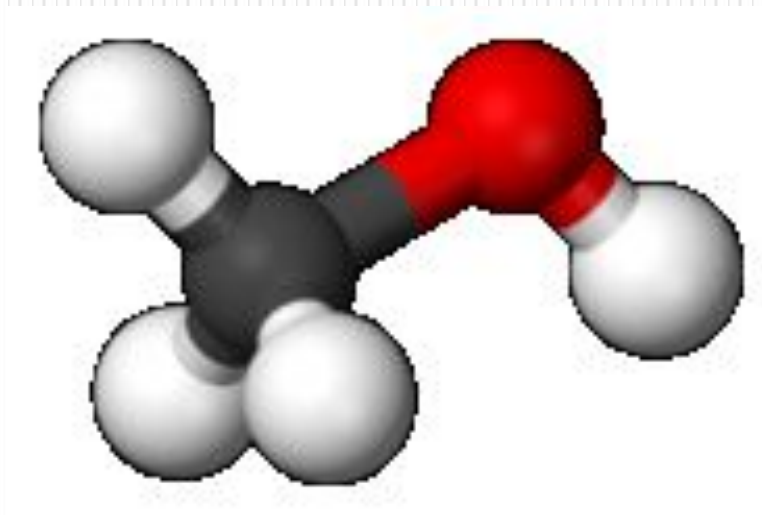


Кислородсодержащие соединения



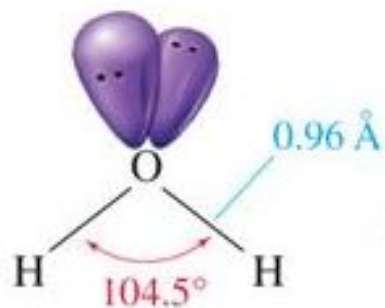
ТЕМА 1:
СПИРТЫ

Спиртами (или алканолами) называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп (групп —OH), соединенных с углеводородным радикалом.

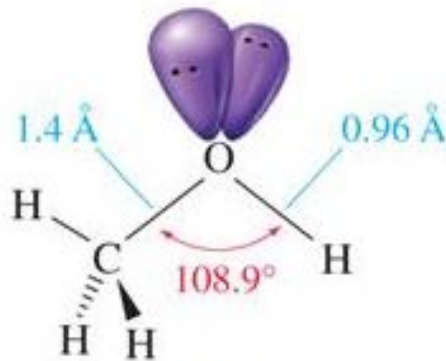
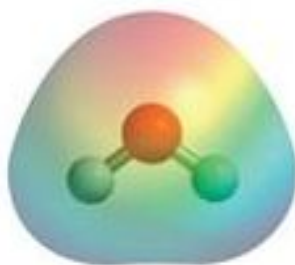
Общая молекулярная формула спиртов:

- Насыщенные одноатомные спирты — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$
- Ненасыщенные одноатомные спирты (одна двойная связь) — $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$
- Многоатомные насыщенные спирты — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OH})_k$, где k — целое число более 2.

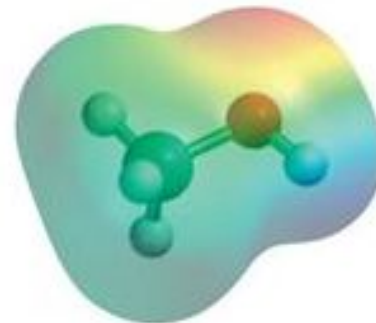
● **Строение спиртов: sp^3 -гибридизация атома кислорода**



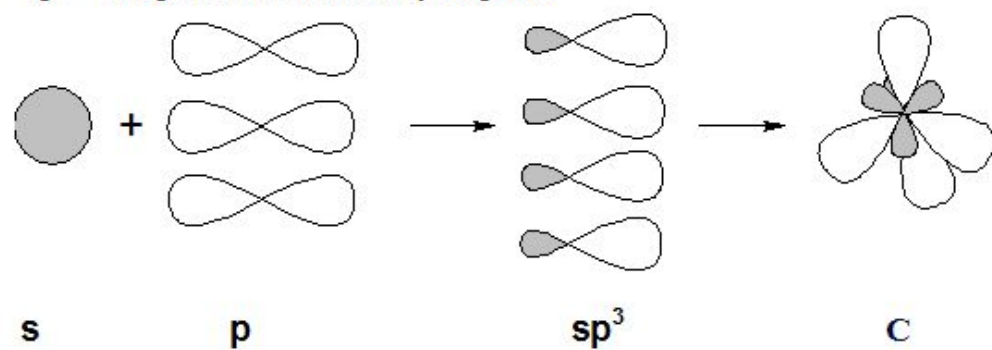
вода



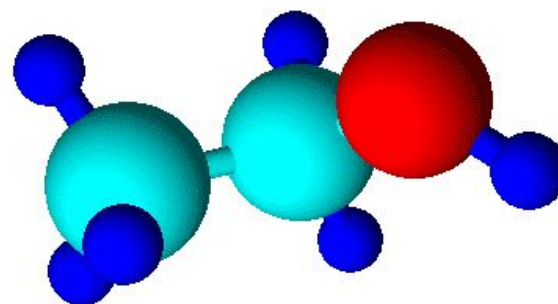
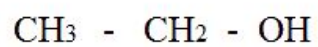
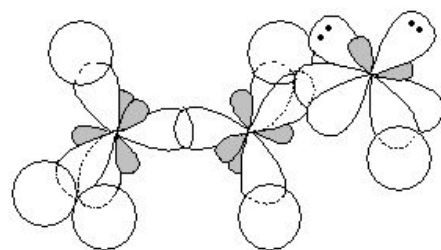
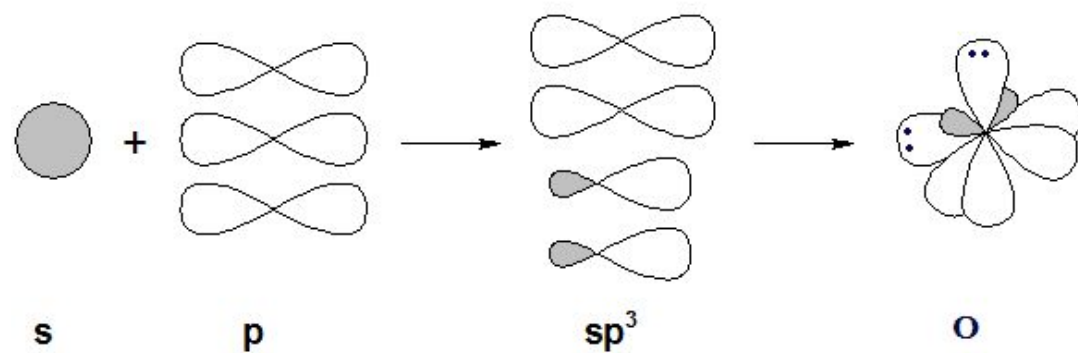
метанол



sp^3 - гибридизация атома углерода



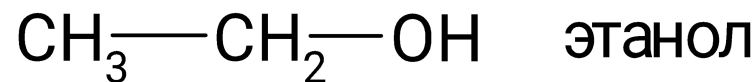
sp^3 - гибридизация атома кислорода



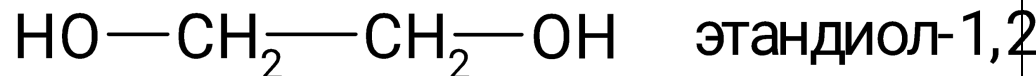
● Классификация спиртов:

1. по числу гидроксильных групп

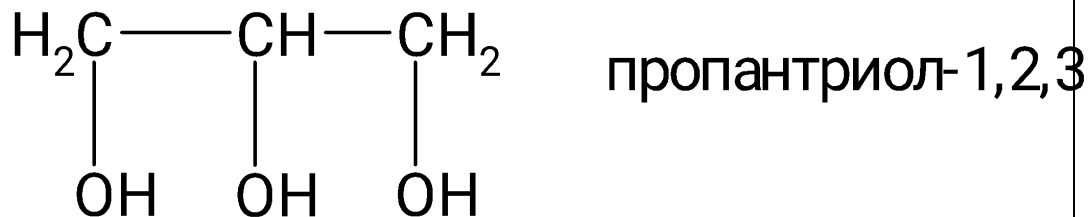
- одноатомные (алкоголи)



- двухатомные (гликоли)



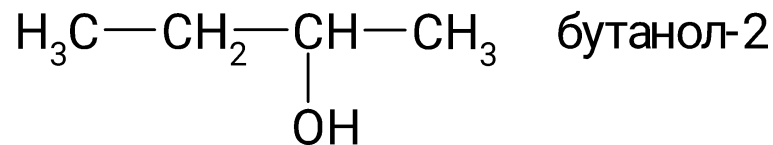
- трехатомные (глицерины)



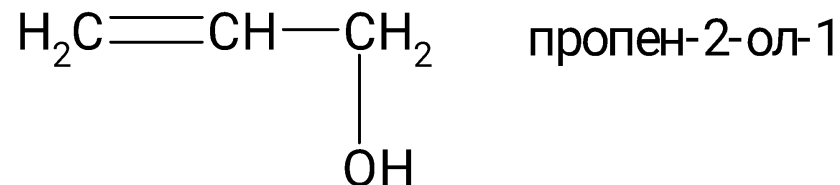
Классификация спиртов:

2. по характеру углеводородного радикала

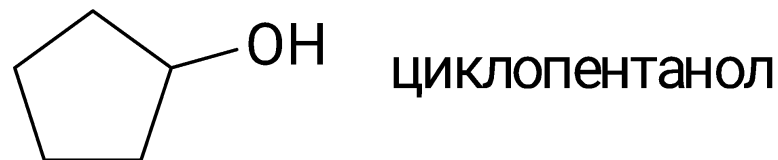
- предельные



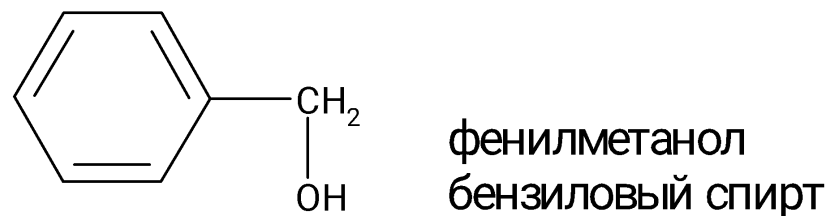
- непредельные



- циклические



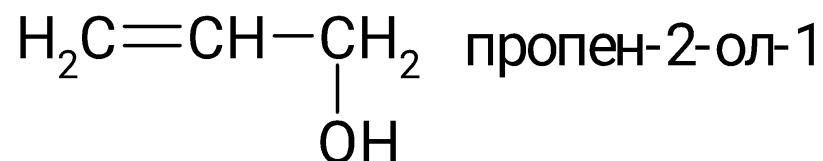
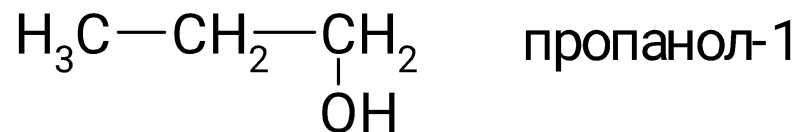
- ароматические



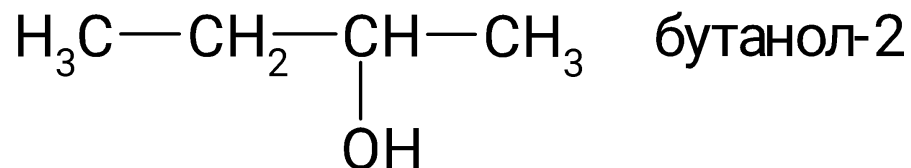
Классификация спиртов:

3. по типу атома углерода

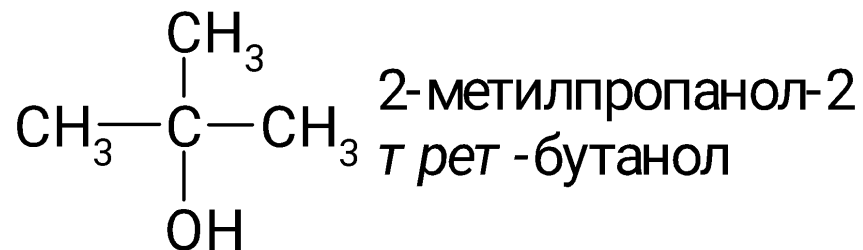
- первичные



- вторичные



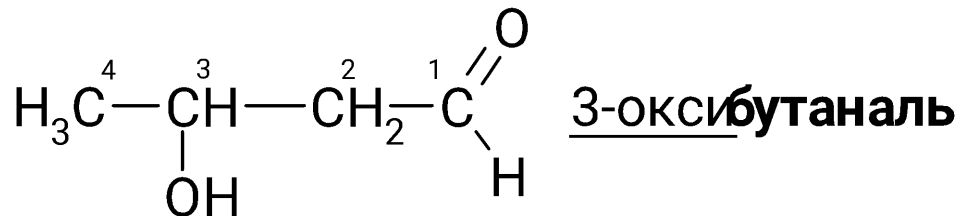
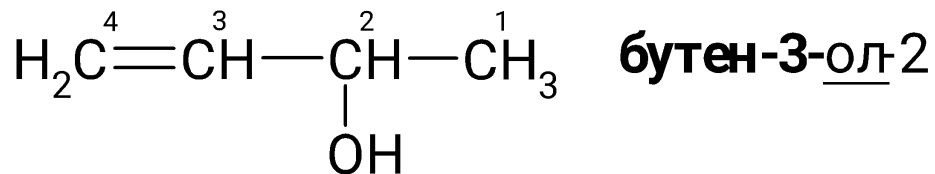
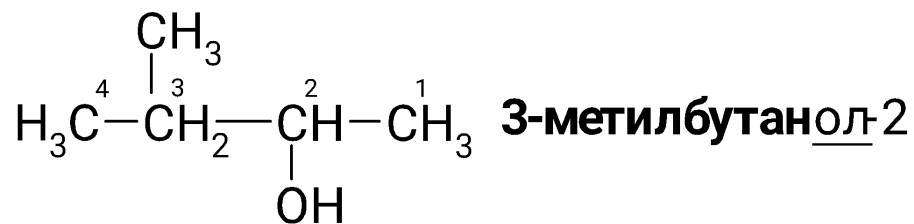
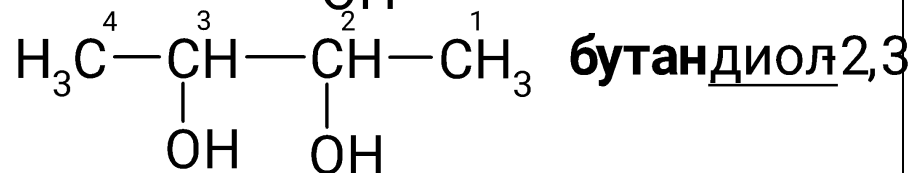
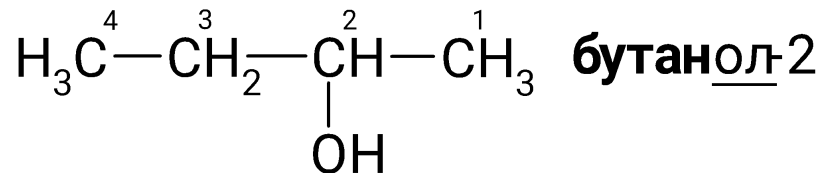
- третичные

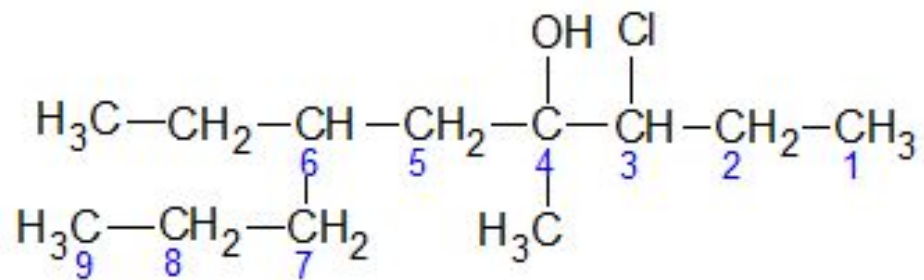


Номенклатура спиртов

1. Номенклатура IUPAC

- При образовании названий спирта к названию соответствующего углеводорода добавляют суффикс **–ол**, цифрами после суффикса указывают положение гидроксильной группы, а префиксами *ди-*, *три-* и т.д. их число.
- В нумерации атомов углерода в главной цепи положение гидроксильной группы приоритетно перед положением кратной связи, галогенов и углеводородных радикалов.
- При наличии старшего заместителя, нумерацию начинают от него, а OH-группу обозначают приставкой **окси** (*гидрокси*)

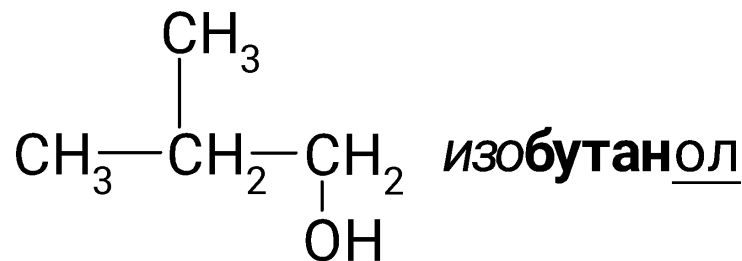
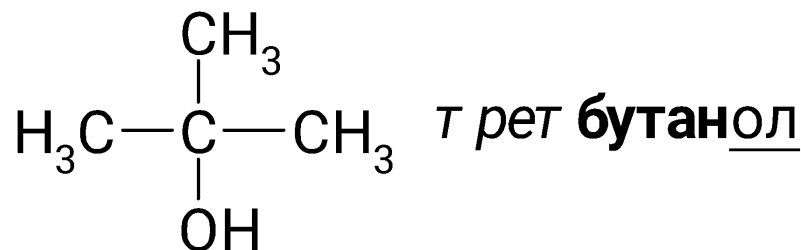
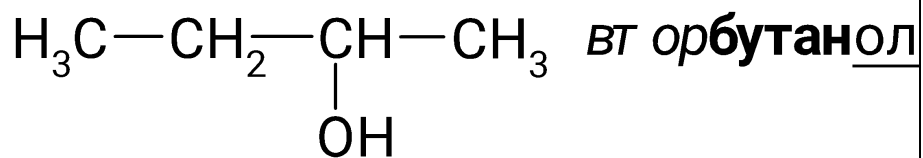
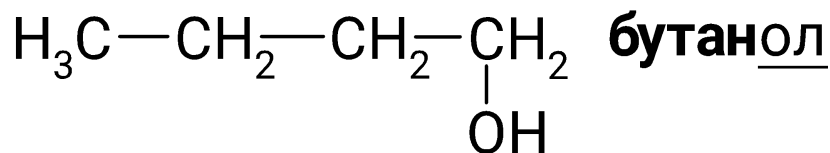
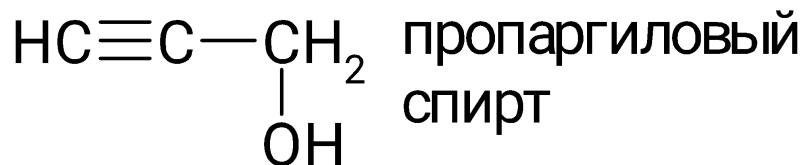
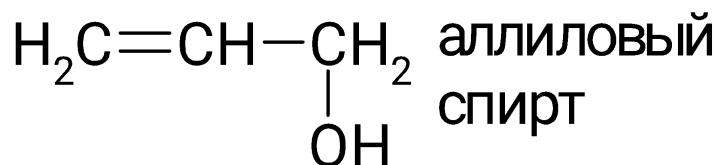
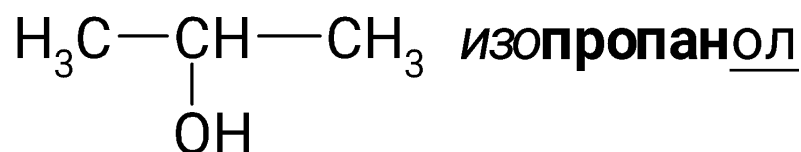
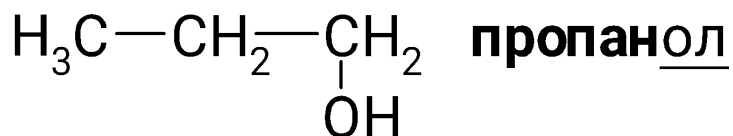




- 4-метил-6-этил-3-хлорнонанол-4

Номенклатура спиртов

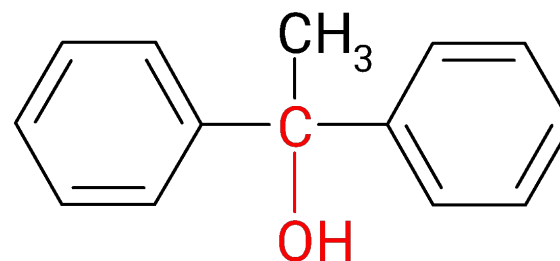
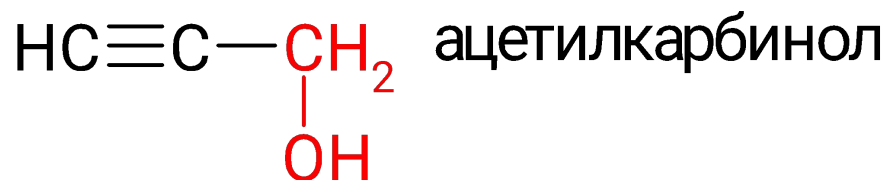
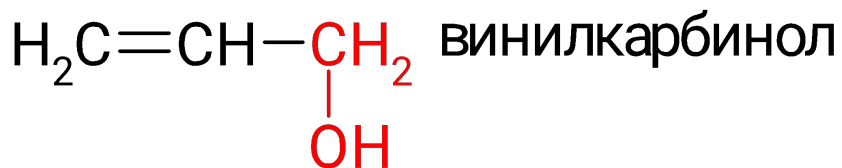
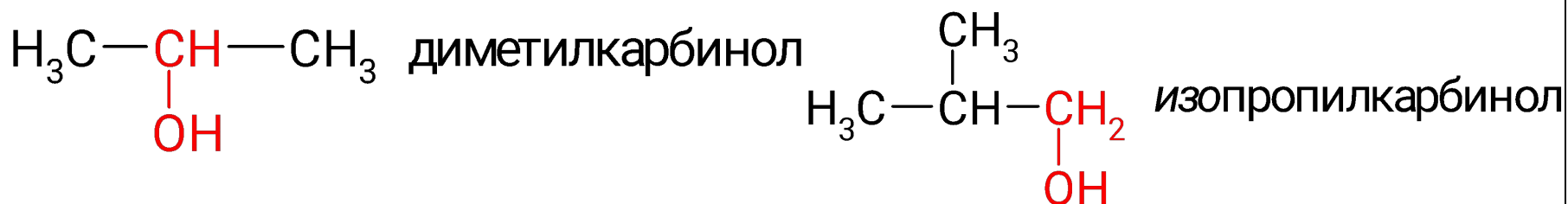
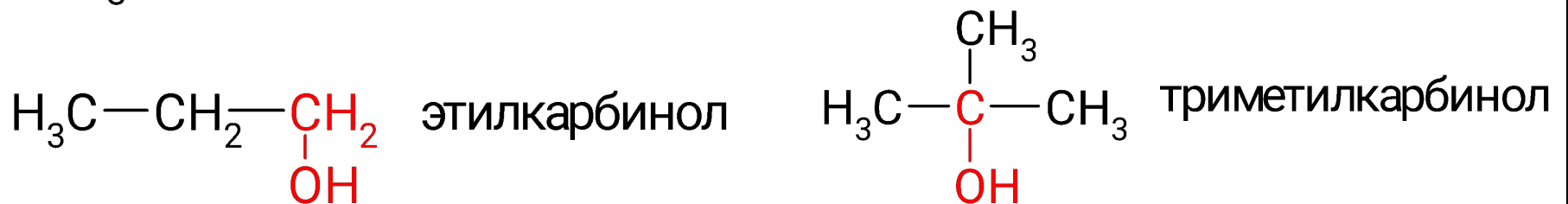
2. По углеводородному радикалу



Номенклатура спиртов

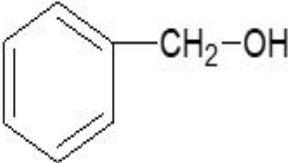
3. По рациональной номенклатуре

$\text{CH}_3\text{—OH}$ **карбинол**



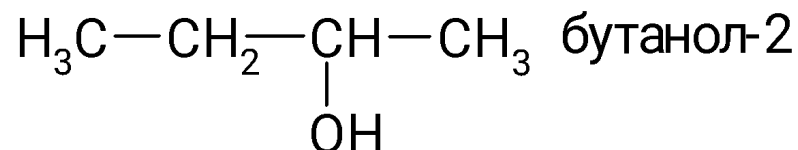
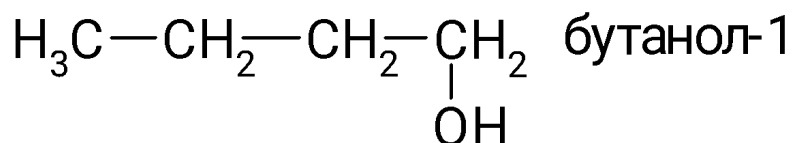
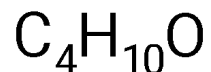
метилдифенилкарбинол

Структурная формула	Название		
	Тривиальное	Рациональное	ИЮПАК
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Метиловый спирт (древесный)	Карбинол	Метанол
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этиловый спирт (винный)	<u>Метилкарбинол</u>	Этанол
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	<u>Пропиловый</u> спирт	<u>Этилкарбинол</u>	1-Пропанол
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Изопропиловый спирт	<u>Диметилкарбинол</u>	2-Пропанол
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Бутиловый спирт	<u>Пропилкарбинол</u>	1-Бутанол
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутиловый спирт	<u>Изопропилкарбинол</u>	2-Метил- пропанол-1
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Втор-бутиловый спирт	<u>Метилэтилкарбинол</u>	2-Бутанол

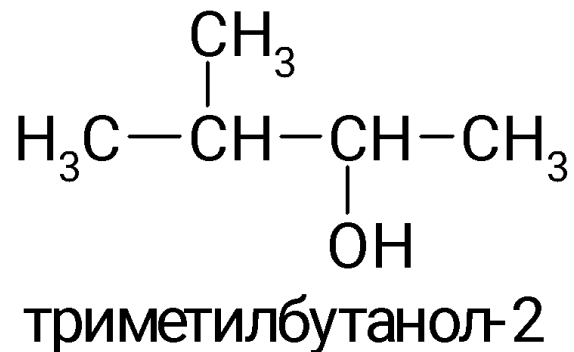
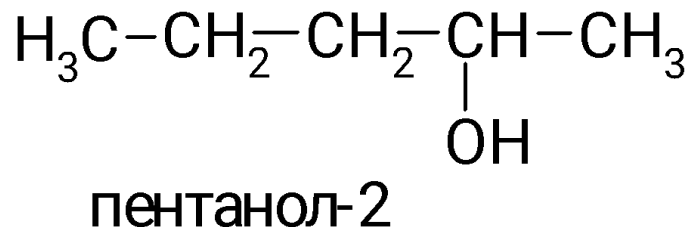
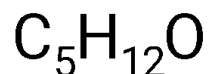
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Трет-бутиловый спирт	<u>Триметилкарбинол</u>	2-Метилпропанол-2
$ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} $	Амиловый	<u>Бутилкарбинол</u>	1-Пентанол
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Втор-амиловый спирт	<u>Метилпропилкарбинол</u>	2-Пентанол
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} $	Изоамиловый спирт	<u>Изо-бутилкарбинол</u>	3-Метилбутанол-1
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<u>Неопентиловый спирт</u>	<u>Трет-бутилкарбинол</u>	2,2-Диметилпропанол-1
	<u>Бензиловый спирт</u>	<u>Бензилкарбинол</u>	<u>Фенилметанол</u>

Изомерия спиртов

- изомерия положения гидроксильной группы

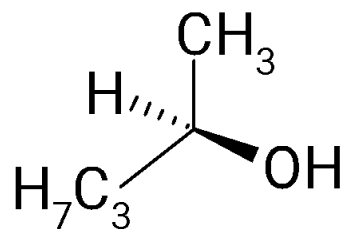
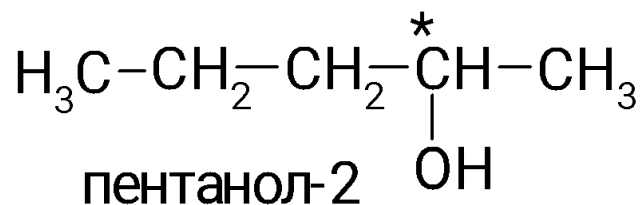


- изомерия углеродного скелета

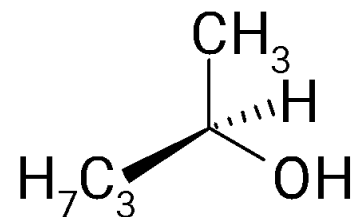


Изомерия спиртов

- оптическая изомерия

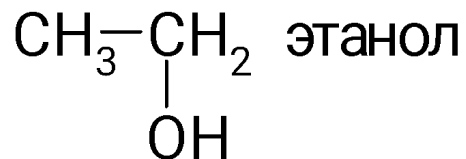
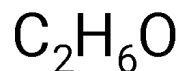


(R)пентанол-2



(S)пентанол-2

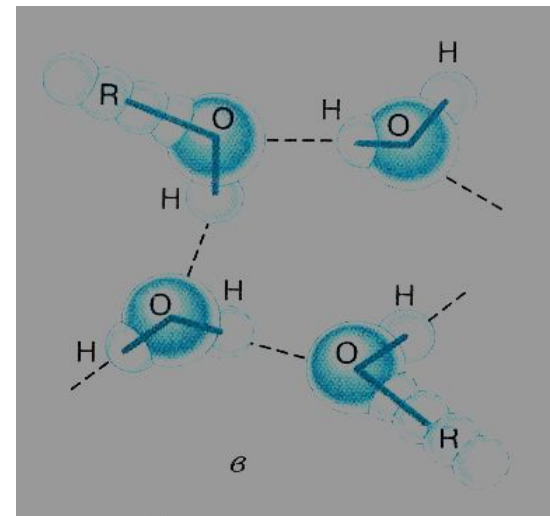
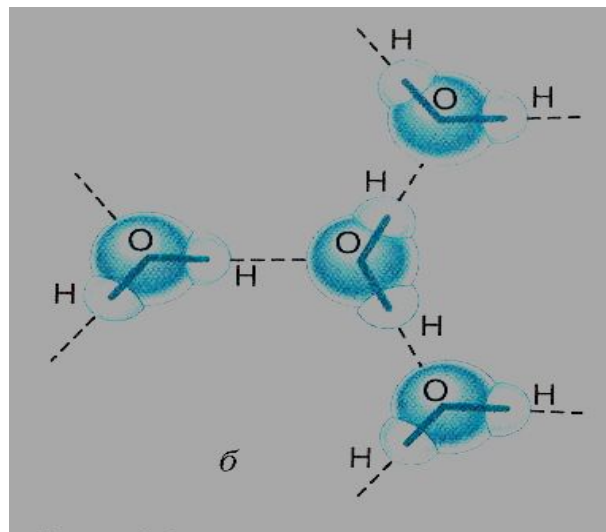
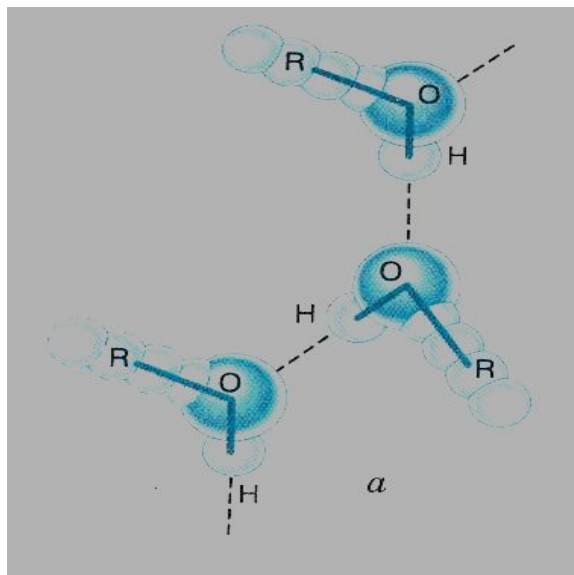
- межклассовая изомерия



Физические свойства спиртов

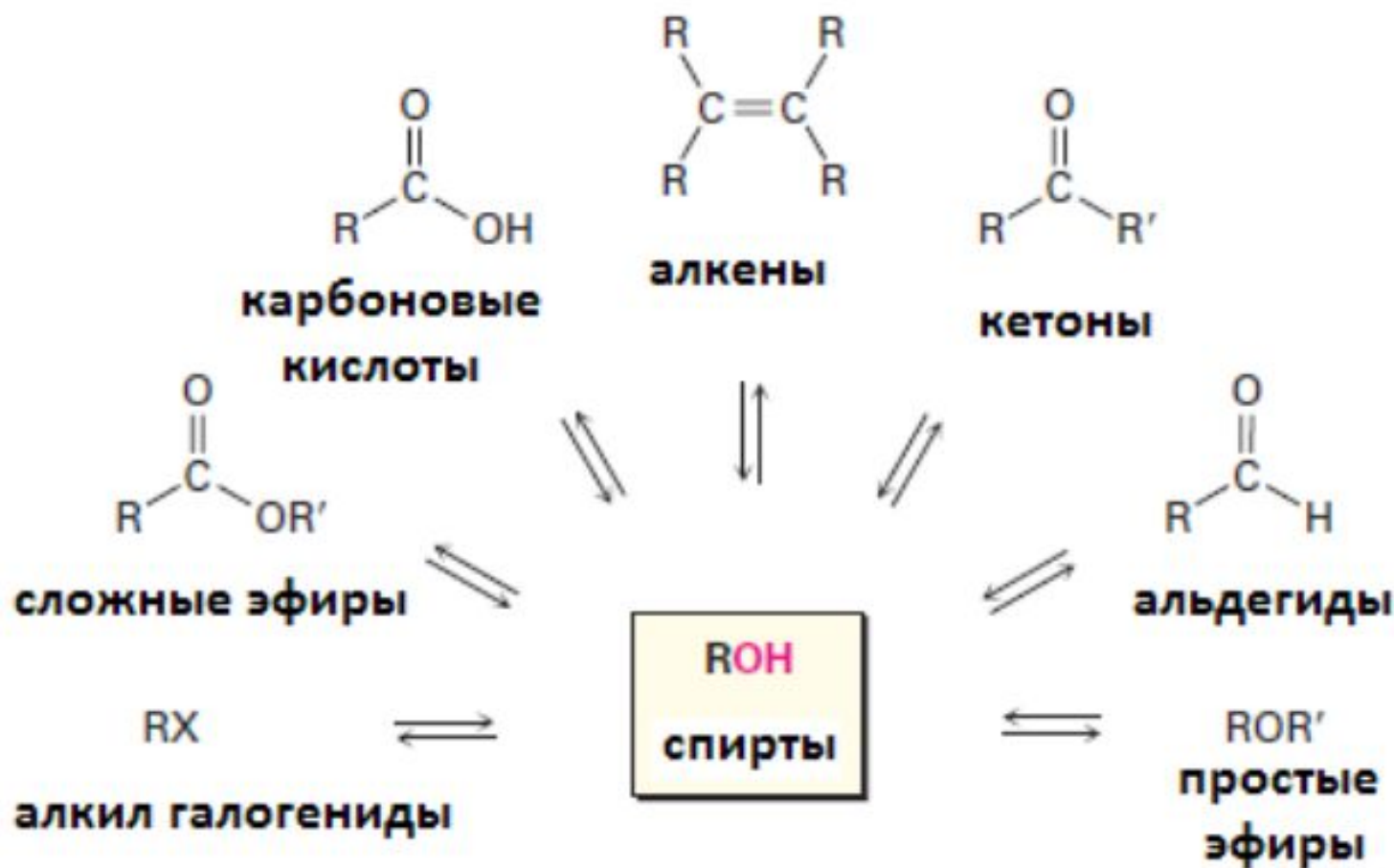
Необычайно высокие (для своей мол. массы) температуры кипения, простейшие спирты жидкости, легко смешиваются с водой в любых соотношениях (за счет способности к образованию водородных связей).

Высшие спирты – твердые вещества.



Образование водородных связей между молекулами:

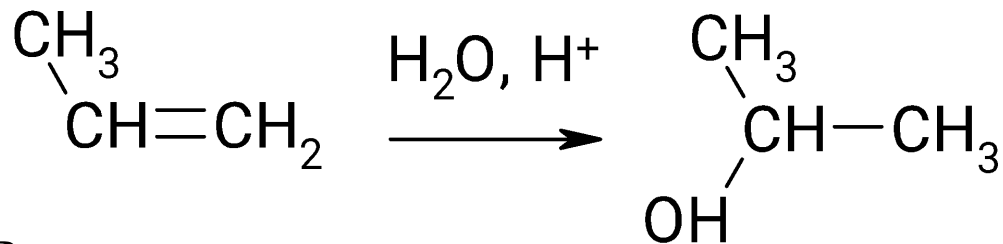
а- спирта; *б*- воды; *в*- воды и спирта



- Д/з. Привести уравнения реакций, позволяющих осуществить данные превращения

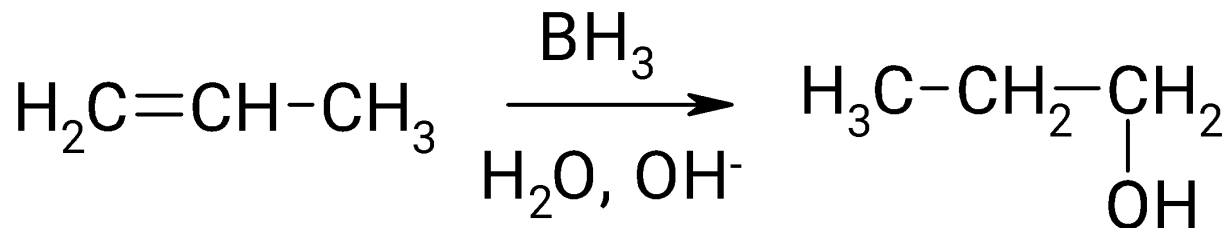
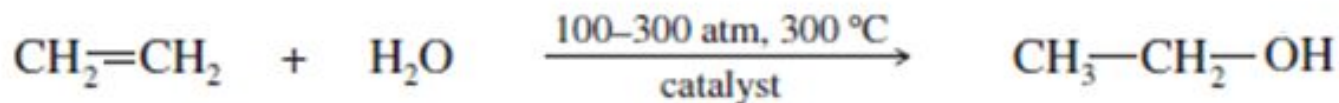
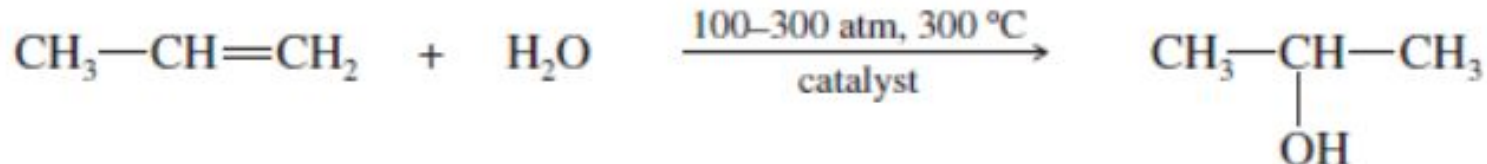
Получение спиртов

1. Гидратация алкенов



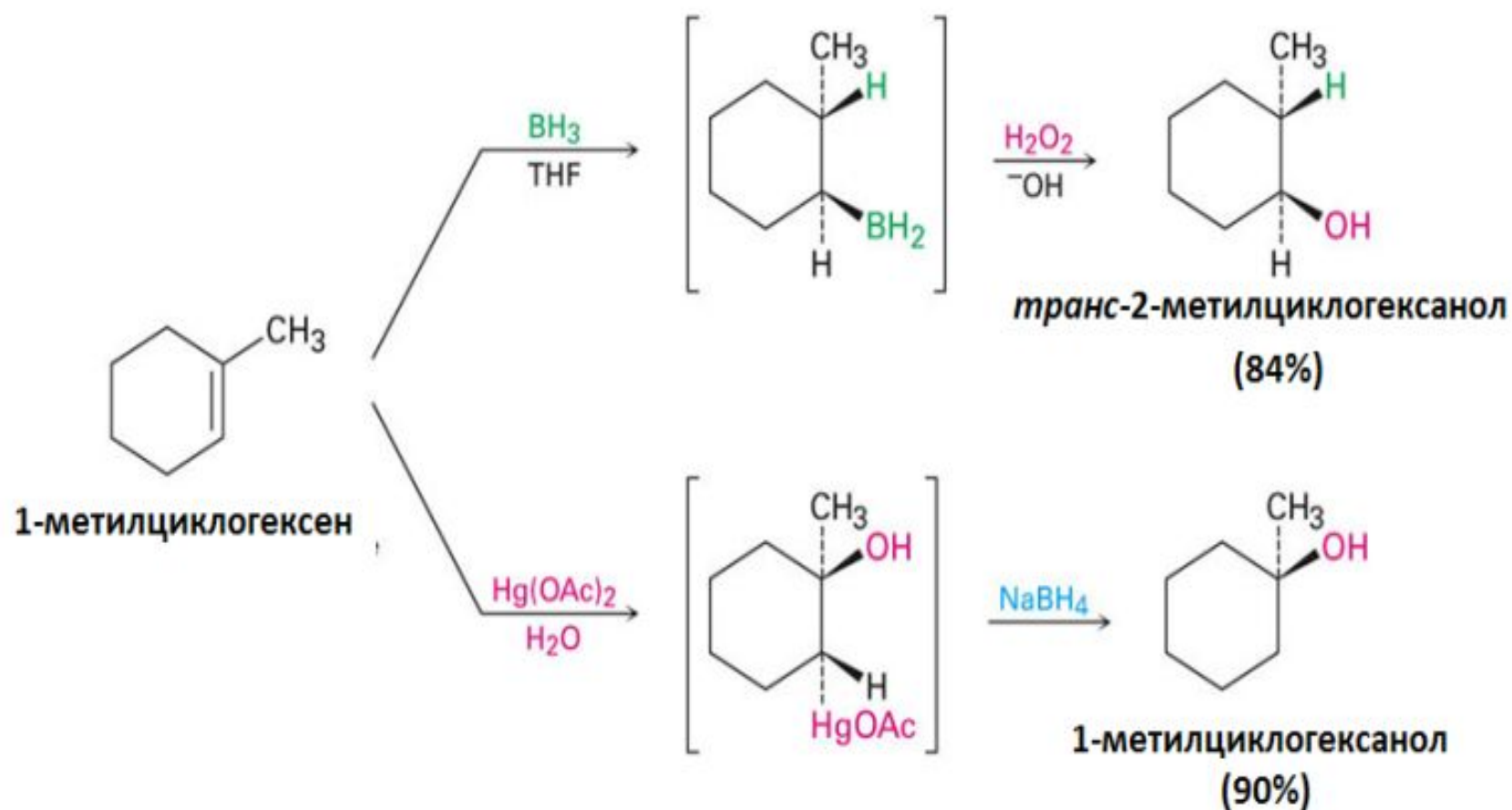
Гидроборирование алкенов

кисотно-катализируемая гидратация алкенов → промышленный способ получения этанола/изопропанола, в лаборатории не используется (побочные продукты из-за изомеризации карбокатионов)

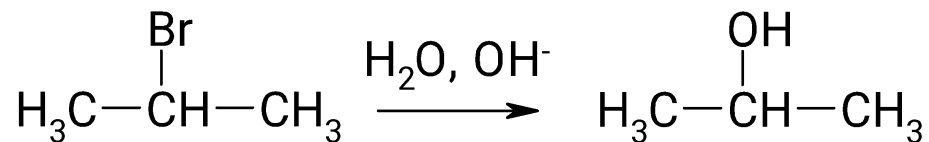
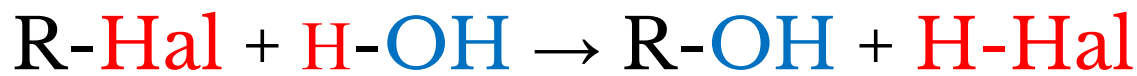


Гидроборирование с последующим окислением → син-присоединение, против правила Марковникова

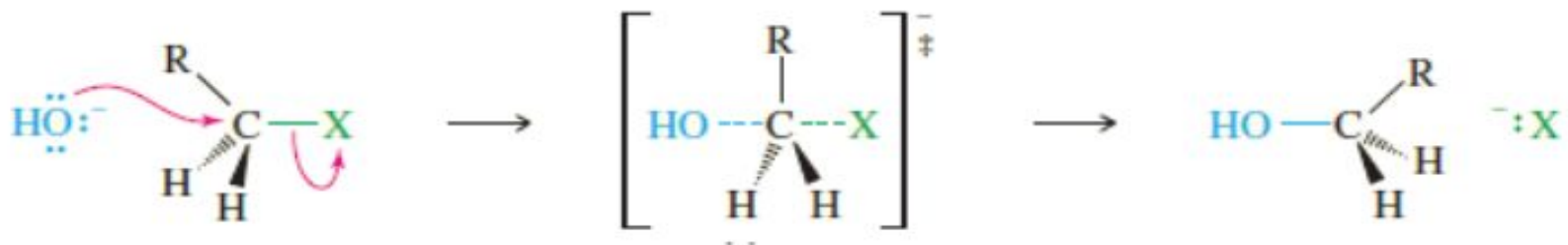
Оксимеркурирование-демеркурирование алкенов → по правилу Марковникова



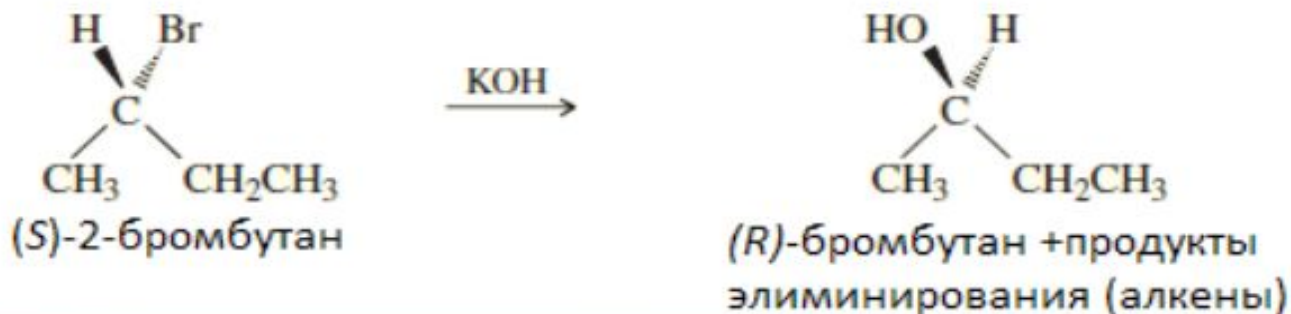
2. Гидролиз галогенпроизводных



Обычно протекает по S_N2 механизму, конкурирующий процесс – E2 элиминирование



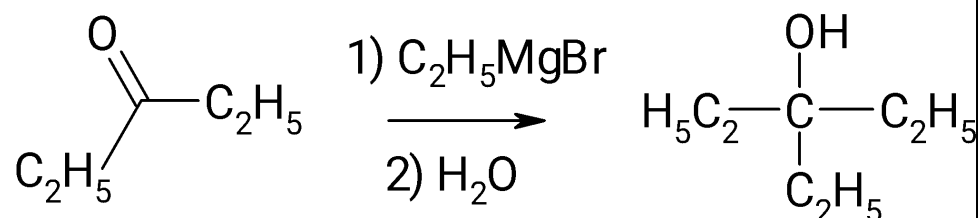
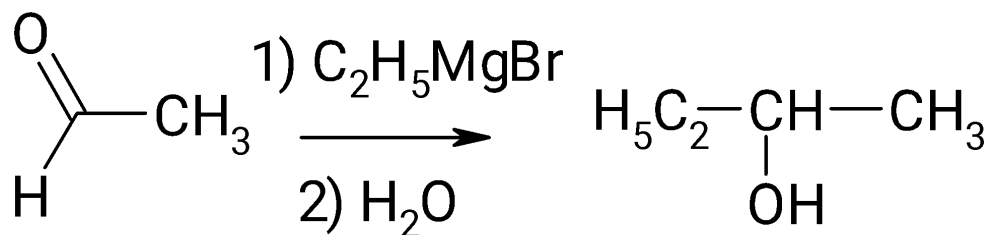
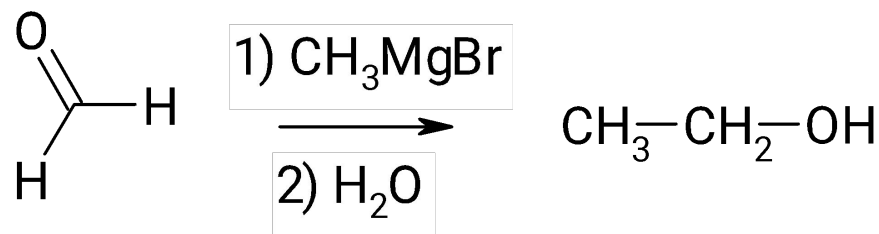
Реакция протекает с обращением стереоконфигурации



3. Синтез с помощью металлоорганических соединений

При взаимодействии RMgX

- с формальдегидом $\rightarrow$ первичные спирты
- с альдегидами $\rightarrow$ вторичные спирты
- с кетонами $\rightarrow$ третичные спирты

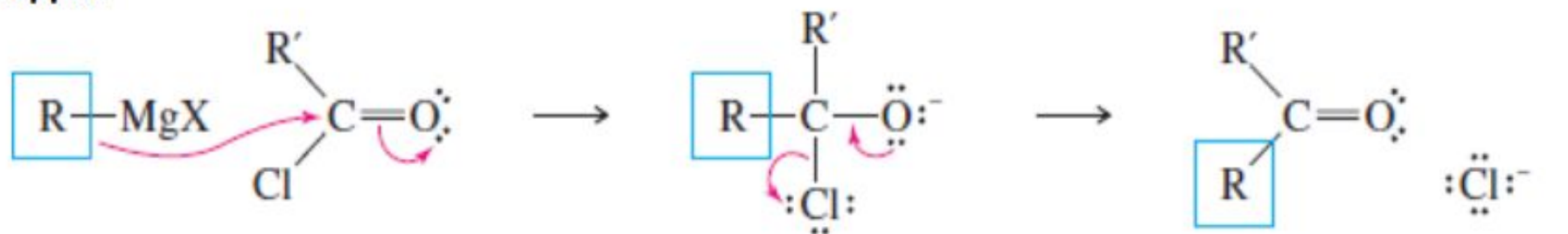


с ацилхлоридами или сложными эфирами $\rightarrow$ третичные спирты с двумя одинаковыми углеводородными заместителями

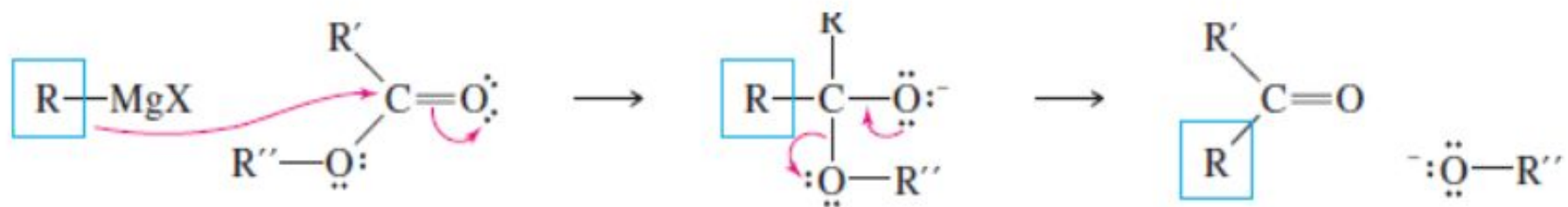


Механизм

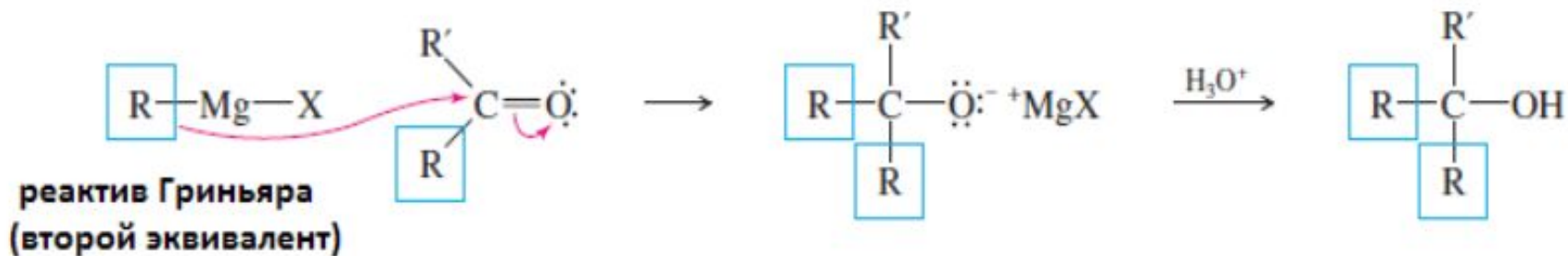
1 стадия



или



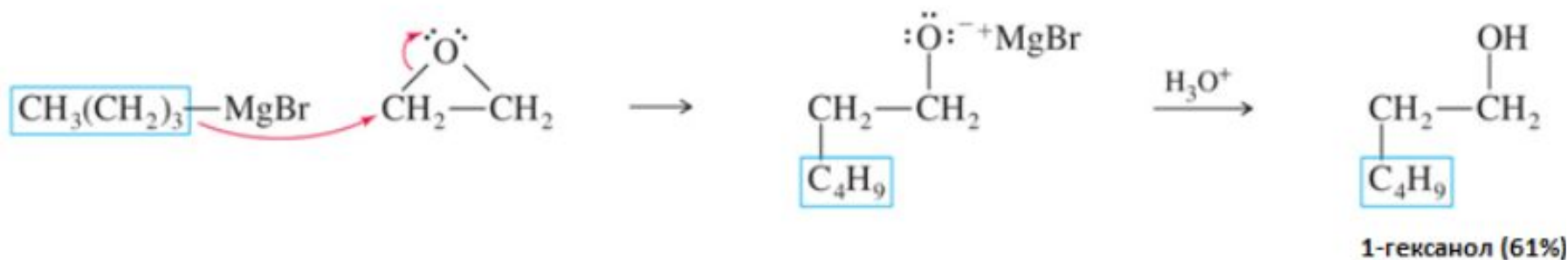
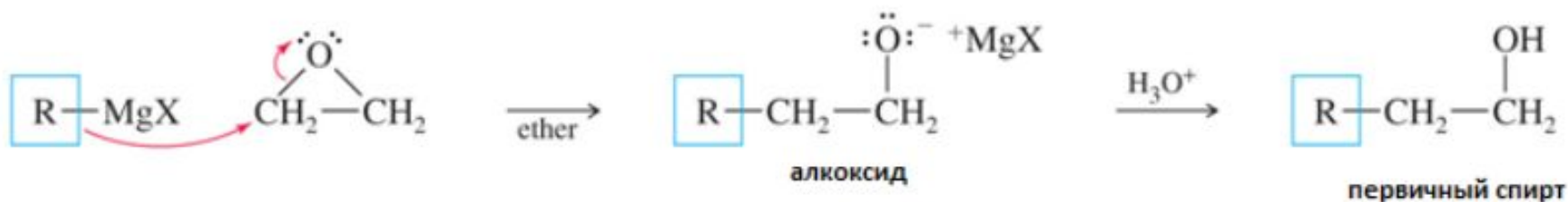
2 стадия



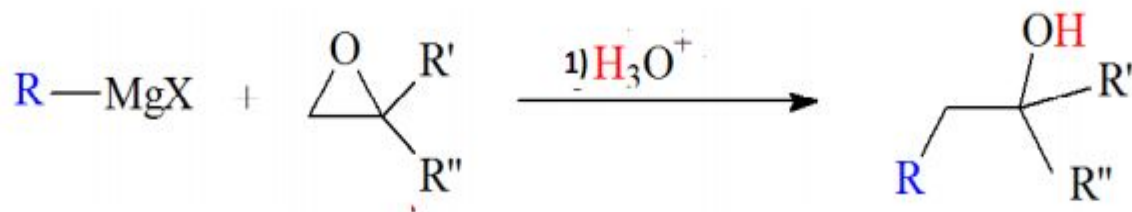
Раскрытие эпоксидов

при помощи реактива Гриньяра

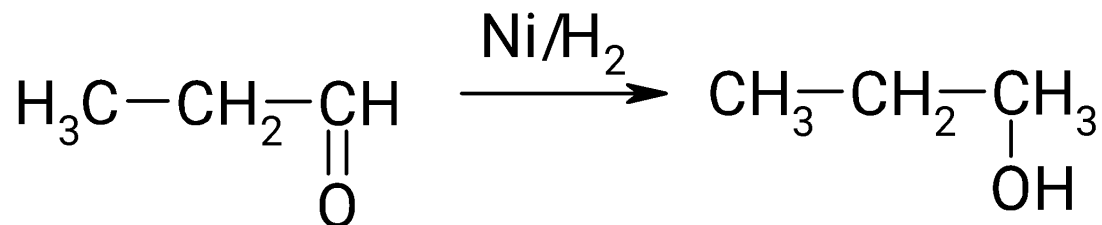
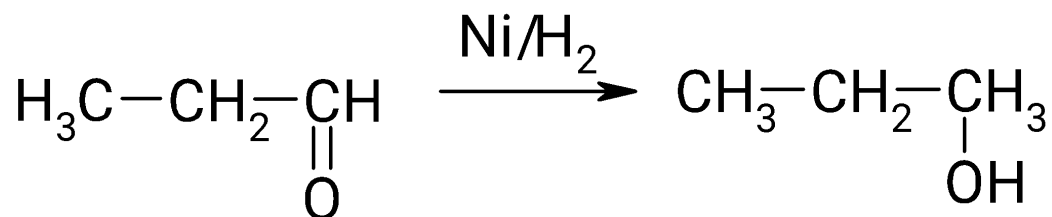
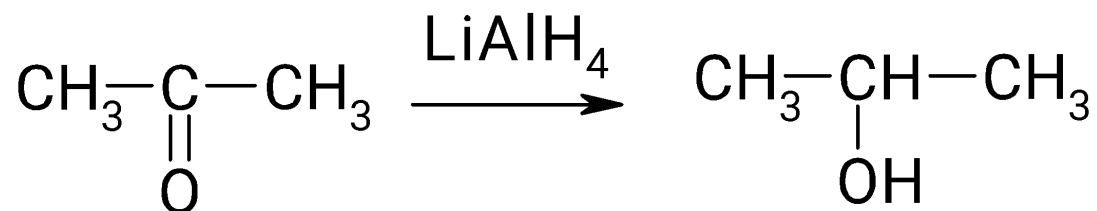
- увеличение длины цепи на два атома углерода



- Раскрытие цикла идет со стерически менее затрудненной стороны



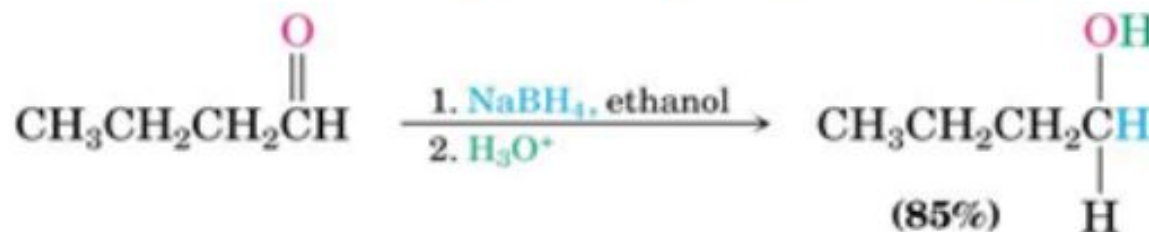
4. Восстановление альдегидов и кетонов



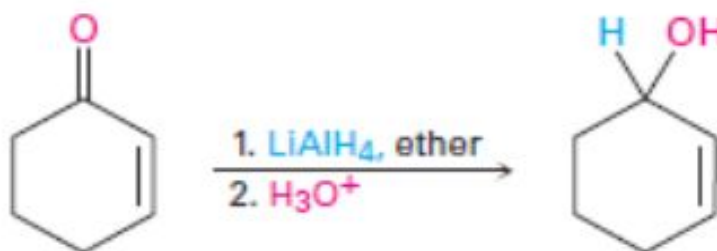
Основные восстанавливающие реагенты

Натрий боргидрид, литий алюмогидрид, водород/никель Ренея

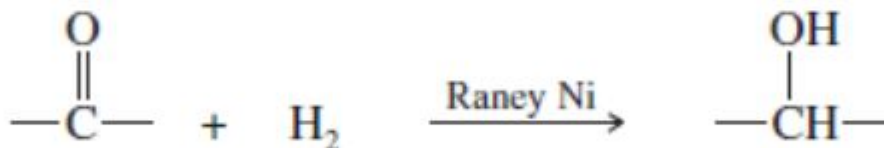
NaBH_4 – «мягкий» восстановитель, медленно реагирует с водой/спиртами



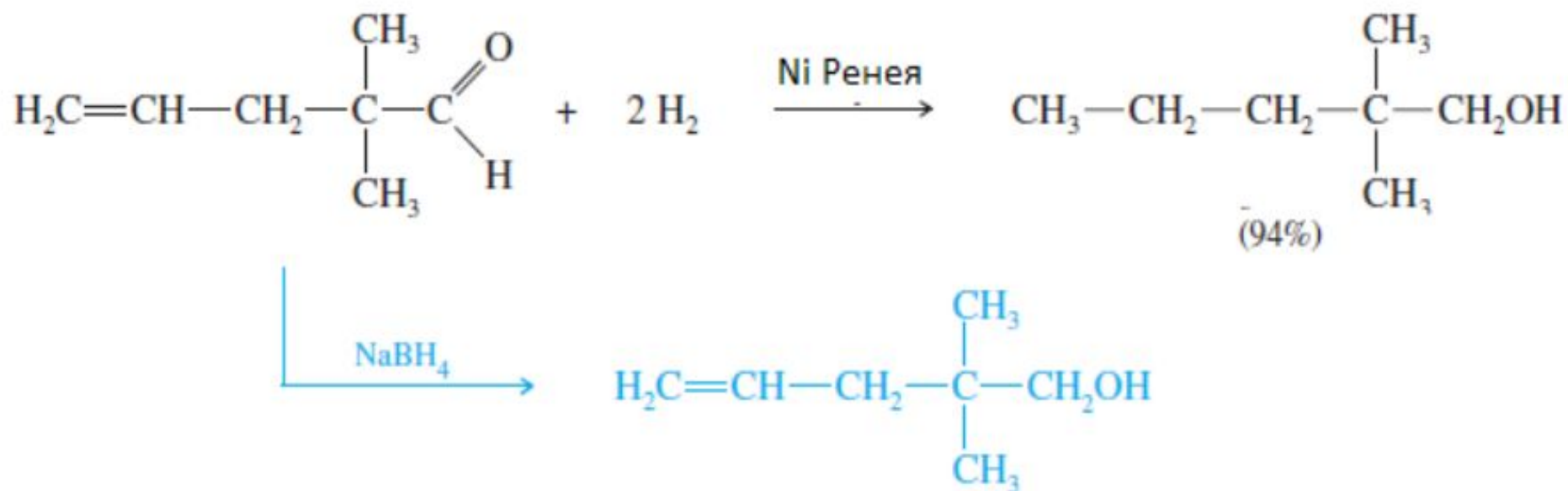
LiAlH_4 – более «мощный» (менее селективный) восстанавливающий реагент, реагирует со взрывом с водой, разлагается со взрывом выше 120°C



Водород H_2 на никеле Ренея



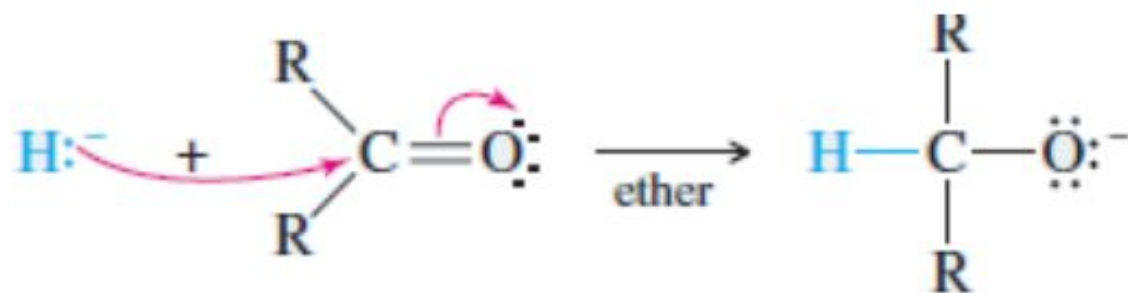
- Никель Ренея – неселективен в отношении C=C/C=O связей, в большинстве случаев для восстановления кетонов/альдегидов предпочтительнее использовать натрий боргидрид



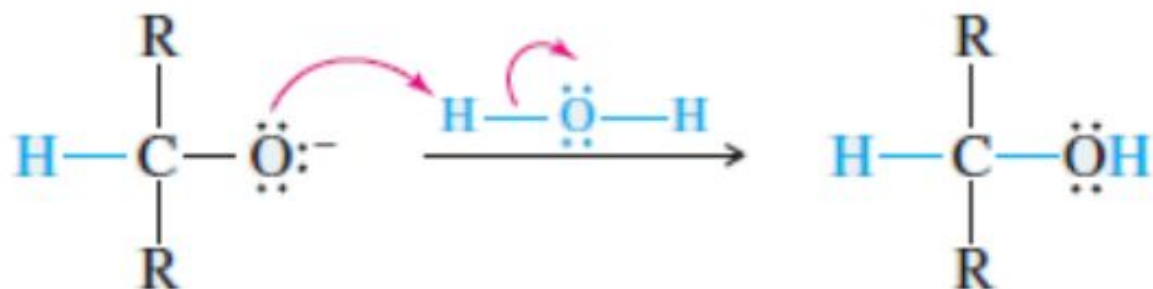
Механизм

восстановления карбонильной группы гидрид-ионом

1)

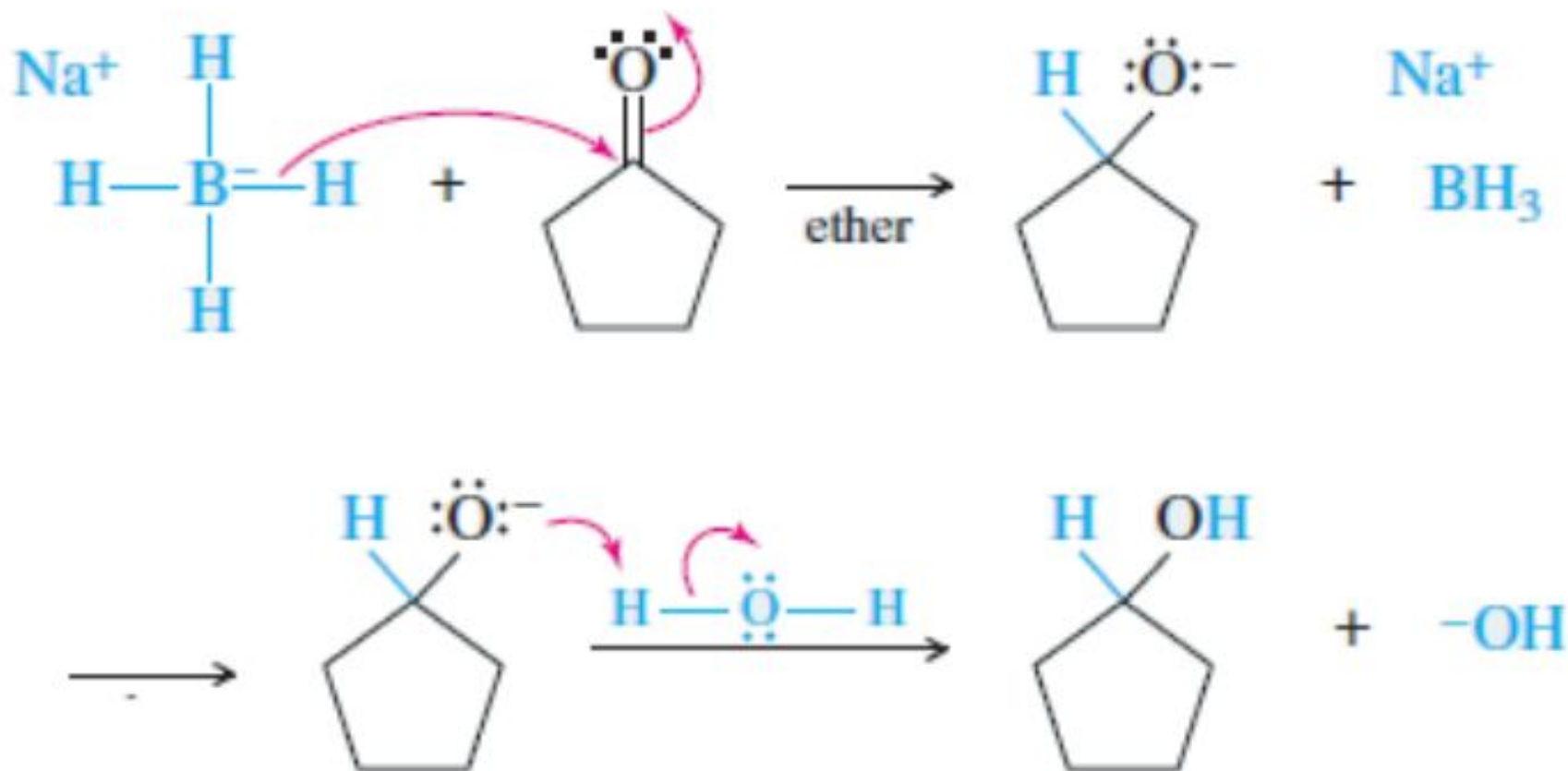


2)



Механизм

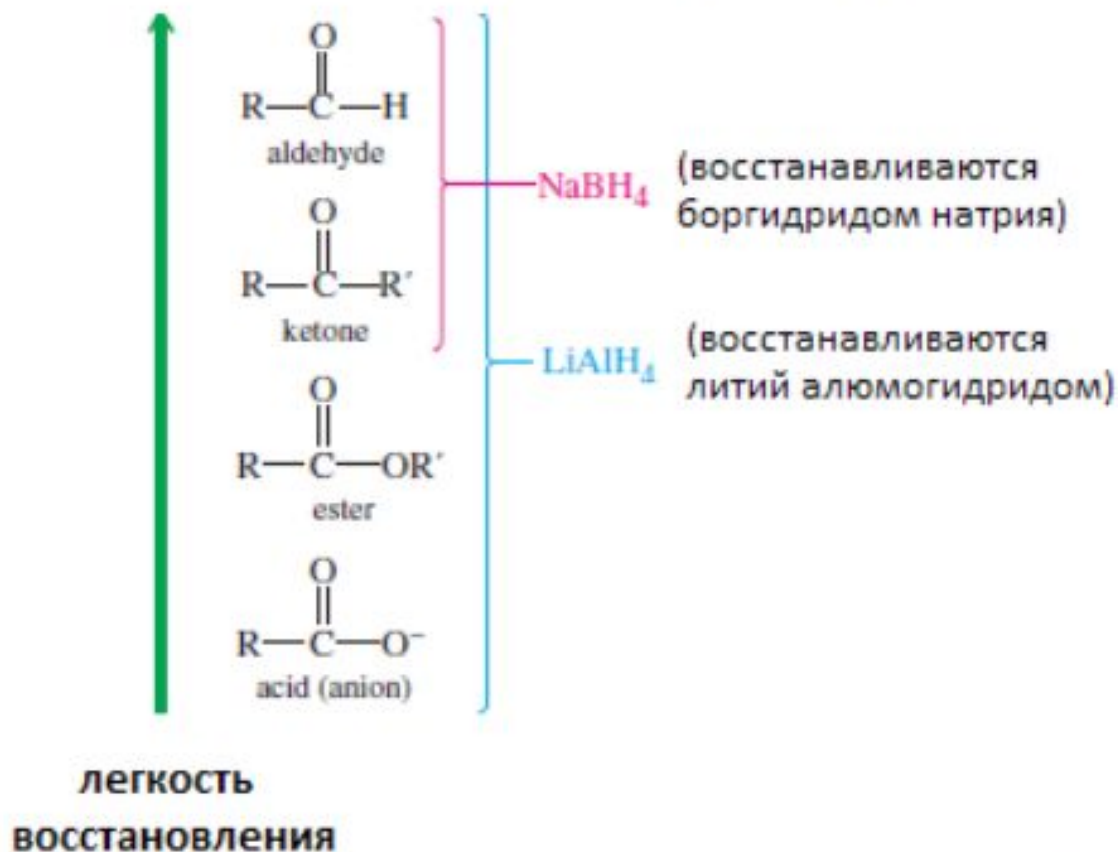
восстановления карбонильной группы гидрид-ионом



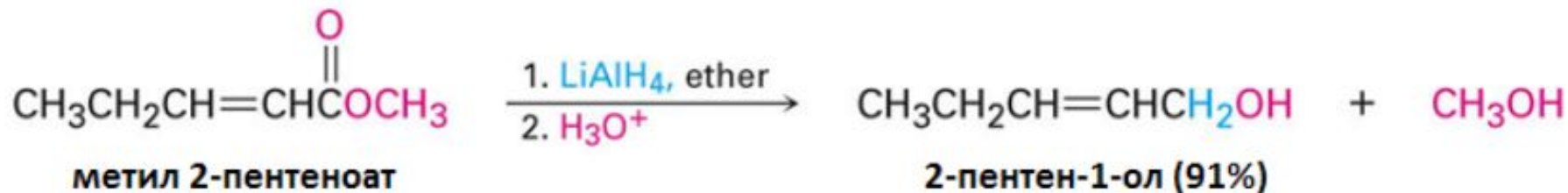
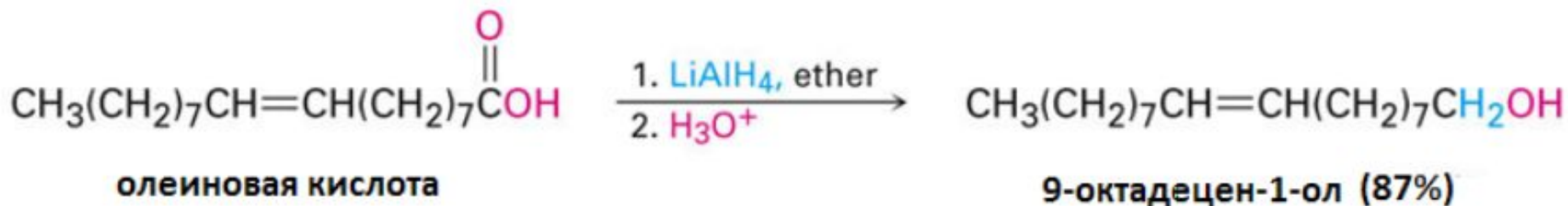
восстанавливаются с образованием первичных спиртов



необходимо использовать LiAlH_4 , NaBH_4 – «не работает»

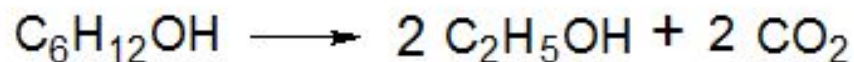


Примеры

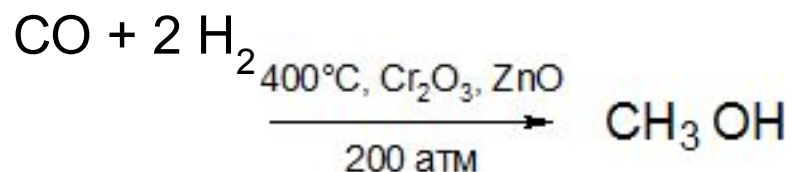


Специфические методы:

- **Дрожжевое брожение сахаров** (глюкозы, фруктозы, мальтозы и после предварительного гидролиза сахарозы) приводит к образованию этанола и углекислого газа:

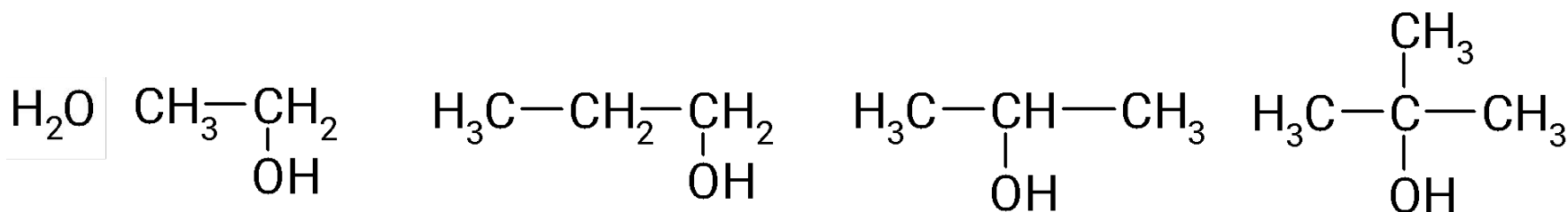


- **Гидрирование окиси углерода** в различных условиях позволяет получить как чистый метиловый спирт, так и смесь его первичных гомологов:



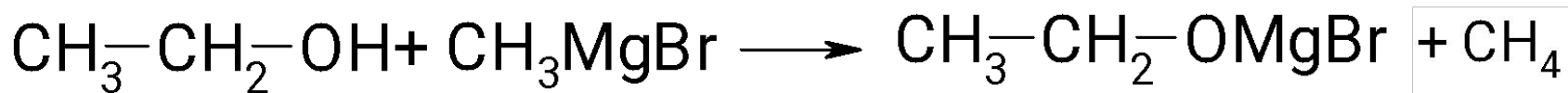
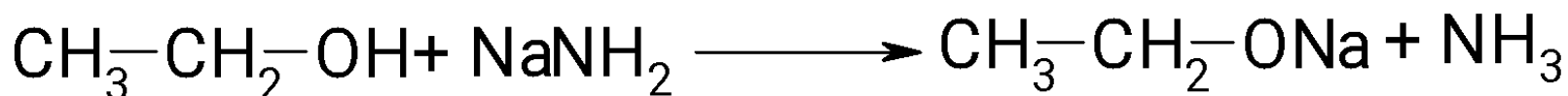
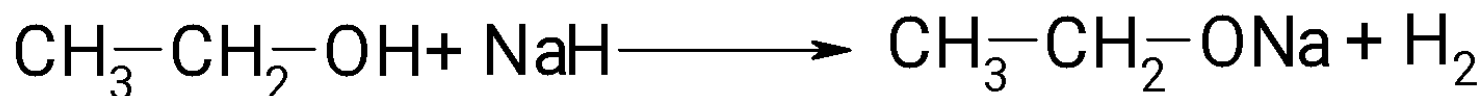
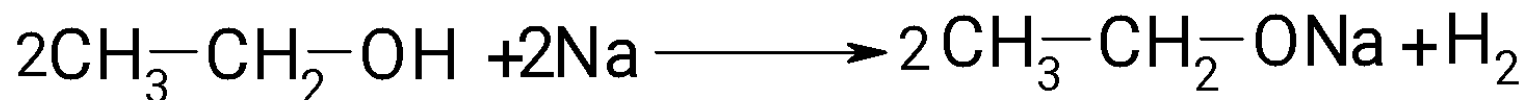
Химические свойства спиртов

- **Кислотные свойства** – определяются возможностью отщепления протона, что зависит от строения углеводородного радикала. Т.к. алкильные группы обладают +I эффектом, спирты более слабые кислоты, чем вода, и с увеличением числа алкильных радикалов кислотные свойства ослабевают:



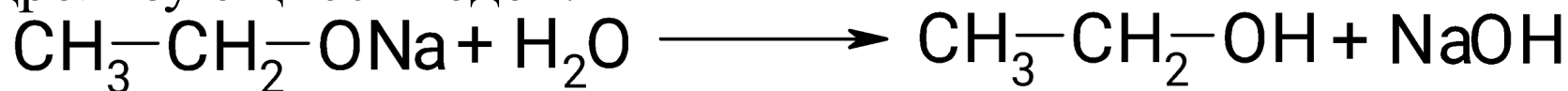
→
уменьшение кислотных свойств

Кислотные свойства



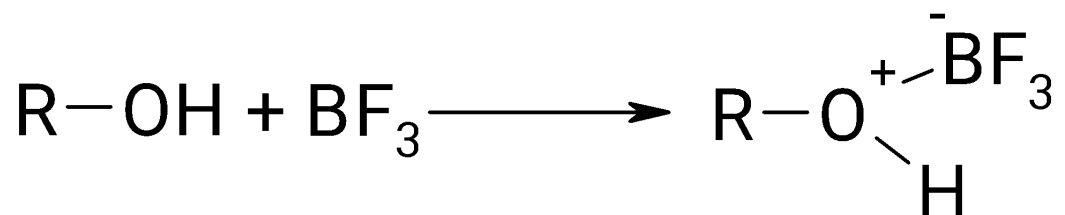
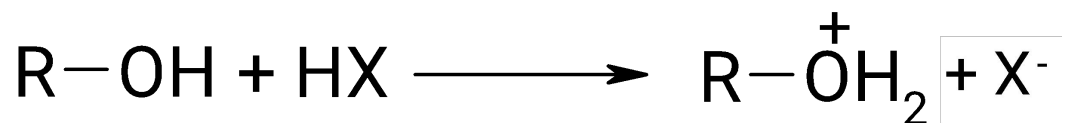
- Соли спиртов называют **алкоголятами**.

Это твердые, бесцветные кристаллические вещества, легко гидролизующиеся водой.

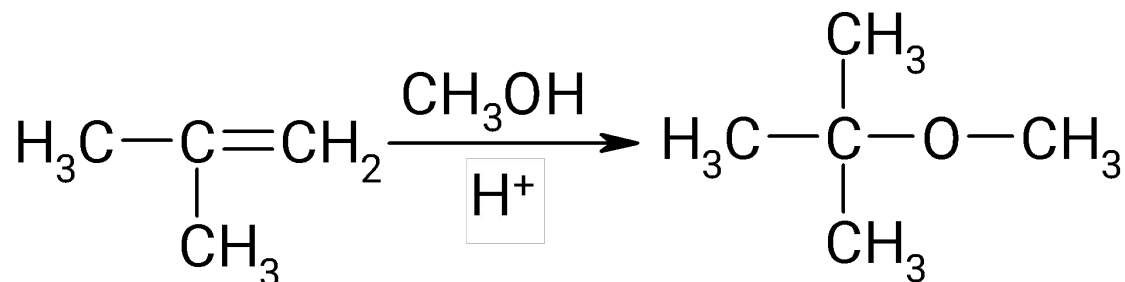
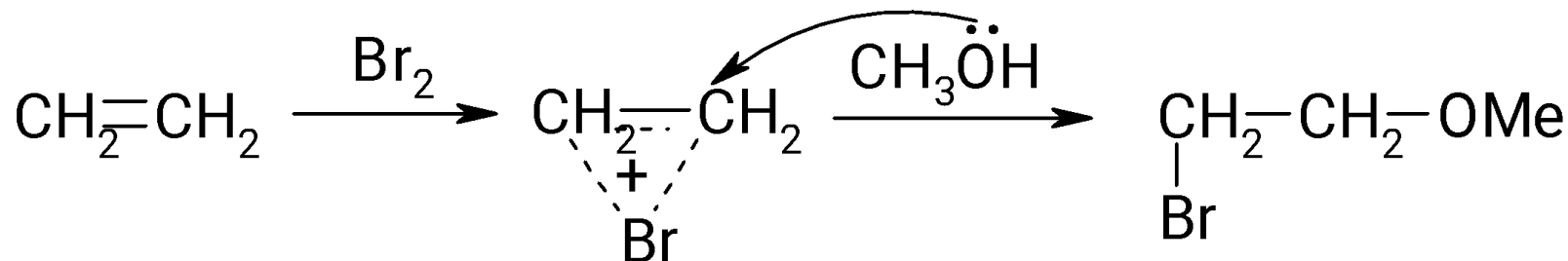


Основные и нуклеофильные свойства

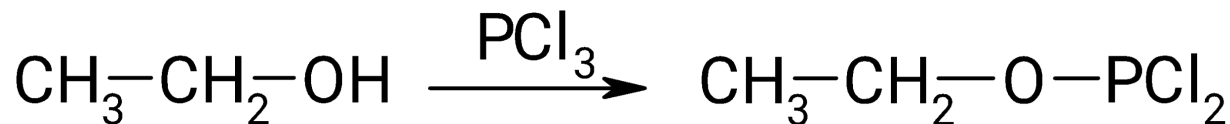
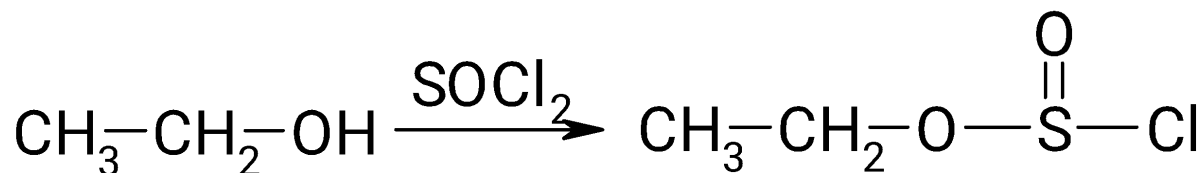
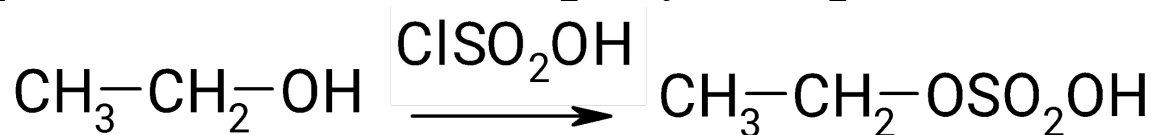
- определяются способностью передавать НЭП протону или электрофилу.
- Спирты могут также вести себя как слабые основания Льюиса, образуя с сильными минеральными кислотами соли алкоксония, а также давая донорно-акцепторные комплексы с кислотами Льюиса.



Основные и нуклеофильные свойства



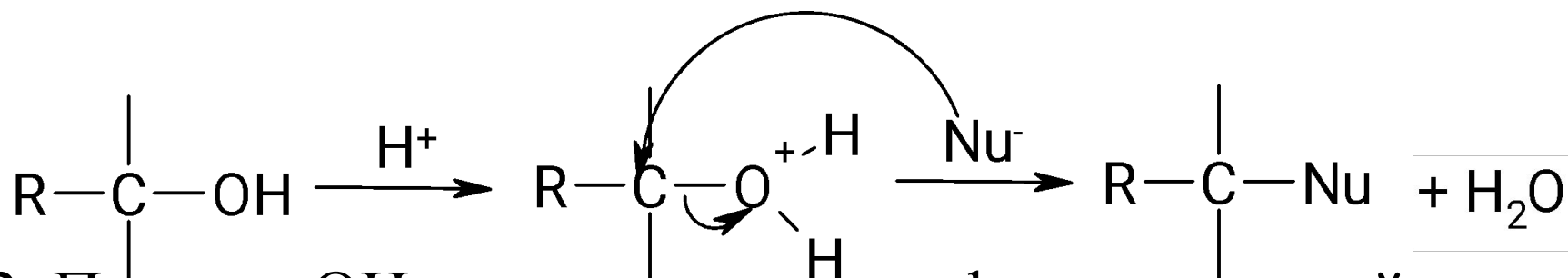
- Спирты проявляют также *гетеронуклеофильность*.



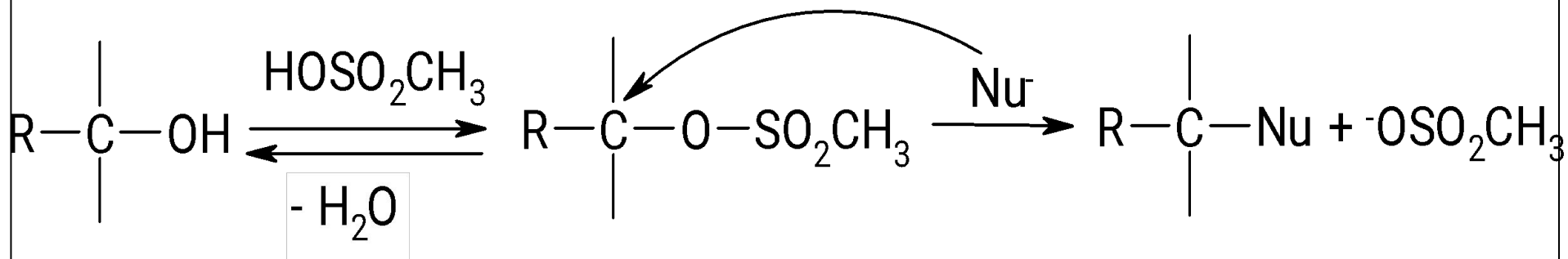
Реакции замещения ОН-группы

- ОН-группа плохая уходящая группа, для перевода ее в хороший нуклеофуг пользуются двумя методами:

1. Протонирование

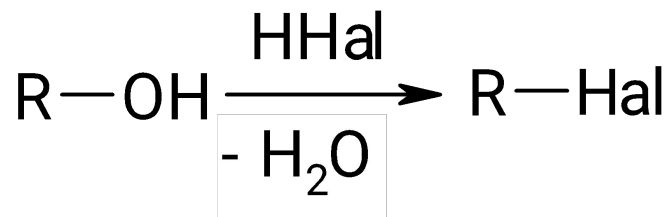


2. Перевод ОН-группы в сложноэфирную серной или алкилсерной кислотой

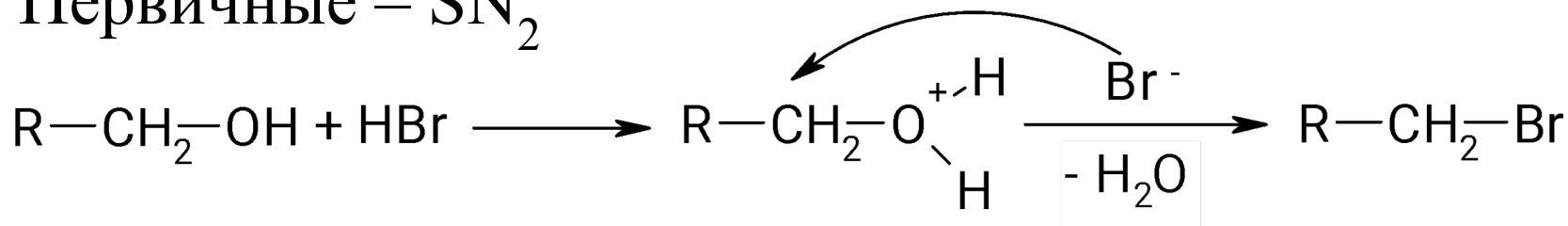


Реакции замещения OH-группы

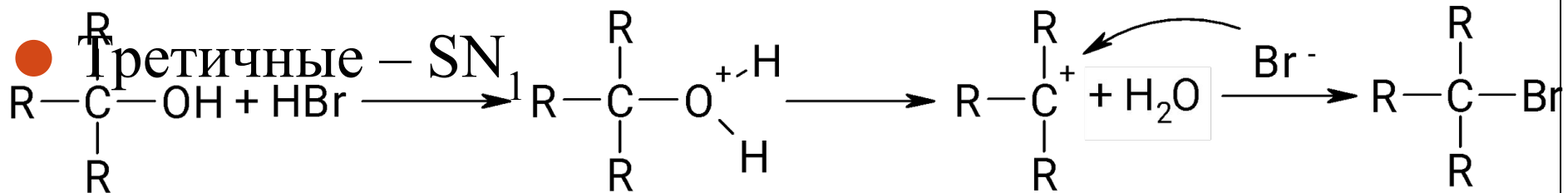
- Замещение на галоген (Cl, Br). HI – сильный восстановитель, HF – слабый нуклеофил – в реакцию не вступает.



- Первичные – $\text{S}_{\text{N}}2$

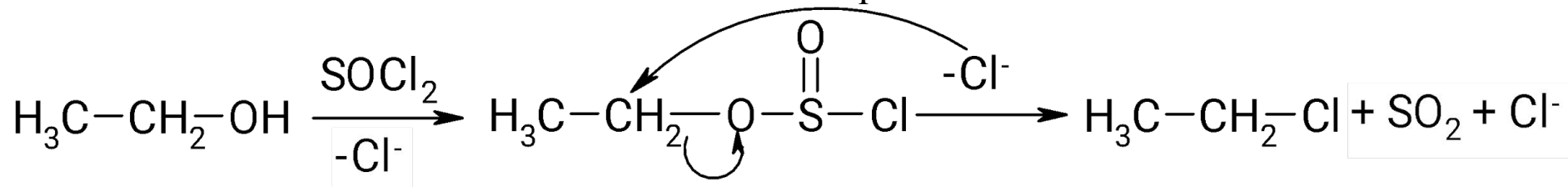


- Третичные – $\text{S}_{\text{N}}1$

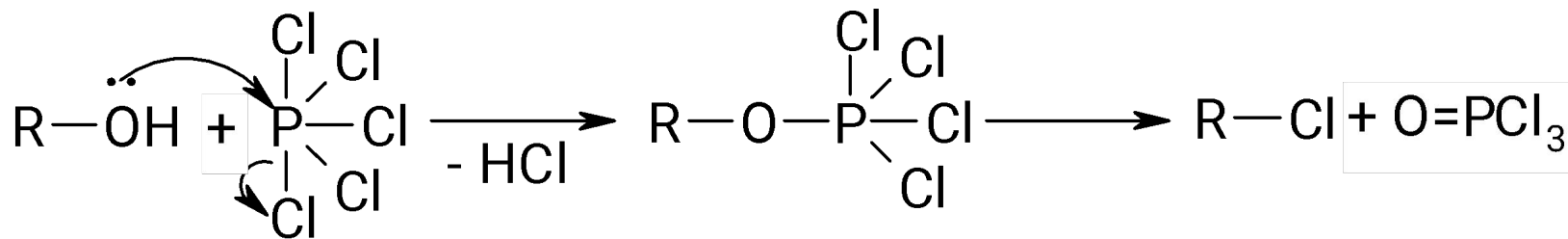
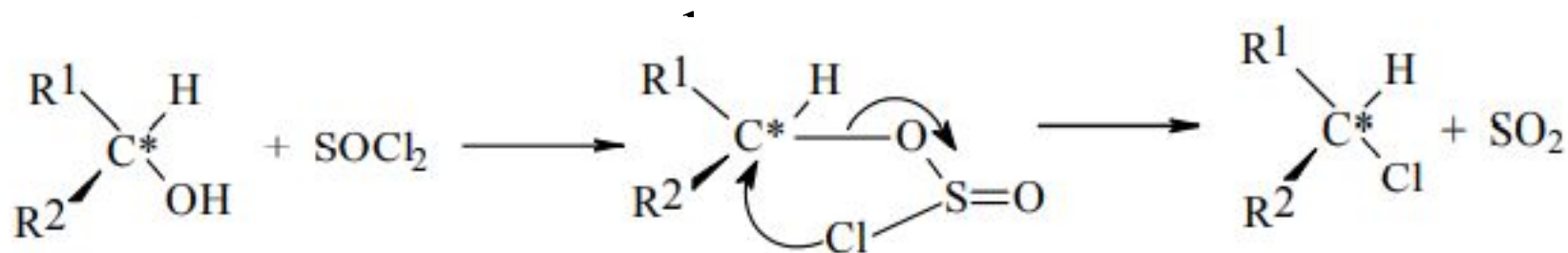


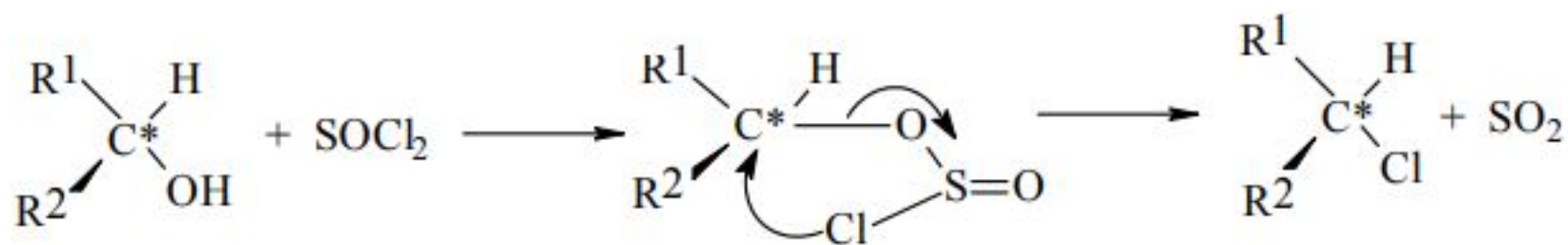
Реакции замещения OH-группы

● Замещение по механизму SN_i

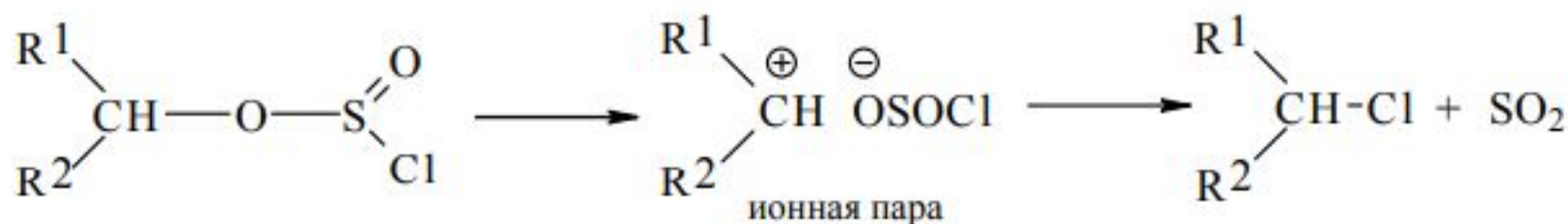


● При таком замещении хиральный атом углерода

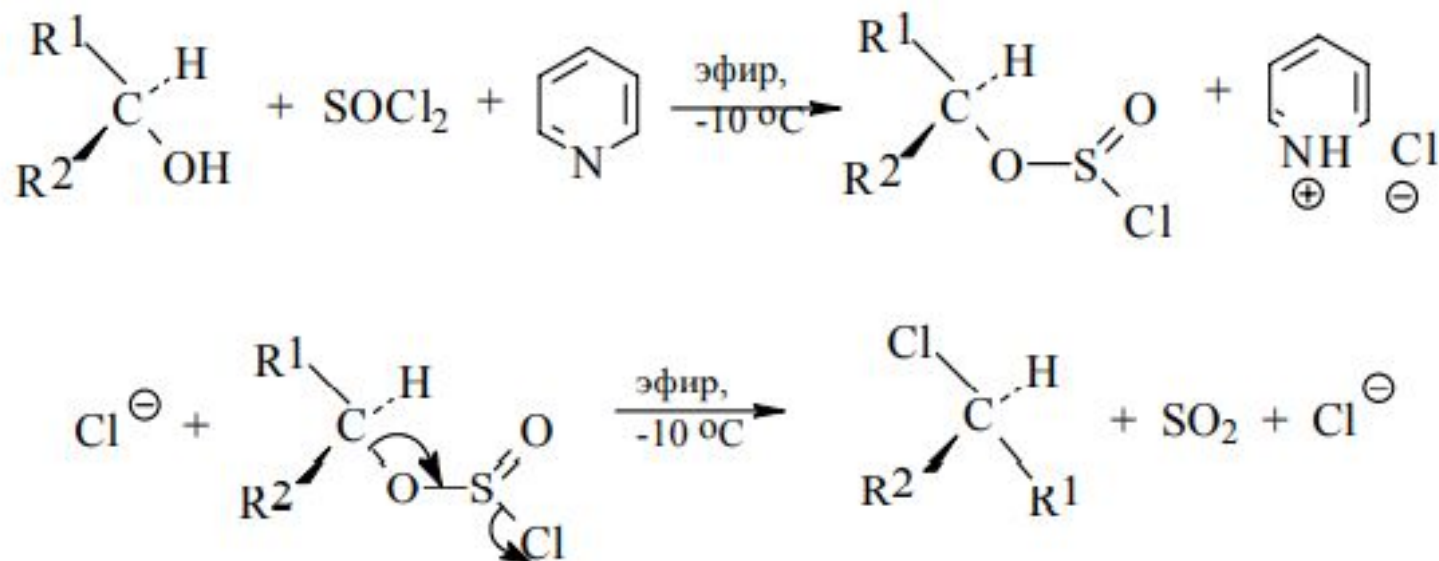




Для этого процесса был предложен механизм с четырехзвенным циклическим переходным состоянием. В настоящее время надежно установлено, что такой процесс реально не происходит, а реакции, для которых ранее предполагали S_Ni -механизм, в действительности включают образование ионных пар в качестве интермедиата:



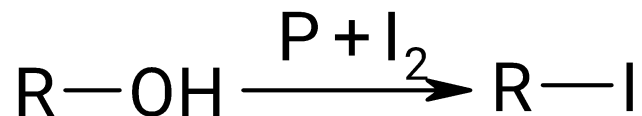
Детальное исследование стереохимии термического разложения оптически активного 2-октилхлорсульфита показало явное несоответствие с механизмом S_Ni . В отсутствие растворителя образуется 2-хлороктан с 78%-м обращением конфигурации, что определенно указывает на замещение хлорсульфитной группы в результате атаки хлорид-ионов с тыла. При термическом разложении



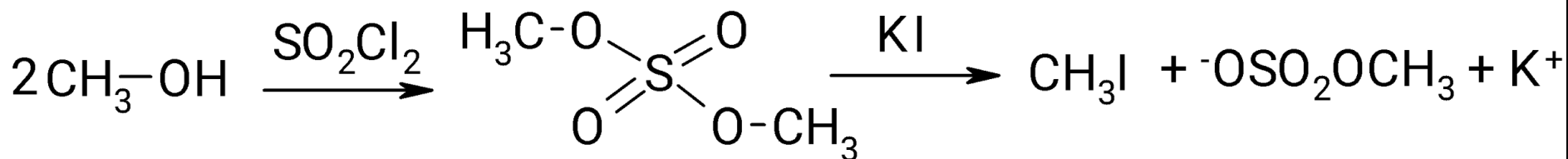
Замещение гидроксила на галоген в реакции спиртов с галогенидами и оксигалогенидами фосфора, мышьяка, серы и селена (PCl_5 , AsCl_5 , POCl_3 , PBr_3 , POCl_3 и др.) в присутствии основания всегда приводит к инверсии конфигурации у хирального атома углерода. Для вторичных спиртов с замещением конкурирует элиминирование с образованием алкенов, которое становится доминирующим для третичных спиртов. Перегруппировки и изомеризации при замещении гидроксильной группы первичных и вторичных спиртов на хлор под действием тионилхлорида в присутствии пиридина или другого третичного основания при 0 ... -10 °C происходит в значительно

Реакции замещения ОН-группы

- Аналогичным образом получают йодпроизводные:

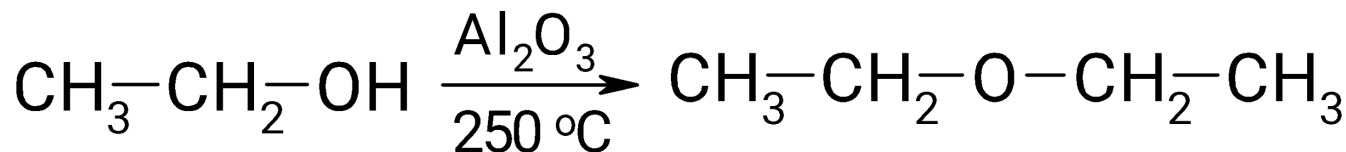
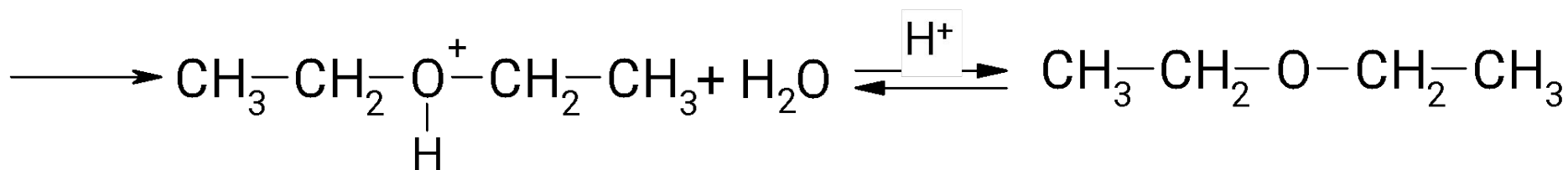
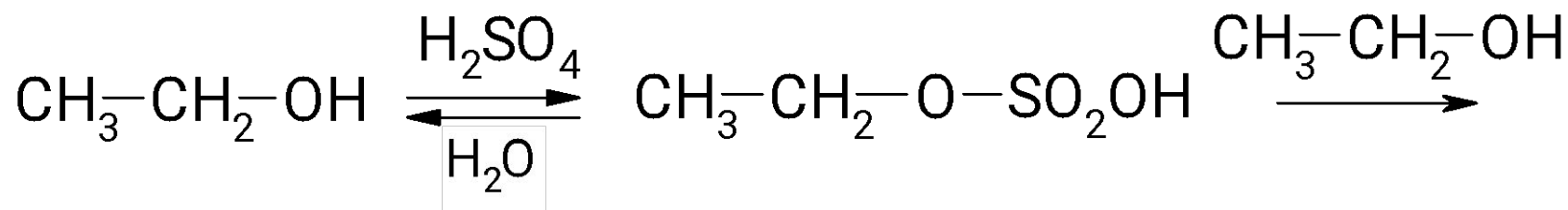
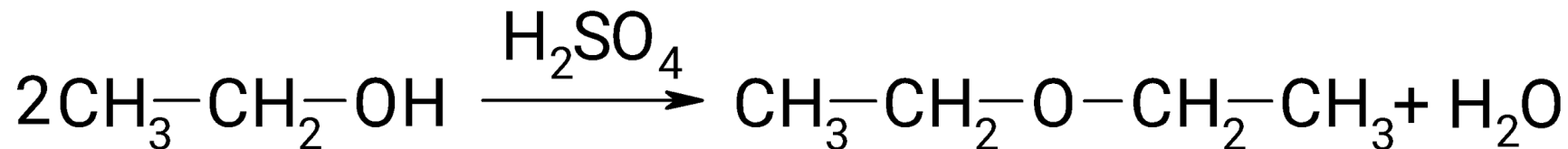


- Йодпроизводные, также, получают не прямым замещением ОН-группы.

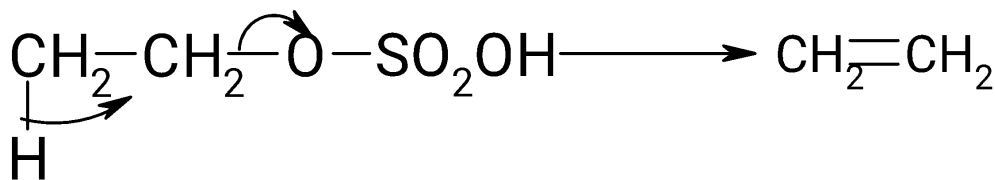
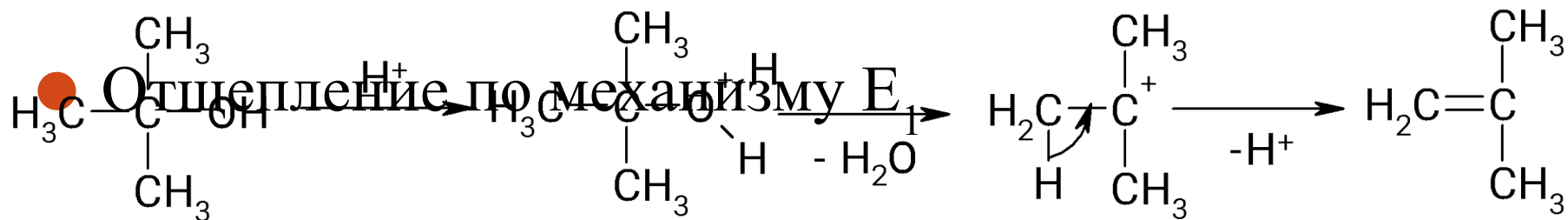
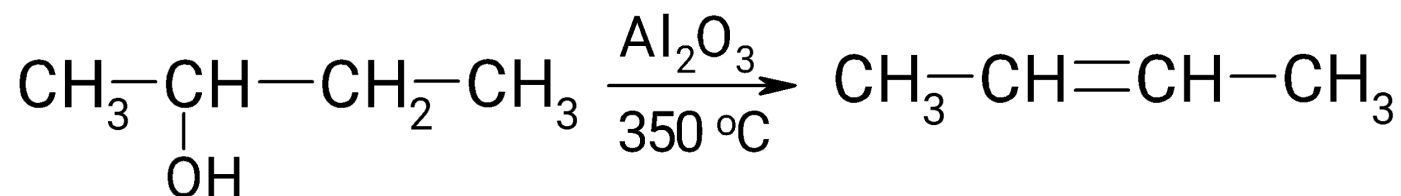


Реакции замещения ОН-группы

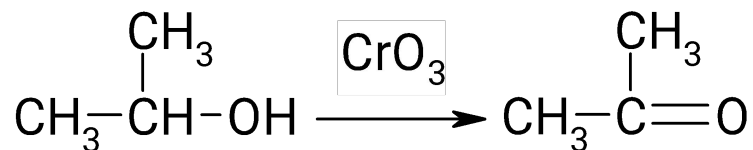
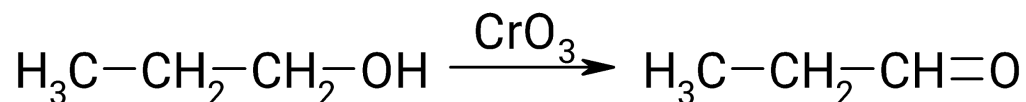
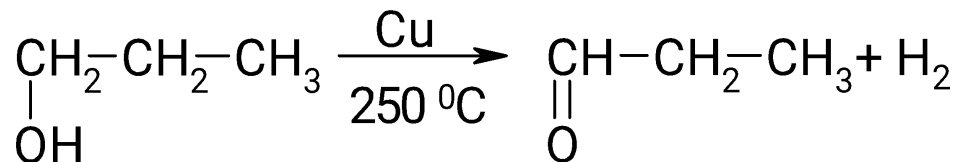
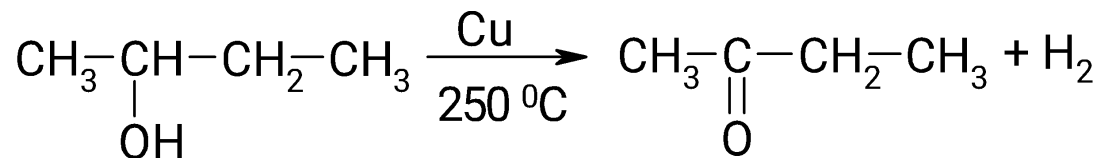
- Замещение на алкокси группу (межмолекулярная дегидратация).



- Внутримолекулярная дегидратация.
- Отщепление по механизму E₂



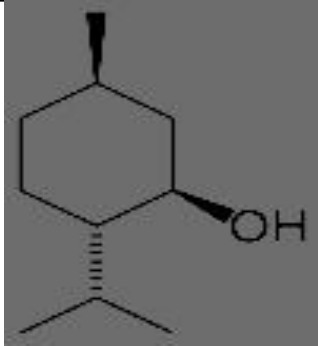
Окисление и дегидрирование спиртов



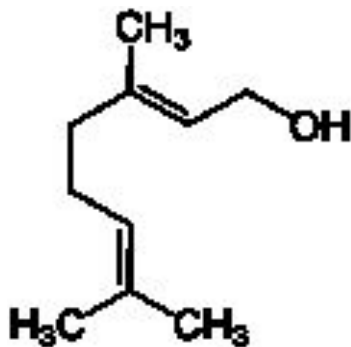
- Окисление первичных спиртов проводят при температуре ниже температуры кипения спирта, но выше температуры кипения альдегида, чтобы избежать дальнейшего окисления.
- Третичные спирты не окисляются, а в жестких условиях разлагаются.

Нахождение в природе

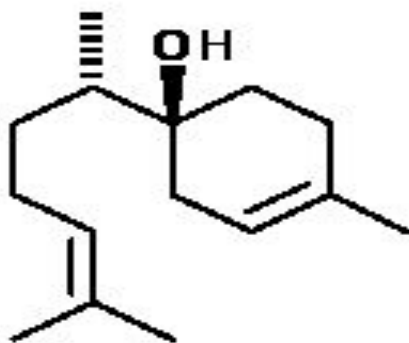
- Спирты имеют самое широкое распространение в природе, особенно в виде сложных эфиров, однако и в свободном состоянии их можно встретить достаточно часто.
- **Метиловый спирт** в небольшом количестве содержится в некоторых растениях, например: борщевике.
- **Этиловый спирт** — естественный продукт спиртового брожения органических продуктов, содержащих углеводы, часто образующийся в прокисших ягодах и фруктах без всякого участия человека. Кроме того, этанол является естественным метаболитом и содержится в тканях и крови животных и человека.



- *Ментол* — содержится в эфирном масле мяты и герани

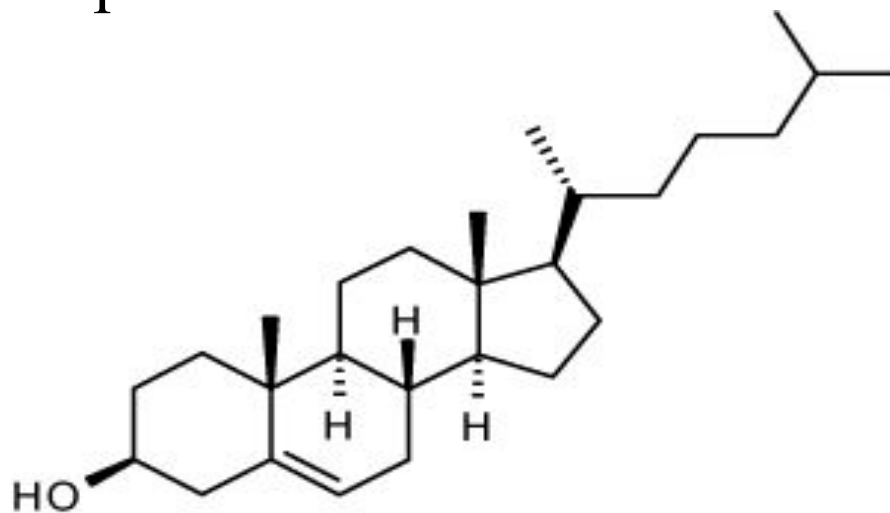


- *Гераниол* — содержится во многих эфирных цветочных маслах



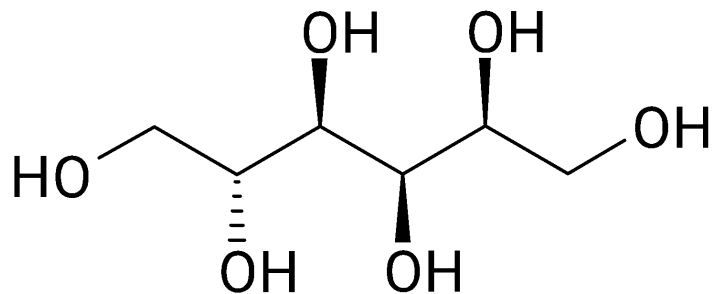
- *Бисаболол* — входит в состав эфирного масла ромашки, тополя

- В животном и растительном мире распространены конденсированные тетрациклические спирты (производные гонана), обладающие высокой биологической активностью и входящие в класс стероидов, например:

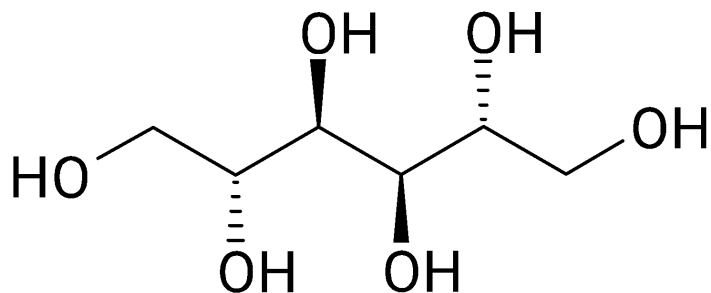


- Холестерол (холестерин) — содержится в клетках практически всех живых организмов, особенно ЖИВОТНЫХ

- В природе находятся разнообразные многоатомные или сахарные спирты, например:



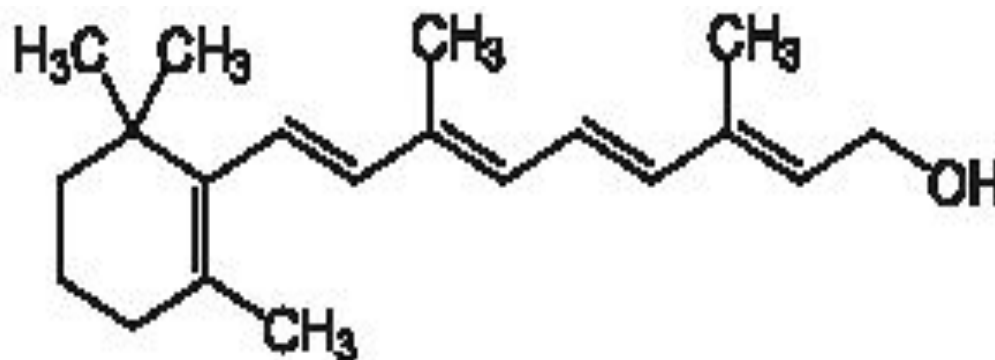
- ***Сорбит*** — содержится в ягодах вишни и рябины



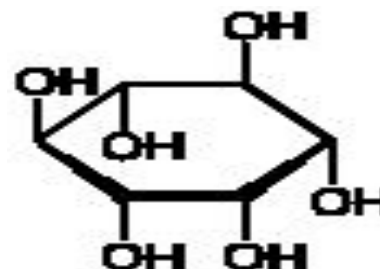
- ***Маннит*** — содержится в морских водорослях, грибах

Физиологическое действие и токсичность спиртов

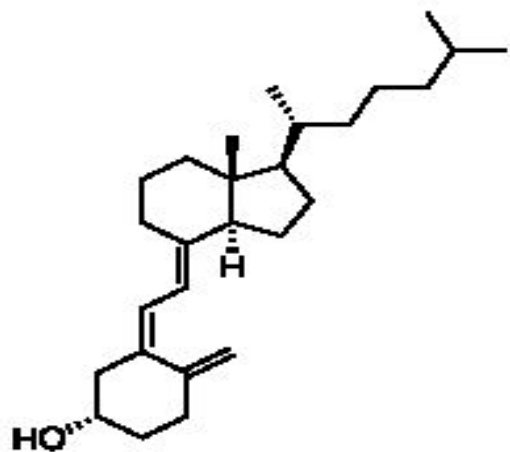
- Ряд витаминов можно отнести к классу спиртов:
- **Витамин А — ретинол** — жирорастворимый витамин, необходимый для нормального обмена веществ



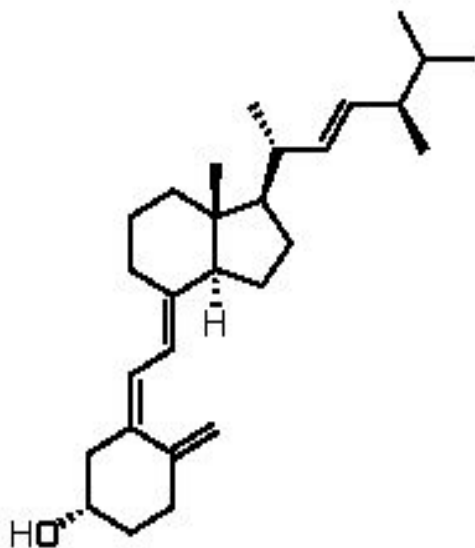
- **Витамин В₈ — инозит или инозитол** — витаминоподобное вещество, участвующее в липидном обмене



- **Витамин D** — регулирует обмен кальция и фосфора в организме



- Холекальциферол — витамин D₃



- Эргокальциферол — витамин D₂

- Одноатомные предельные спирты вводят организм в наркозоподобное или гипнотическое состояние, а также оказывают токсическое действие. Эти эффекты усиливаются (токсический — начиная с этанола) с увеличением углеродной цепи, достигая максимума при $C_6—C_8$. Одноатомные спирты неразветвлённого строения с нечётным количеством атомов и спирты изо строения с чётным гораздо более токсичны за счёт образования опасных продуктов метаболизма — формальдегида и муравьиной кислоты.
- Пары спиртов оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки; поражают зрение — метиловый, гексиловый, гептиловый, нониловый и дециловый спирты

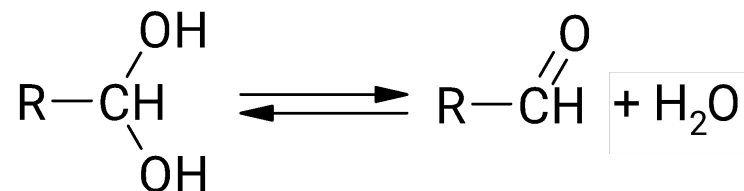
органические соединения, содержащие в своём составе более одной гидроксильной группы -ОН

Классификация

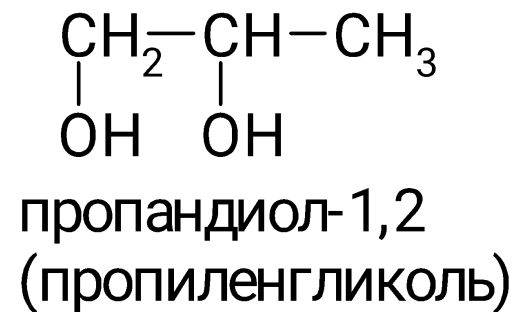
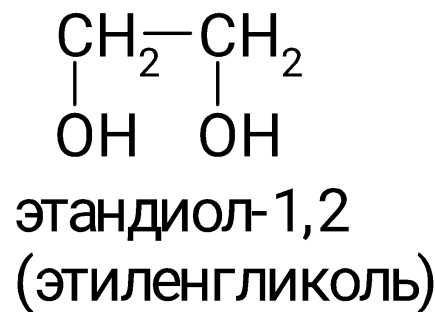
- 2-атомные – *гликоли*
- 3-атомные – *глицерины*

● ~~Гемнасосные спириты~~ существуют только в равновесной форме в растворах

- 5-атомные – *пентиты*
- 6-атомные – *гекситы*



● *Вицинальные диолы* – устойчивы.

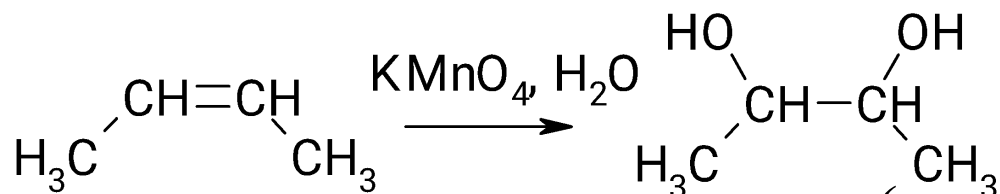


Физические свойства

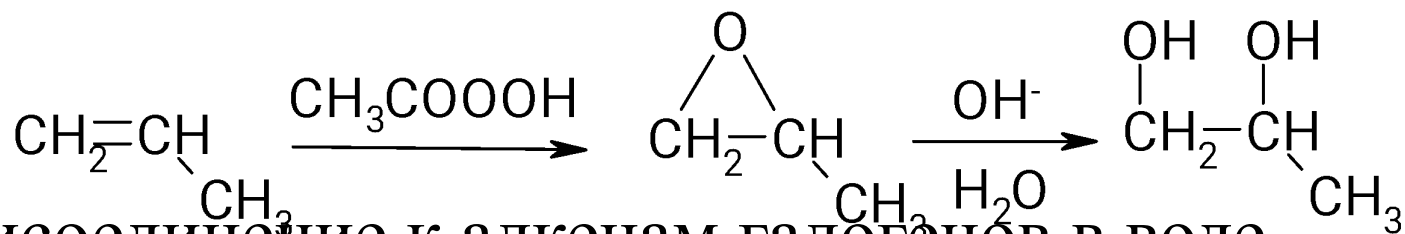
- Этиленгликоль и глицерин – бесцветные вязкие жидкости со сладким вкусом (от греч. *glykys* – сладкий), хорошо растворимы в воде, плохо — в органических растворителях; имеют высокие температуры кипения. Температуры кипения этиленгликоля – 197,2 °С, глицерина – 290 °С. Этиленгликоль – яд, при пероральном попадании в организм; поражает ЦНС и почки, вызывает гемолиз эритроцитов; обладает мутагенным действием.

Получение многоатомных спиртов

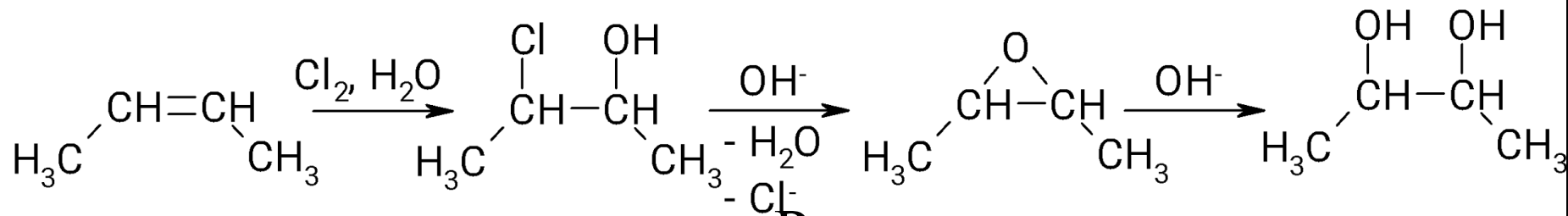
- Окисление алкенов перманганатом калия в нейтральной среде (реакция Вагнера)



- Окисление алкенов надкислотами (реакция Прилежаева)

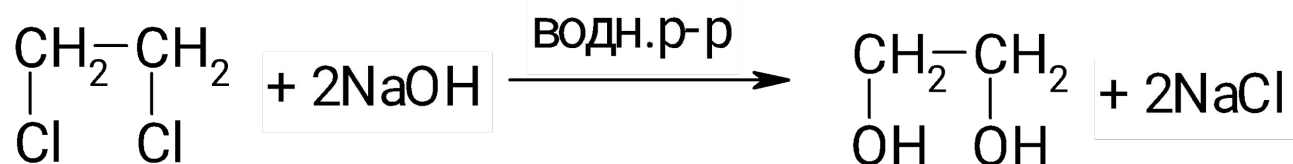


- Присоединение к алкенам галогенов в воде

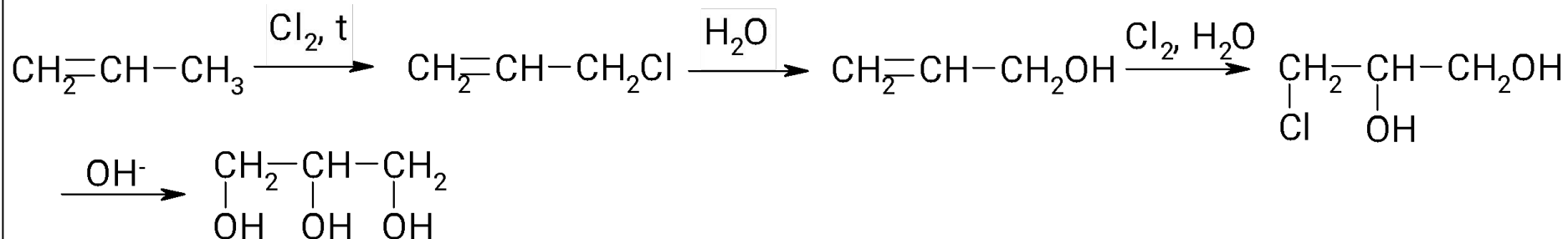
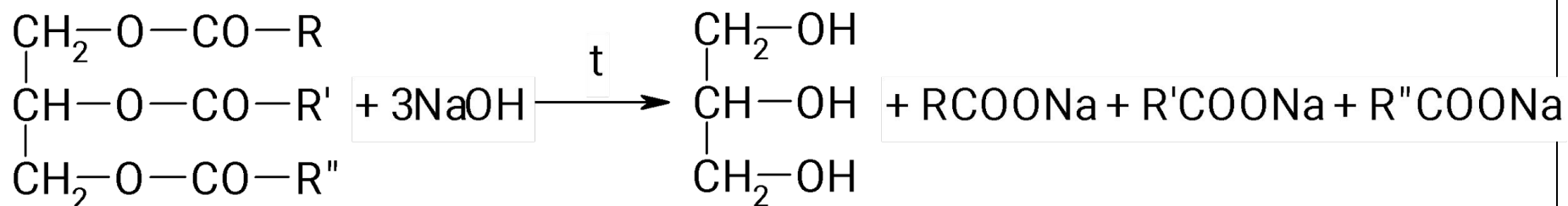


Реакция протекает как
транс-присоединение

Гидролиз вицинальных дигалогенпроизводных

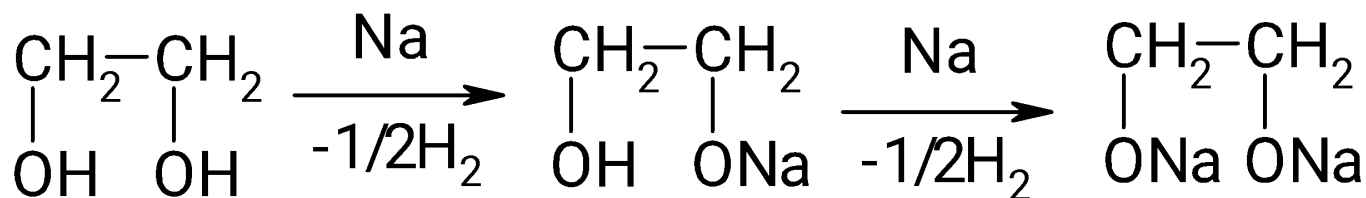


Глицерин получают из жиров, а также синтетическим путем из газов крекинга нефти (пропилена), т.е. из непищевого сырья.

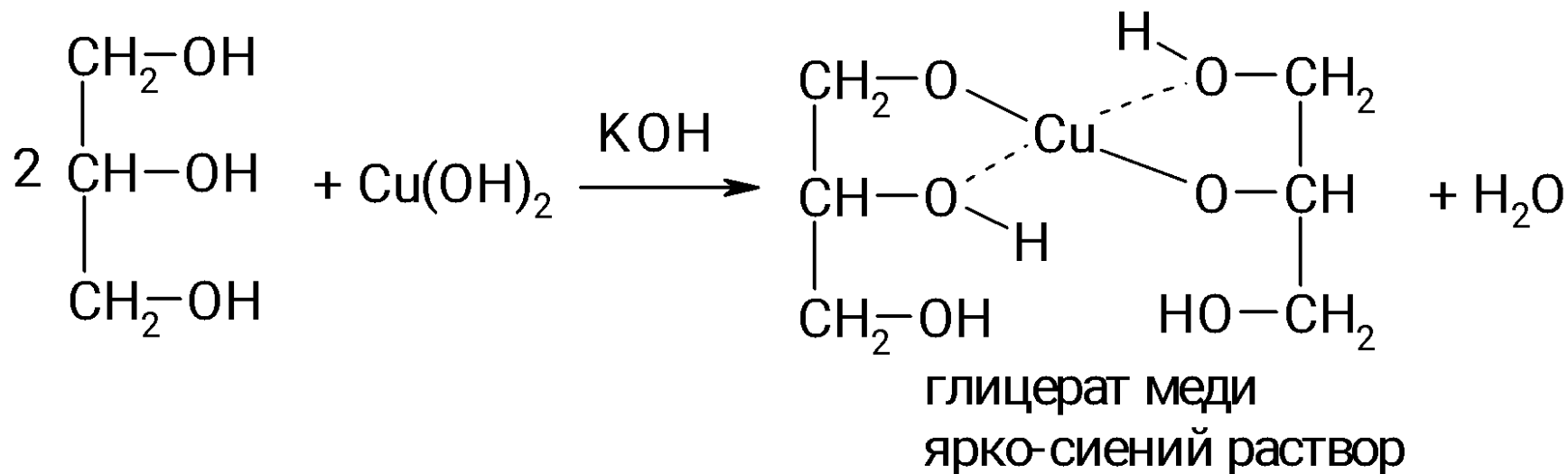


Химические свойства

- Кислотность многоатомных спиртов выше, чем одноатомных, что объясняется наличием в молекуле дополнительных гидроксильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. Поэтому многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, реагируют только с щелочными металлами, но и с гидроксидами тяжелых металлов.

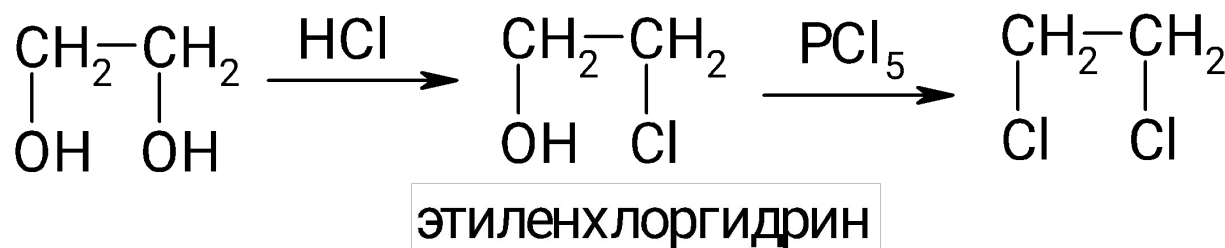


- По аналогии с алкоголями соли двухатомных спиртов называются *гликолями*, а трехатомных — *глицератами*.

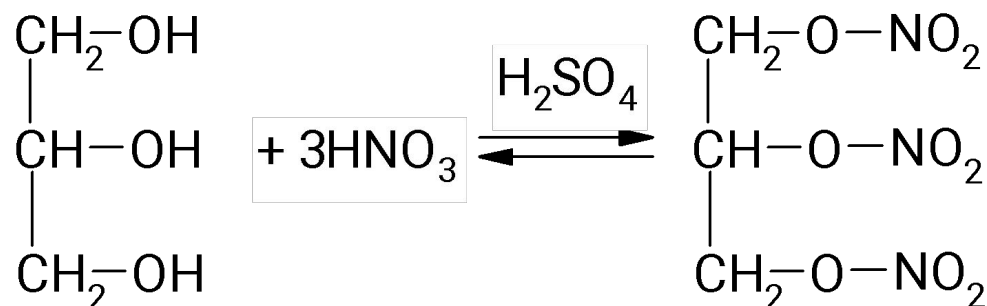


- В отсутствие щелочи многоатомные спирты не реагируют с гидроксидом меди (II) — их кислотность для этого недостаточна.
- Эта реакция является качественной на многоатомные спирты.

- При взаимодействии этиленгликоля с галогеноводородами (HCl, HBr) одна гидроксильная группа замещается на галоген.
- Вторая гидроксигруппа замещается труднее, под действием PCl_5

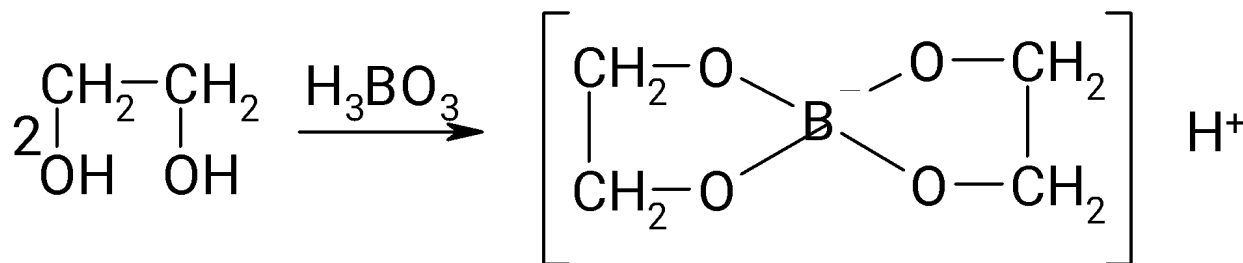


- Многоатомные спирты взаимодействуют с кислотами, образуя сложные эфиры.



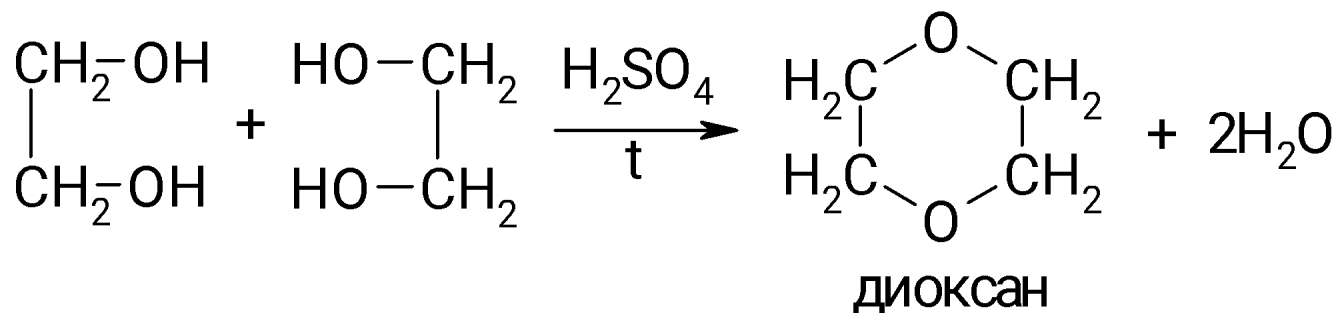
тринитрат глицерина

- При взаимодействии с борой кислотой образуется сильная протонная кислота.

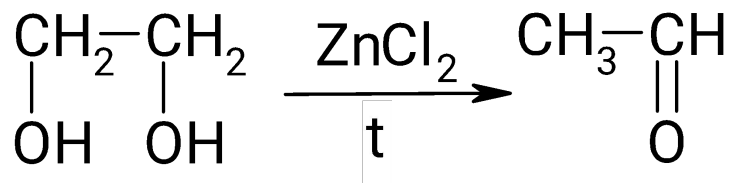


Дегидратация многоатомных спиртов

При действии небольших количеств серной кислоты и нагревании протекает межмолекулярная дегидратация этиленгликоля.

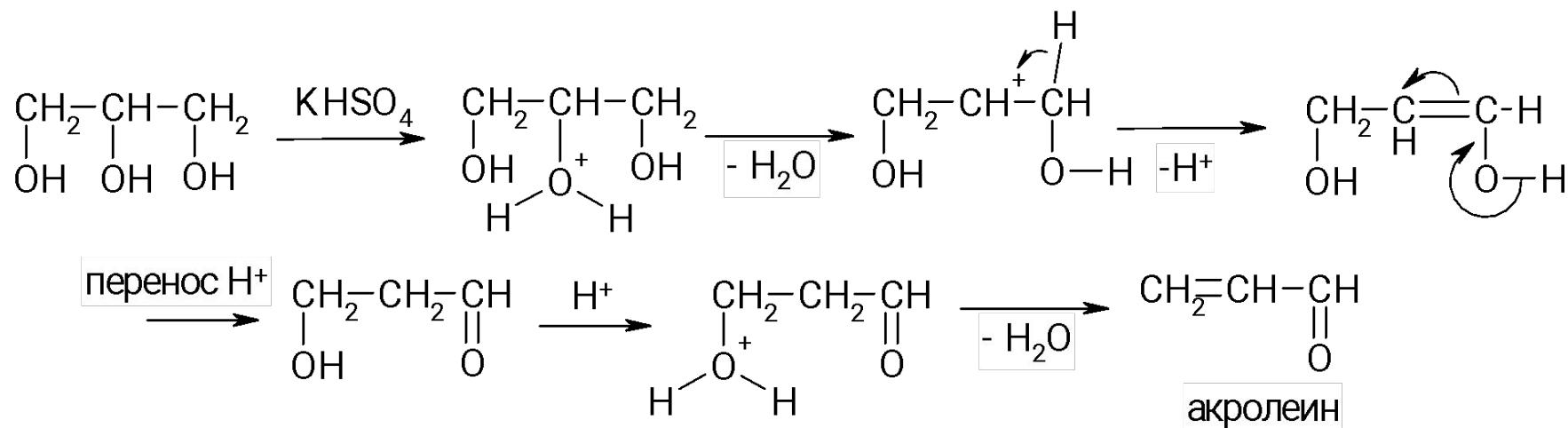


При нагревании с ZnCl_2 протекает внутримолекулярная дегидратация.

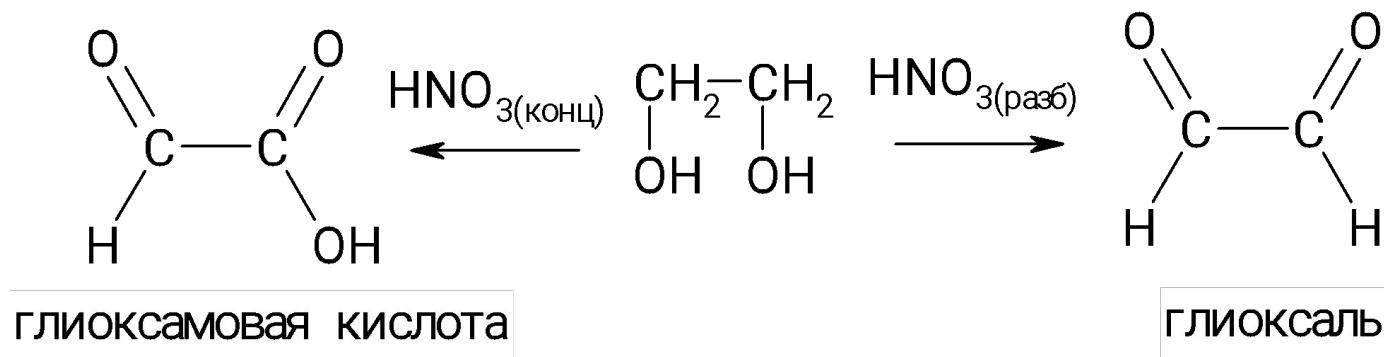


Дегидратация многоатомных спиртов

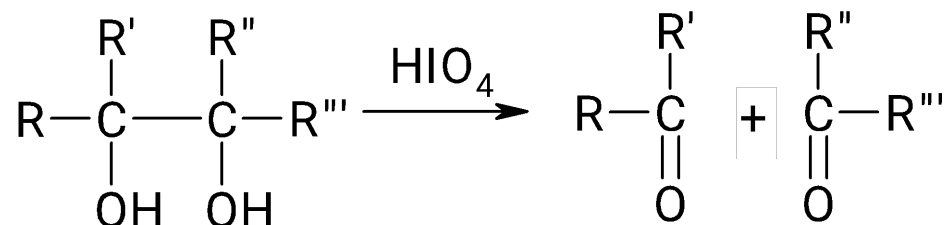
● дегидратация глицерина



Окисление

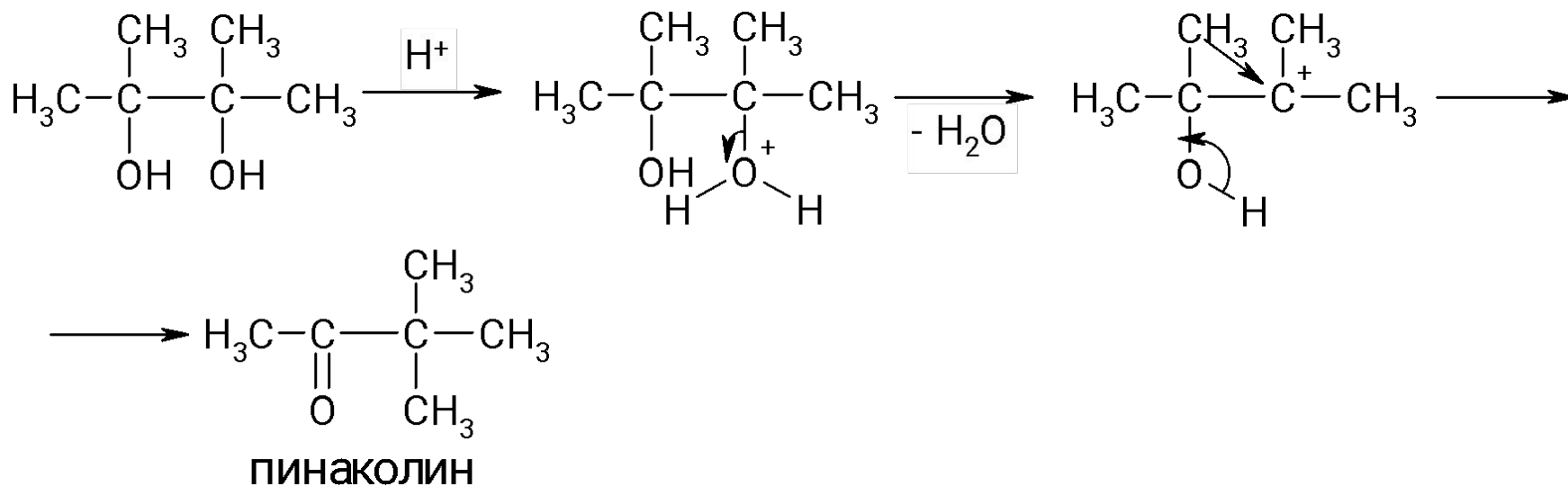


- Особым методом окисления вицинальных диолов является окисление их HIO_4 или ацетатом свинца. При этом образуются альдегиды, кетоны или их смесь.



Пинакон-пинаколиновая перегруппировка

- **Пинаконы** – это вицинальные диолы, в которых обе ОН-группы связаны с третичными атомами углерода.



Применение

- Этиленгликоль используется главным образом для производства лавсана и для приготовления антифризов — водных растворов, замерзающих значительно ниже 0°C (использование их для охлаждения двигателей позволяет автомобилям работать в зимнее время). Глицерин широко используется в кожевенной, текстильной промышленности при отделке кож и тканей и в других областях народного хозяйства. Наиболее важной областью применения глицерина является производство тринитрата глицерина (неверно называемого нитроглицерином) — это сильное взрывчатое вещество, которое взрывается от удара, а также лекарство (сосудорасширяющее средство). Сорбит (шестиатомный спирт) используется как заменитель сахара для больных диабетом.