динамитах и бездымных порохам - баллиститам. Динамит и баллистит были изобретены А. Нобелем в 1867 и 1888 годах.

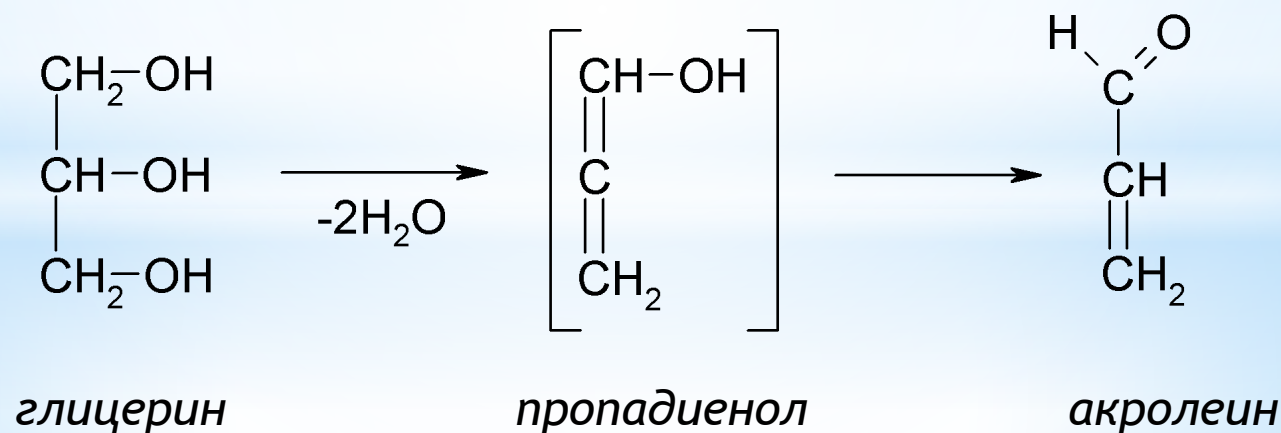
В медицине нитроглицерин используется как сосудорасширяющее средство, используется при приступах стенокардии.



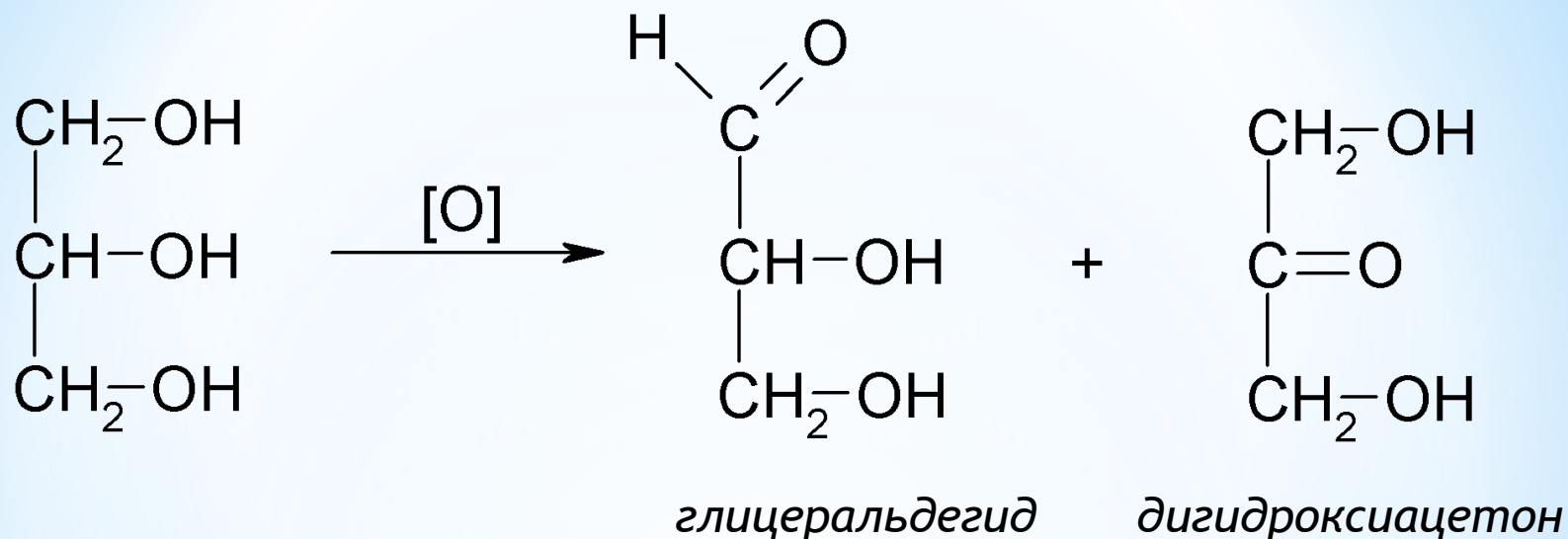




### 3.3. Реакции элиминирования - внутримолекулярная дегидратация.

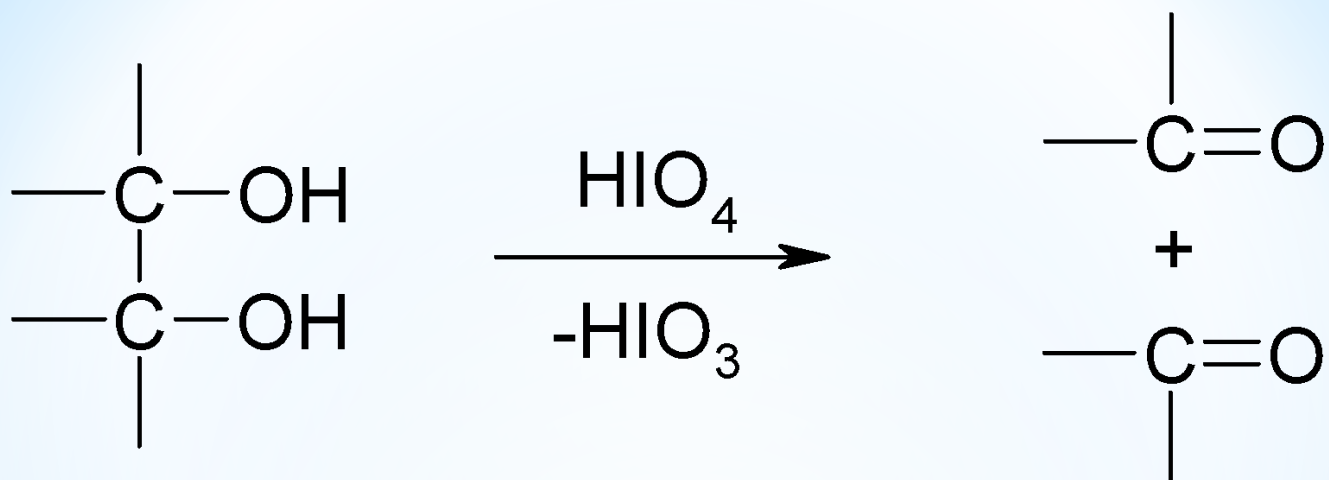


## \*3.4. Окисление



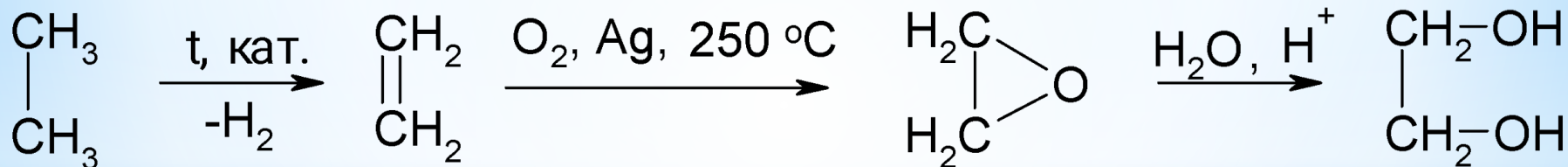
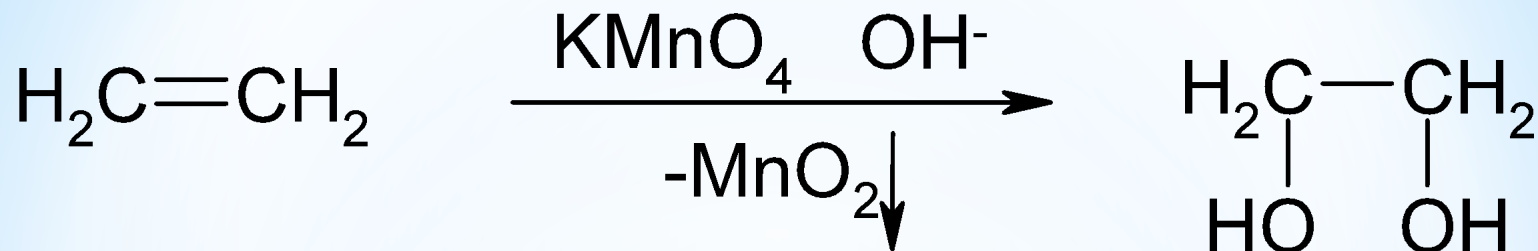
При действии мягких окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_2/\text{Pt}$ ,  $\text{Br}_2/\text{сода}$ ) окисляется только одна спиртовая группа - первичная или вторичная.

Более сильные окислители ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) окисляют многоатомные спирты до карбоновых кислот, кетонов и углекислого газа и воды.



периодатное окисление -  
 окисление йодной кислотой

## \*4. Получение



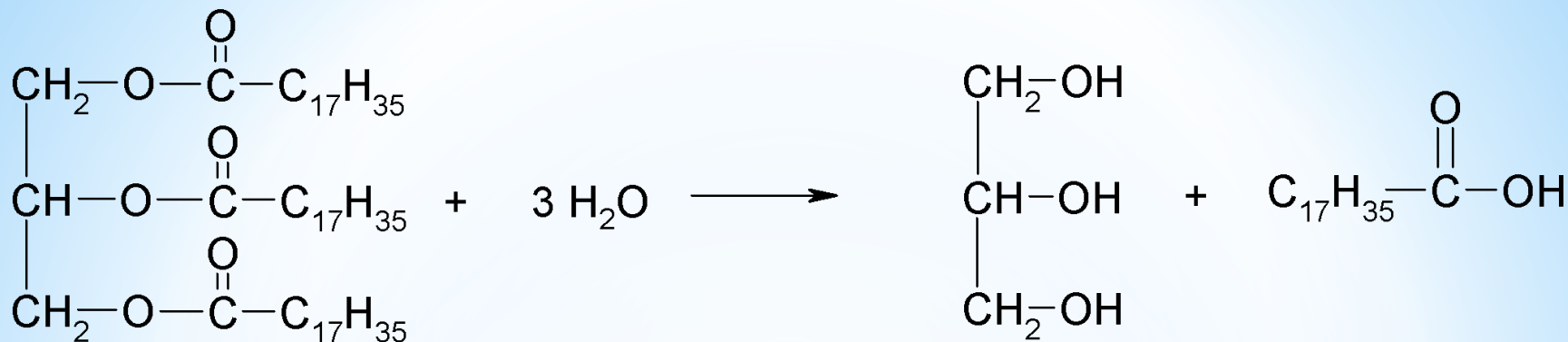
этан

этилен

этиленоксид

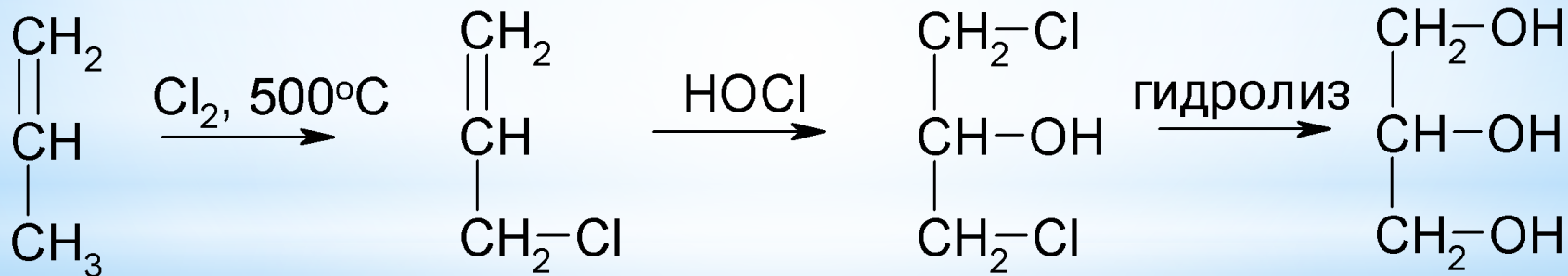
этиленгликоль

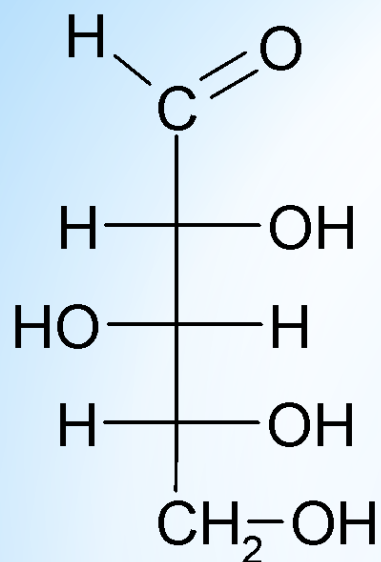
Этиленгликоль - бесцветная вязкая жидкость,  $t_{\text{кип}} 197,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Применяется как компонент антифризов и в производстве полимеров, взрывчатых и душистых веществ.



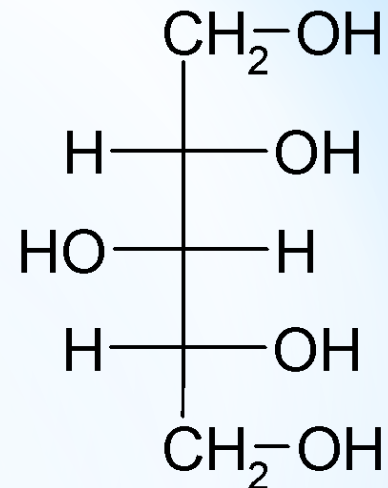
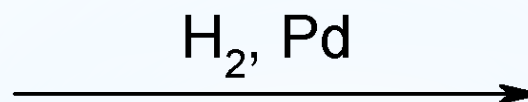
*жир (тристеариолглицерин)*

*глицерин      стеариновая кислота*





*ксилоза*



*ксилит*

Многоатомные спирты часто встречаются в природе.

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

Маннит - в так называемой манне - застывшем соке ясеня

Дульцит - содержится в мадагаскарской манне.

**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**