

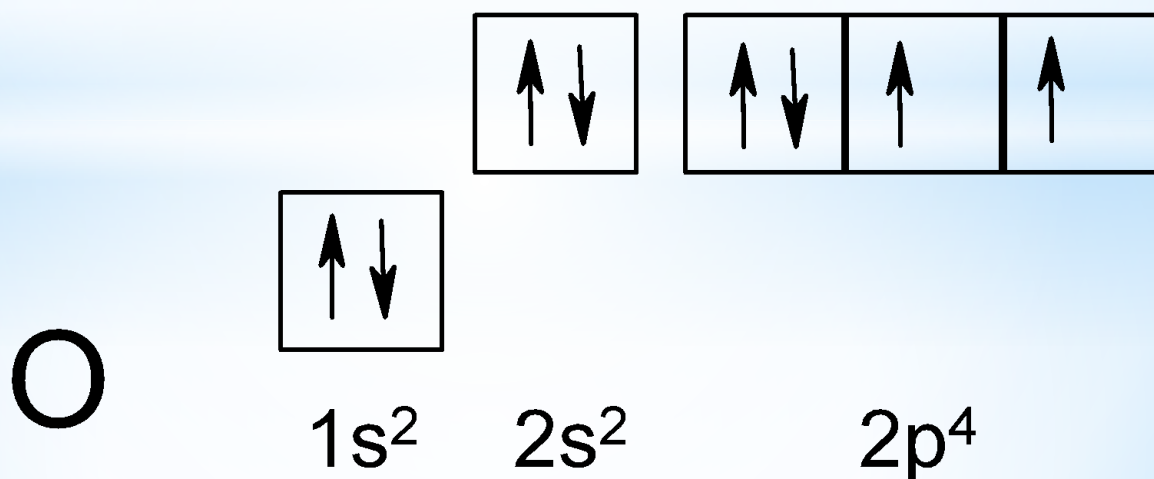
*** ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Лекция 9

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

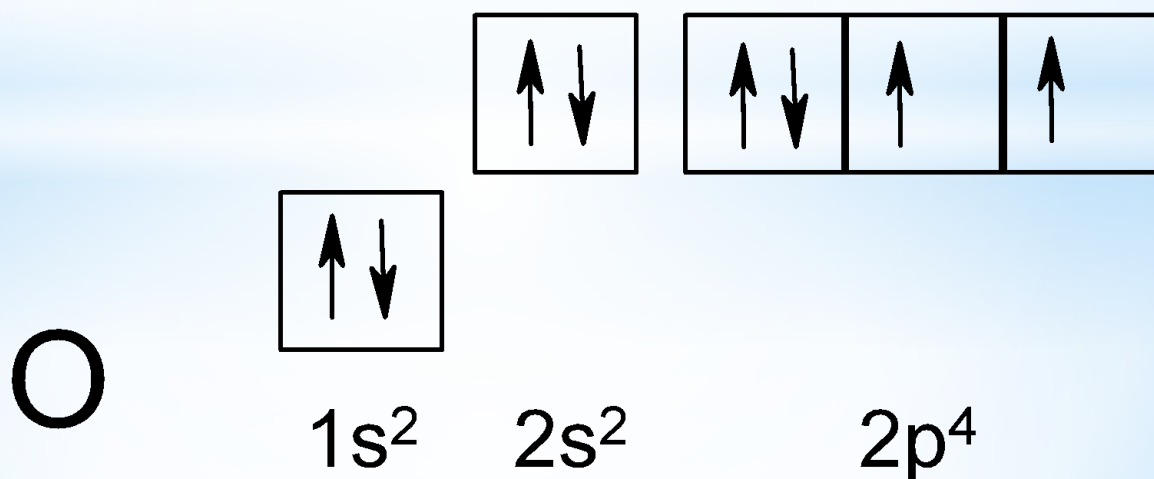
* КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

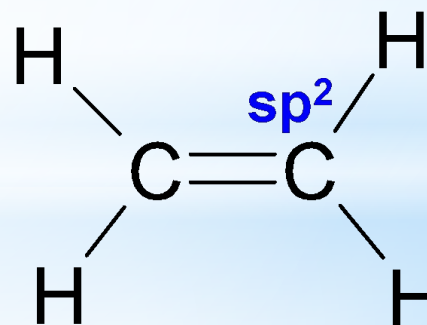
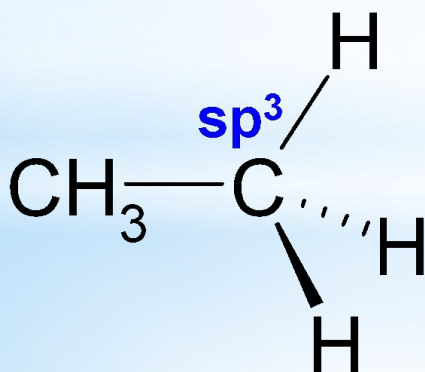
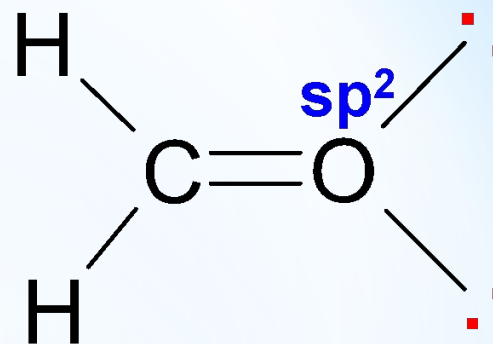
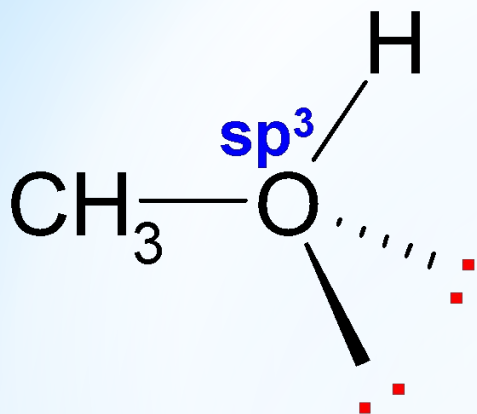
электронное строение атома кислорода



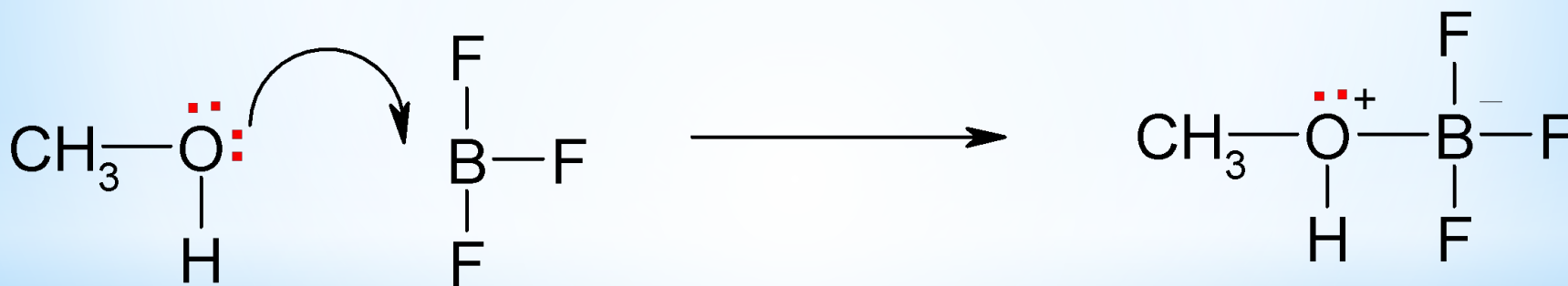
* КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

электронное строение атома кислорода





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

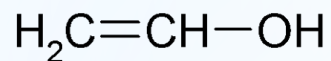


*СПИРТЫ и ФЕНОЛЫ



этанол

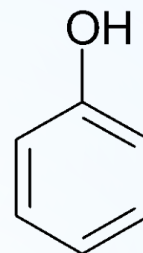
(этиловый спирт)



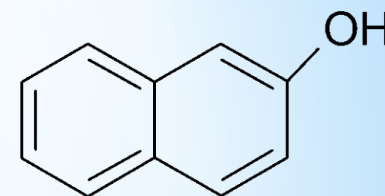
этенол

(виниловый спирт)

спирты



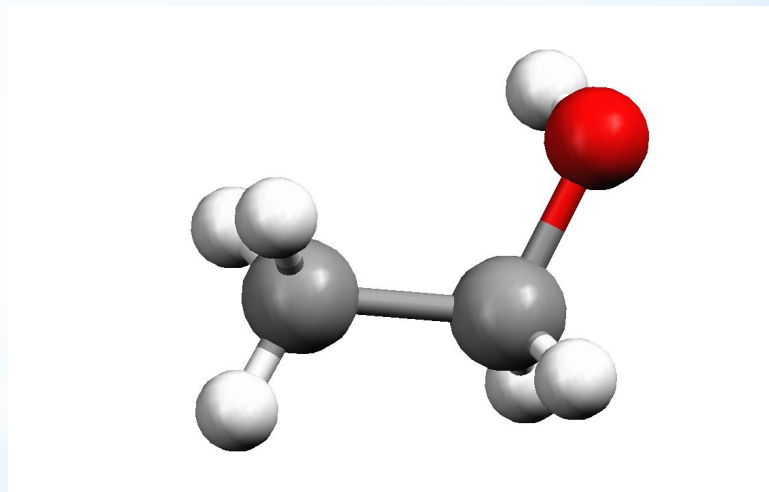
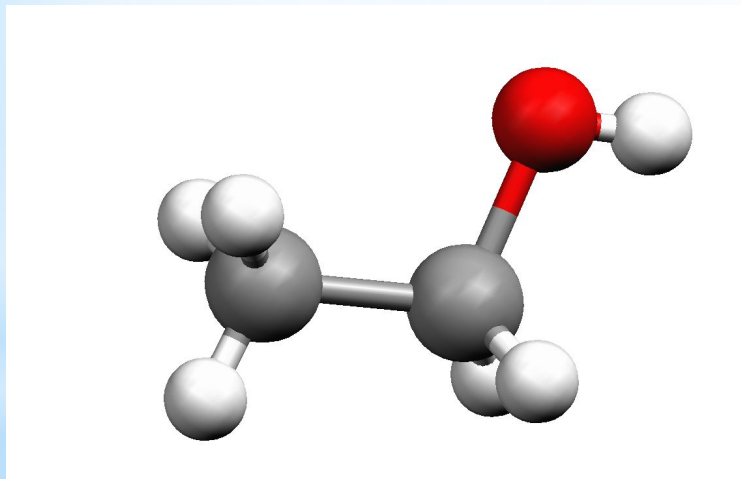
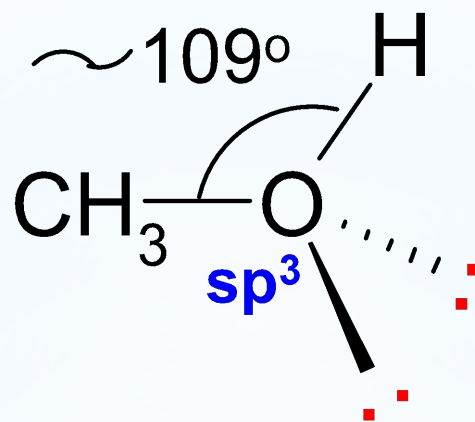
фенол



β -нафтол

фенолы

* 1. Строение и классификация



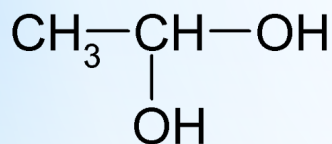
Две конформации этанола в кристаллическом состоянии
P.-G. Jonsson // Acta Crystallogr., Sect. B, 1976, Vol. 32,

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

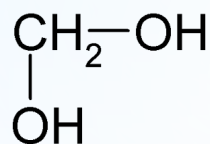
1). Одноатомные спирты (моноолы)



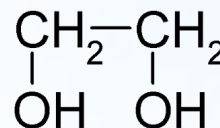
2). двухатомные спирты (диолы)



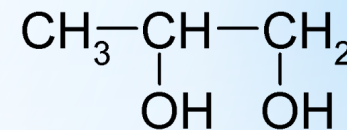
этандиол-1,1



метандиол



этандиол-1,2
(этиленгликоль)

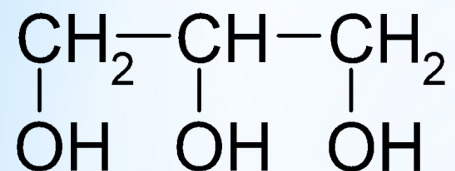


пропандиол-1,2
(пропиленгликоль)

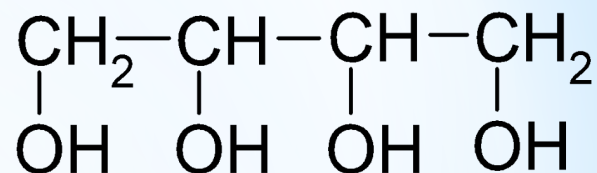
гем-диолы

гликоли

3). Многоатомные спирты



*пропантриол-1,2,3
(глицерин)*



*бутантетраол-1,2,3,4
(эритрит)*

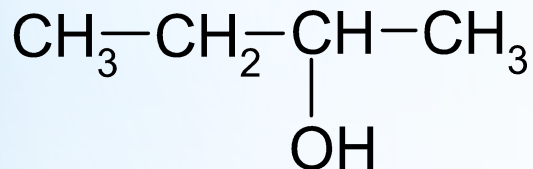
*2. Классификация по типу спиртового атома углерода

1). Первичные спирты.



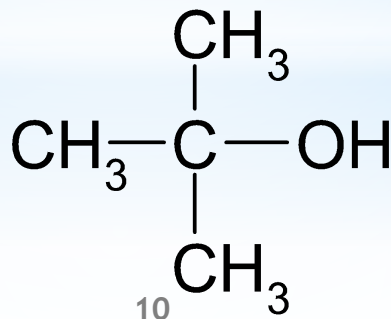
первичный бутиловый спирт
(бутанол-1)

2). Вторичные спирты.



вторичный бутиловый спирт
(бутанол-2)

3). Третичные спирты.

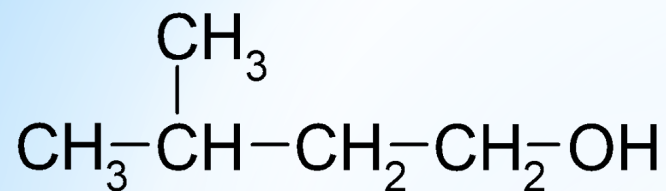


третичный
бутиловый спирт

(2-метилпропанол-2)

*2. Номенклатура

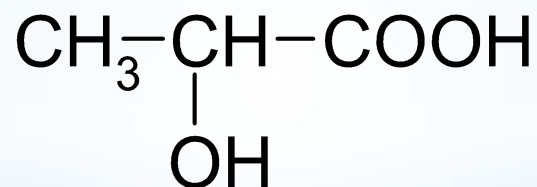
формула	тривиальное название	радикально- функциональное название	название по ИЮПАК
$\text{CH}_3\text{-OH}$	древесный спирт	метиловый спирт	метанол
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	винный спирт	этиловый спирт	этанол
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	-	пропиловый спирт	пропанол-1
$\begin{array}{c}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



3-метилбутанол-1



бутен-3-ол-1

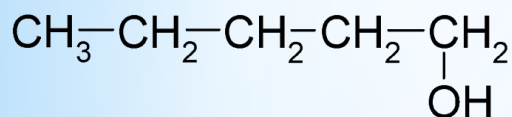


2-гидроксипропановая кислота
2-оксипропановая кислота

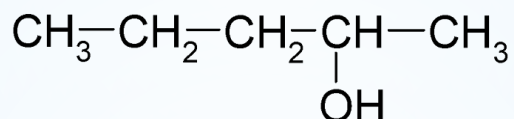
* 3. Изомерия

3.1. Структурная изомерия

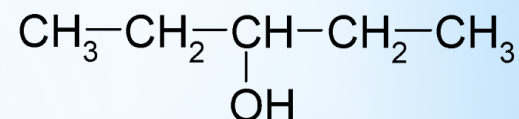
3.1. 1. Изомерия положения заместителей



пентанол-1

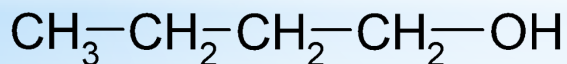


пентанол-2

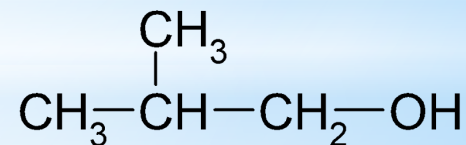


пентанол-3

3.1. 2. Изомерия углеродного скелета



бутанол-1

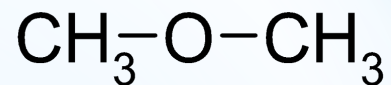


2-метилпропанол-1

3.1. 3. Межклассовая изомерия

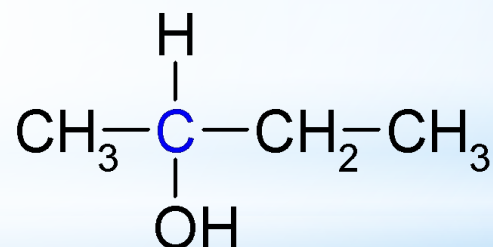
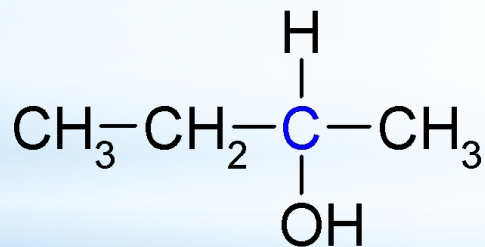


этанол



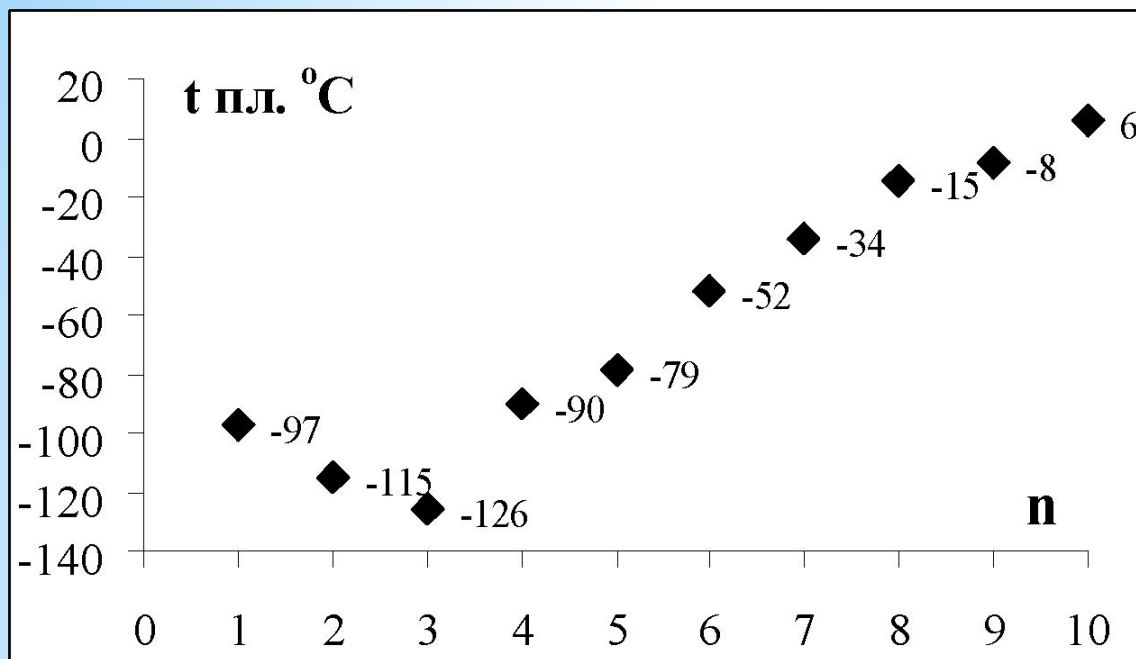
диметиловый эфир

3.2. Пространственная изомерия



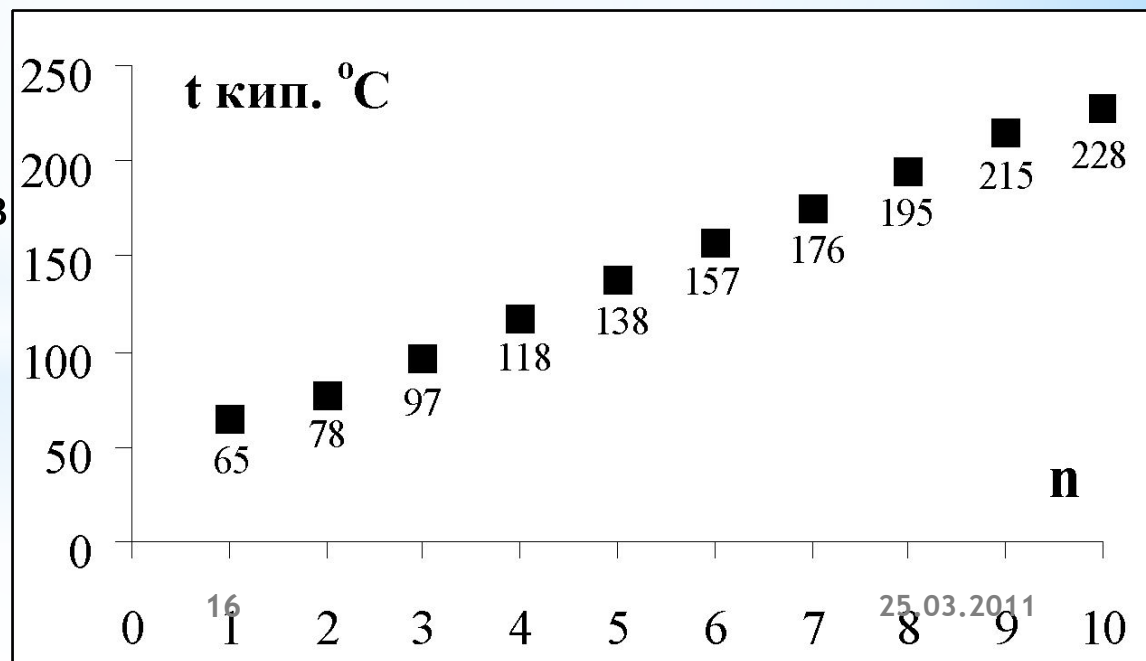
* 4. Физические и биологические свойства

- * 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}
($t_{\text{пл.}}$ додеканола-1 24°C),
одноатомные спирты
становятся твёрдыми телами

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

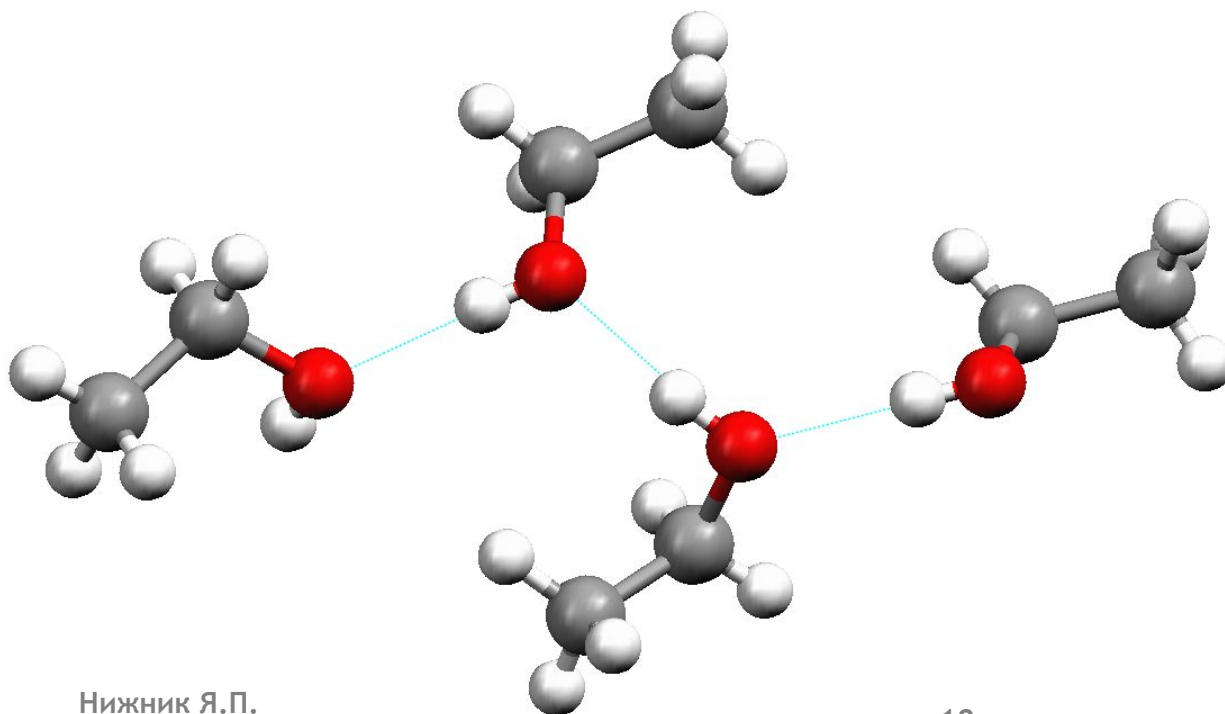
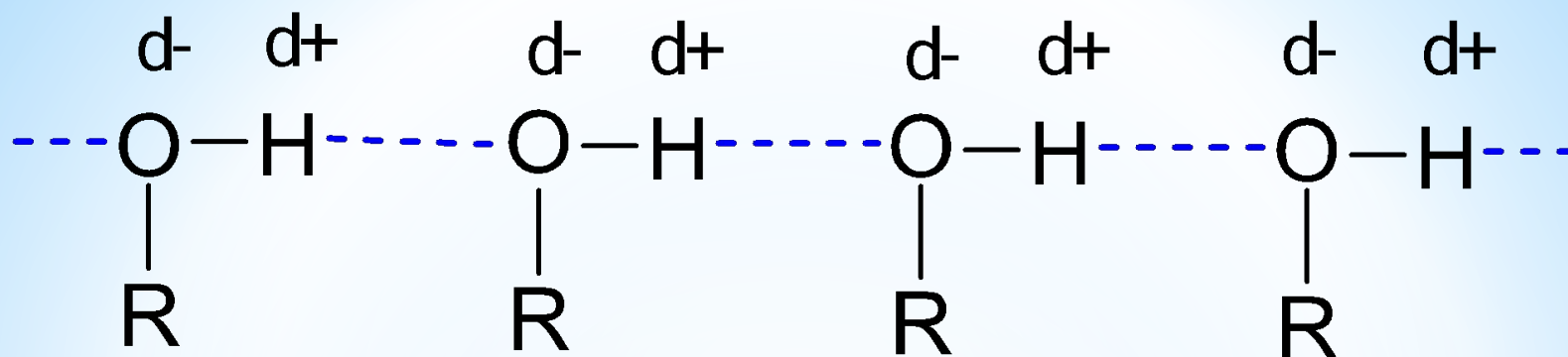


25.03.2011

* 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. °C	Эфир	формула	Т. кип. °C
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 порцию его, чтобы ослепнуть или даже умереть.

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

Предупреждаю товарищей!

Главное врач-биохимик-токсиколог Управления НКВД
Центральная научно-исследовательская лаборатория гигиены и эпидемиологии

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

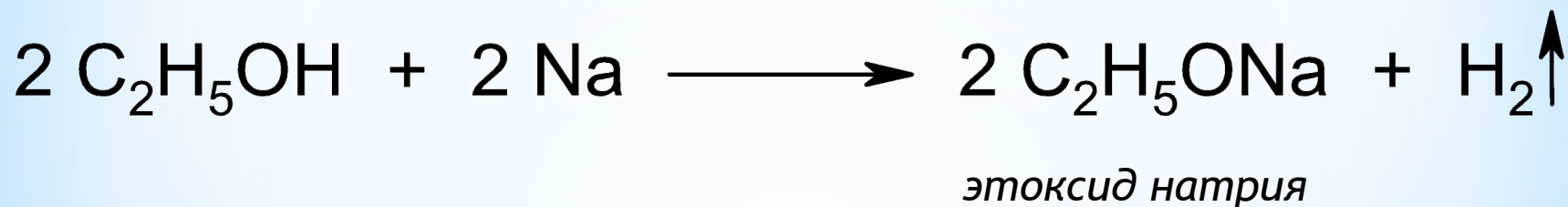
- * Токсическое действие метанола связано с угнетением центральной нервной системы, развитием тяжелого метаболического ацидоза, поражением сетчатки глаза и дистрофией зрительного нерва.
- * Летальная доза при приёме внутрь — 100 мл (без предварительного приёма этанола).
- * Клиника интоксикации
- * Опаьнение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

- * 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.



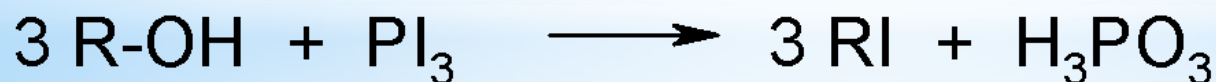
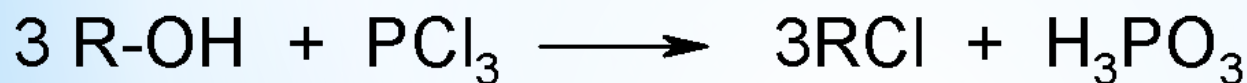
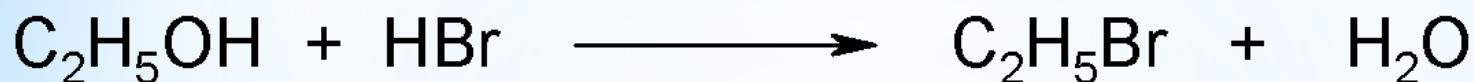
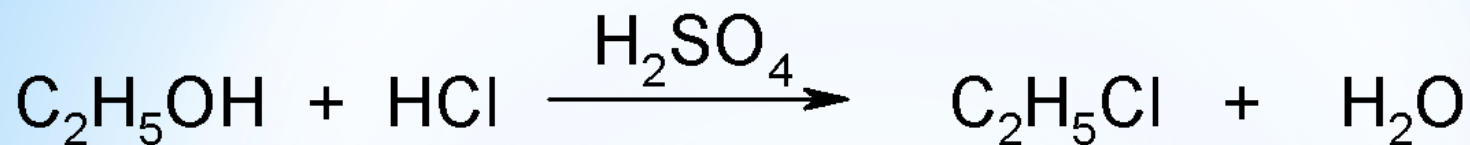
*5. Химические свойства

*5.1. Кислотные свойства спиртов

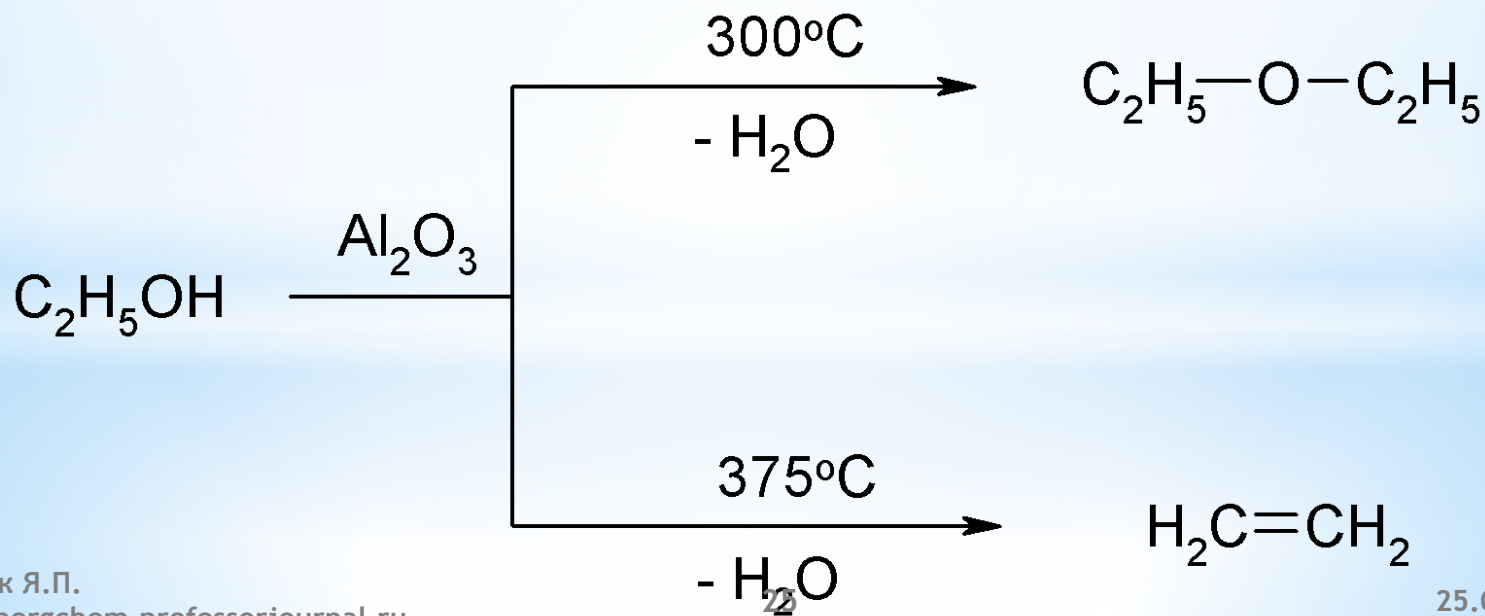
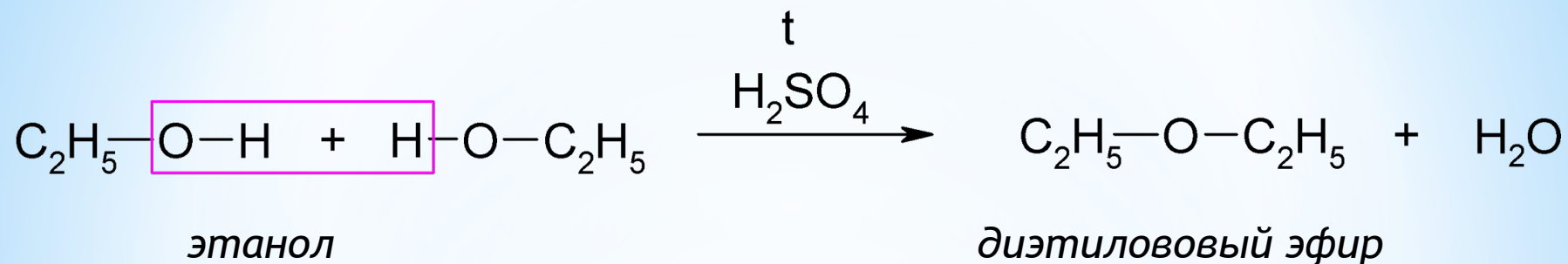


*5.2. Реакции нуклеофильного замещения

*5.2.1. Образование галогенопроизводных



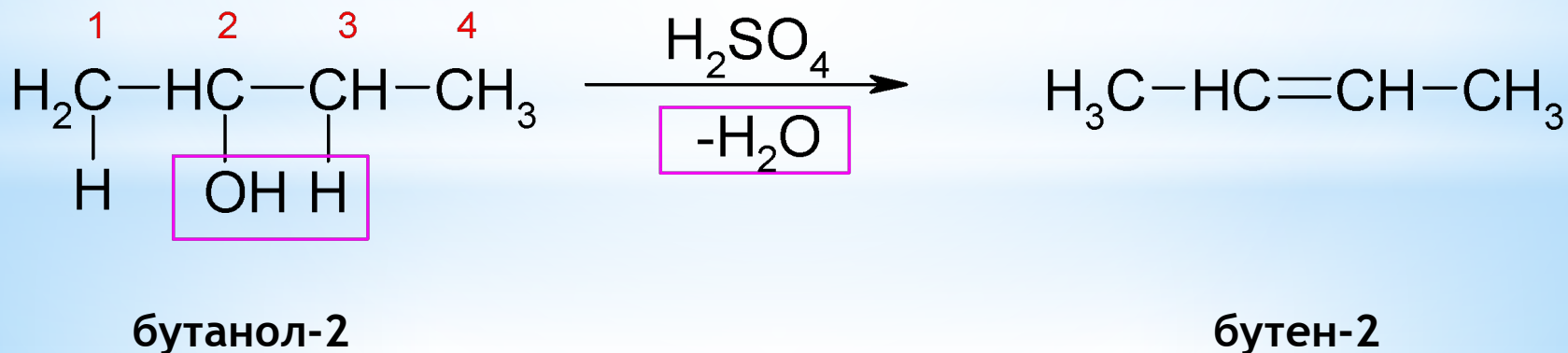
*5.2.2. Образование простых эфиров



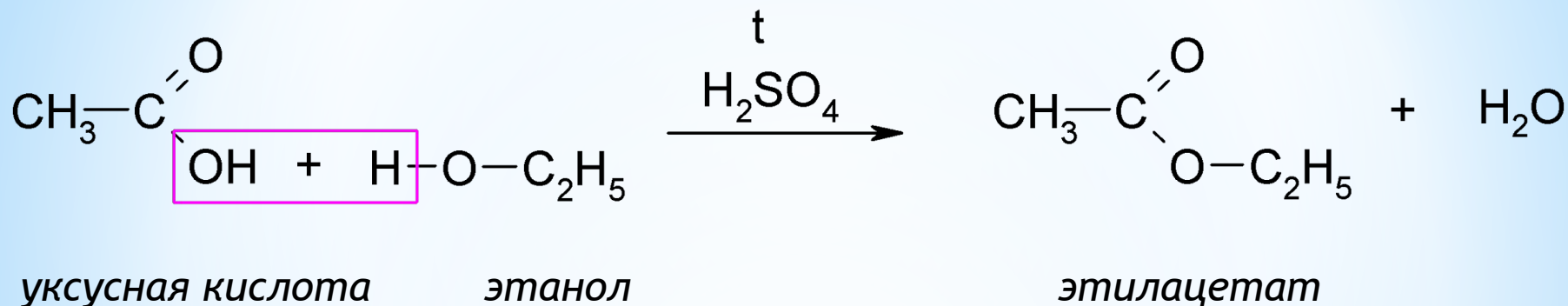
*5.3. Реакции элиминирования - внутримолекулярная дегидратация

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

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

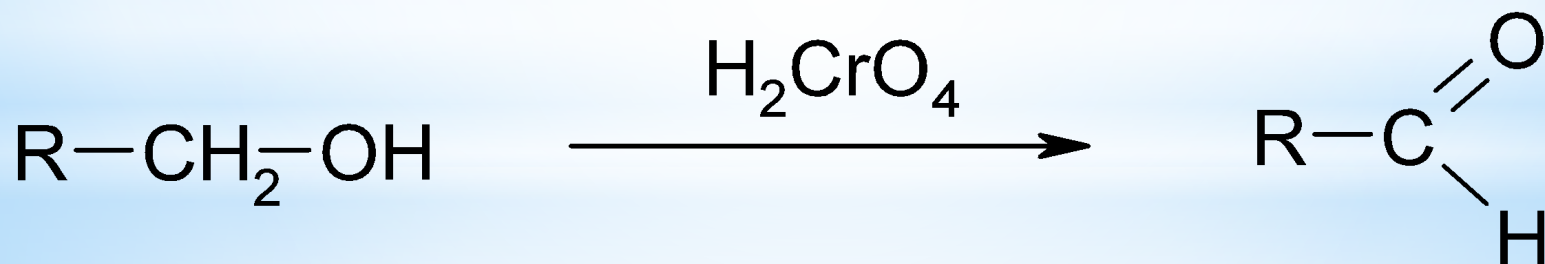


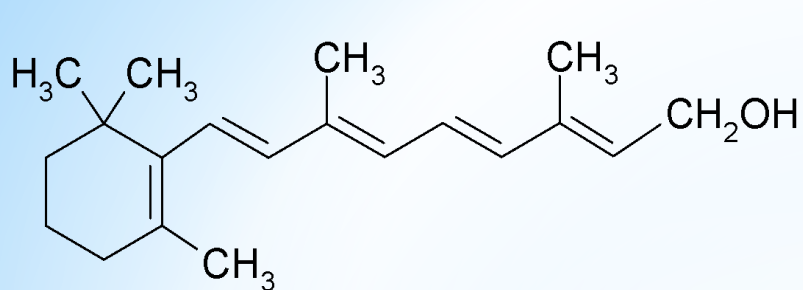
*5.2.3. Образование сложных эфиров



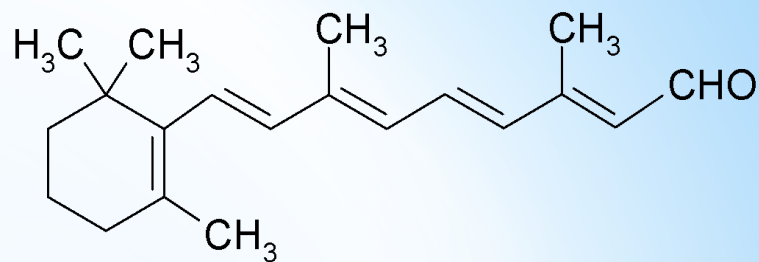
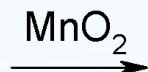
* 5.3. Реакции окисления спиртов

- * 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





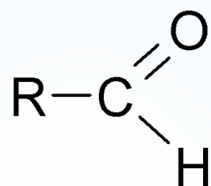
ретинол (витамин А)



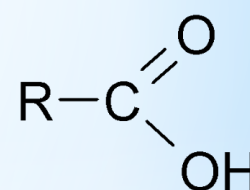
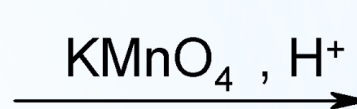
ретиаль



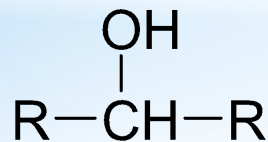
*первичный спирт
кислота*



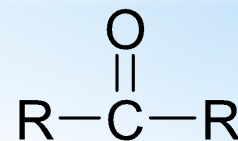
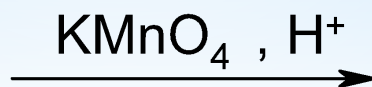
альдегид



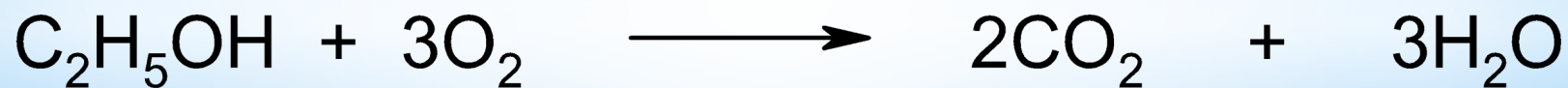
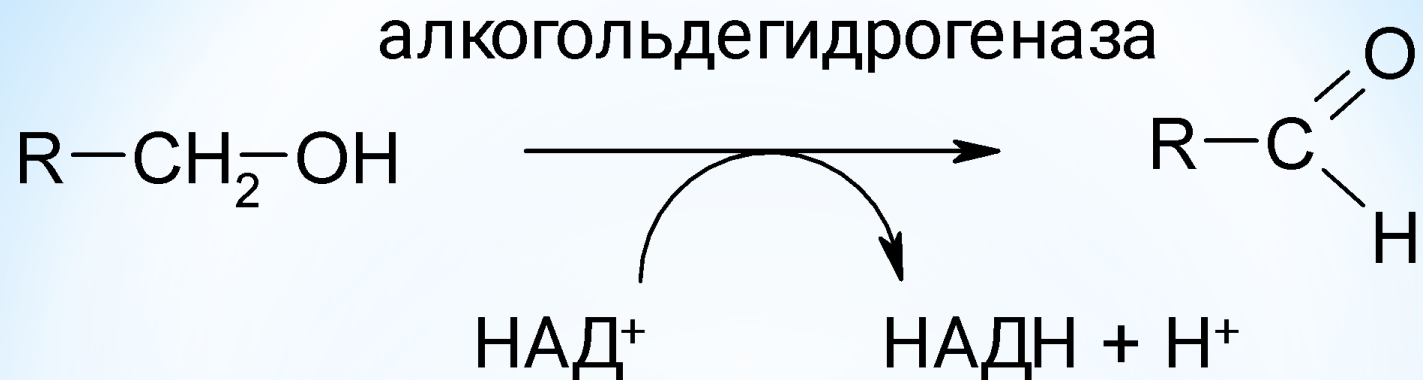
карбоновая



вторичный спирт

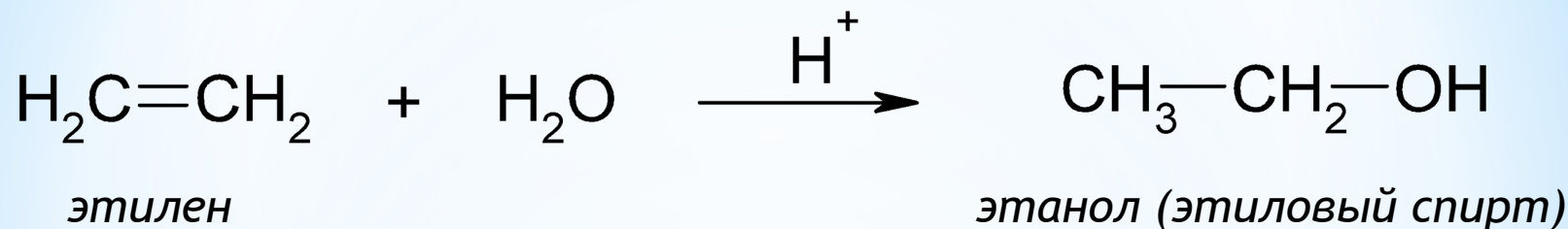


кетон

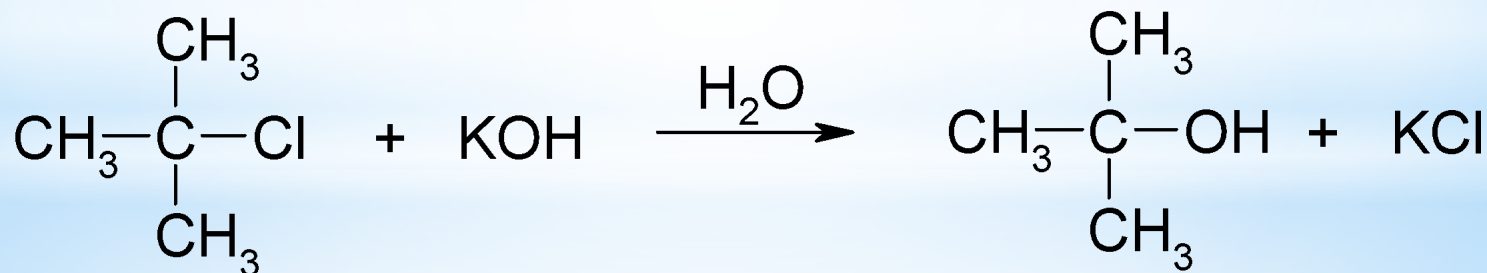


*6. Получение спиртов

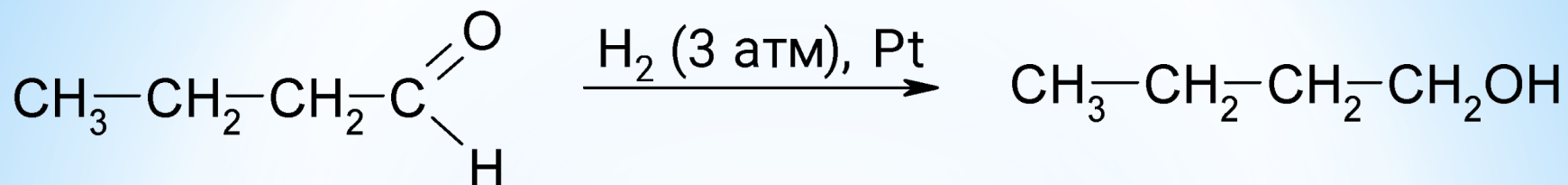
*6.1. Гидратация алкенов



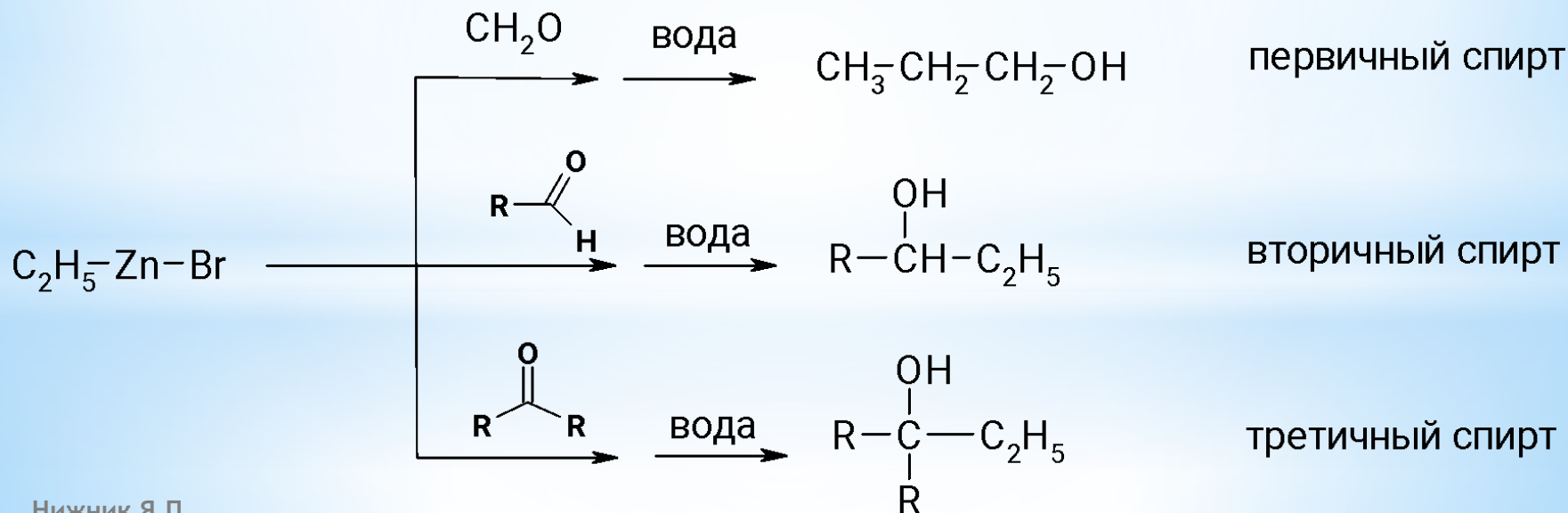
*6.2. Гидролиз алкилгалогенидов



*6.3. Восстановление альдегидов и кетонов



*6.4. Взаимодействие металлоорганических соединений с карбонильными соединениями

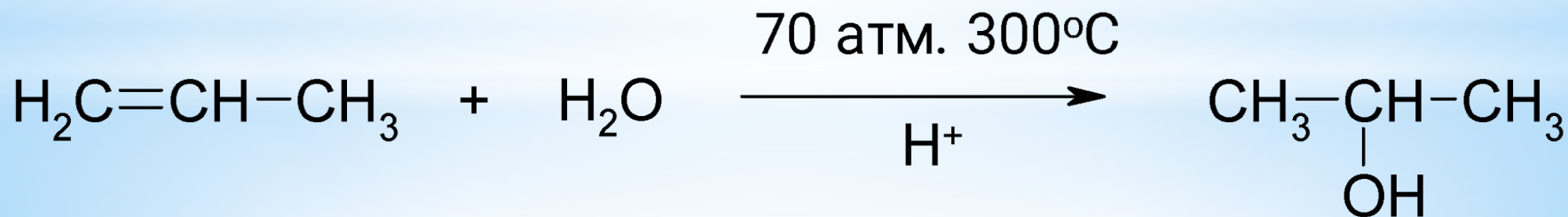
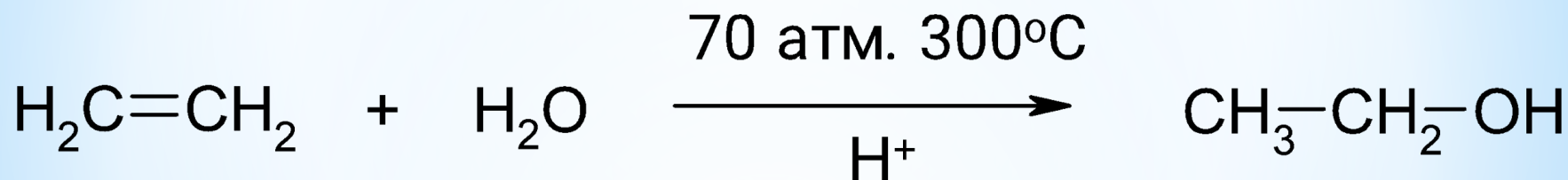
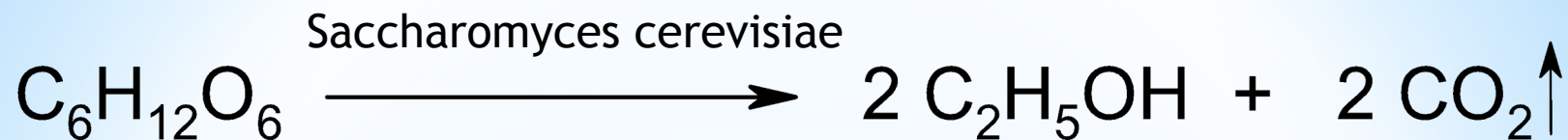


* 6.5. Промышленное получение спиртов

- * 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, Cr₂O₃) :



- * 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>

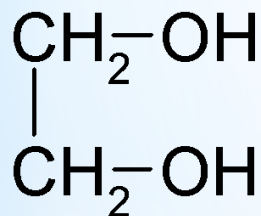


Хаим Вейцман (слева, в арабской традиционной одежде) и эмир Фейсал I

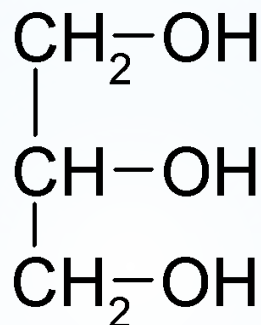
http://ru.wikipedia.org/wiki/Вейцман_Хаим

*МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

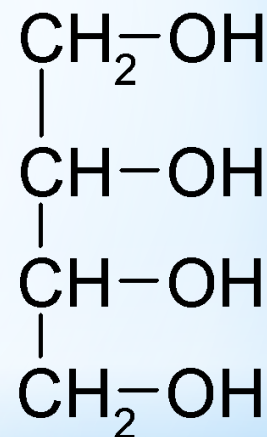
*1. Изомерия и номенклатура



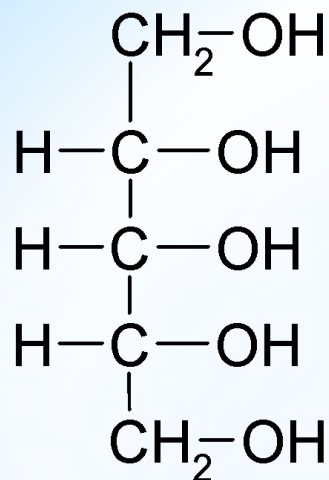
этиленгликоль



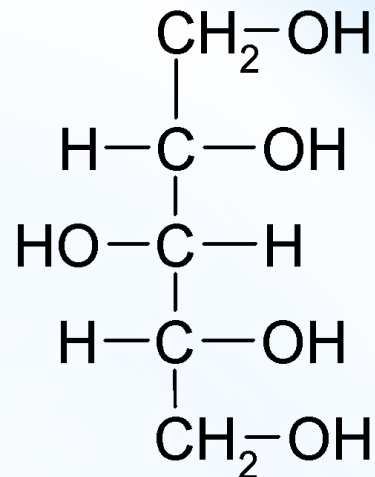
глицерин



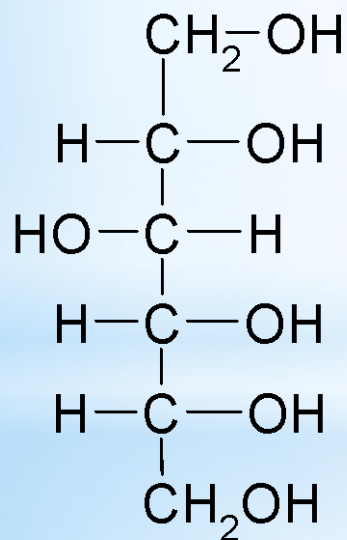
эритрит



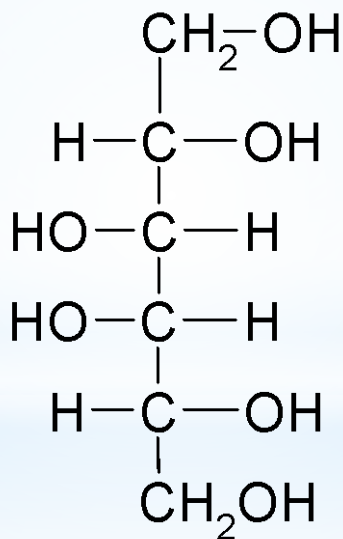
рибит



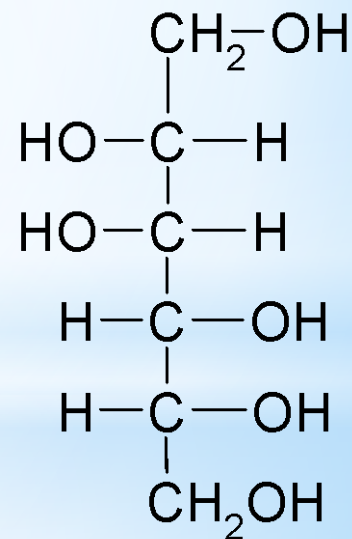
ксилит



D-сорбит (D-глюцит)



дульцит



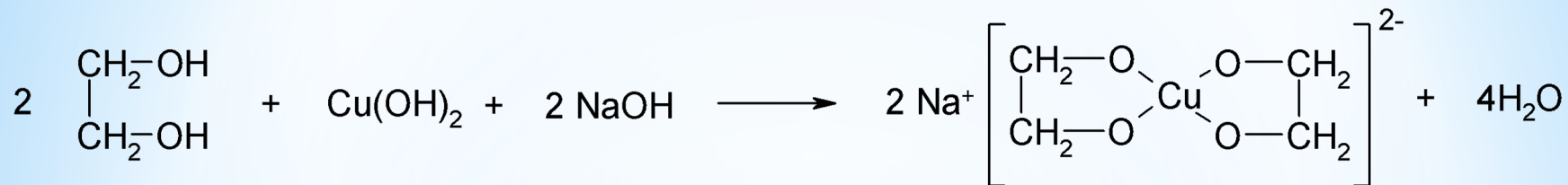
D- маннит

*2. Физические и биологические свойства

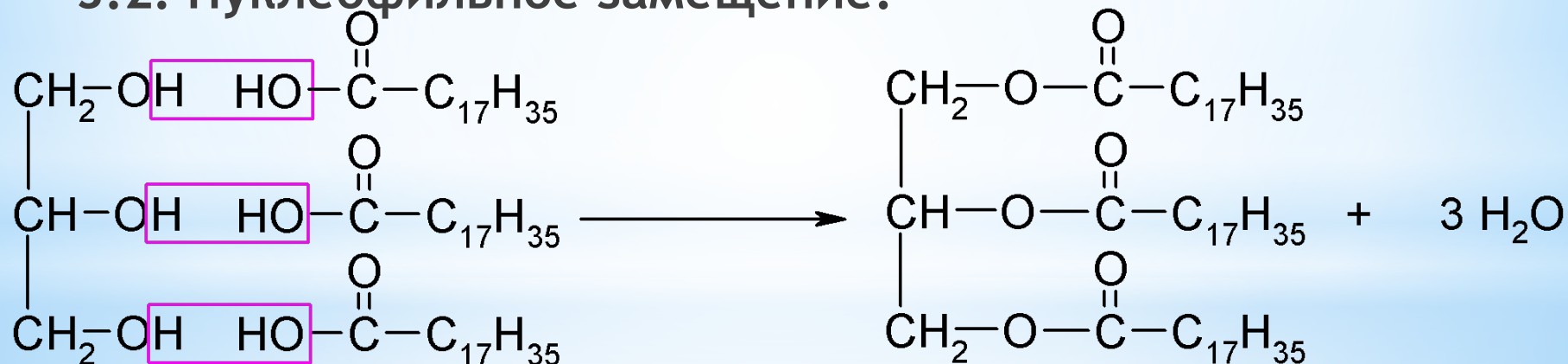
- *Этиленгликоль и пропиленгликоль являются высококипящими жидкостями, глицерин представляет собой очень вязкую жидкость. Многоатомные спирты с количеством гидроксигрупп больше трёх являются твёрдыми телами.
- *Многоатомные спирты прекрасно растворяются в воде. Это обусловлено наличием нескольких полярных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

* 3. Химические свойства

* 3.1. Кислотные свойства.

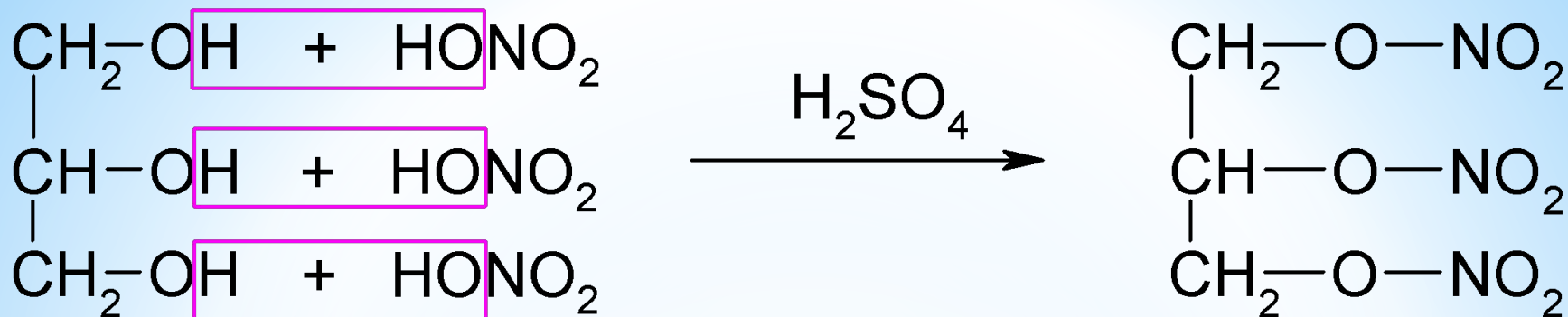


* 3.2. Нуклеофильное замещение.



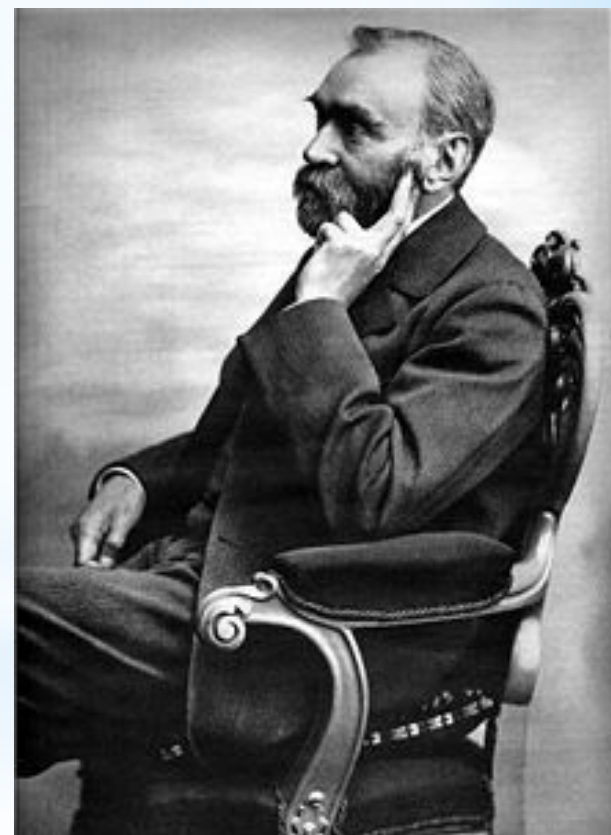
глицерин стеариновая кислота

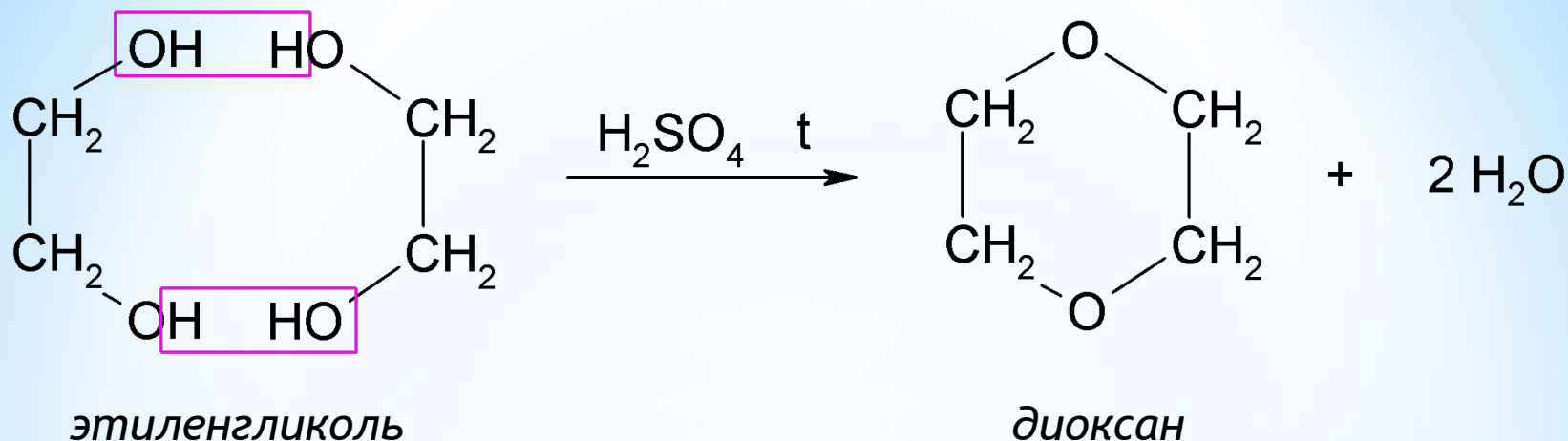
тристеароилглицерин
(тристеарин)



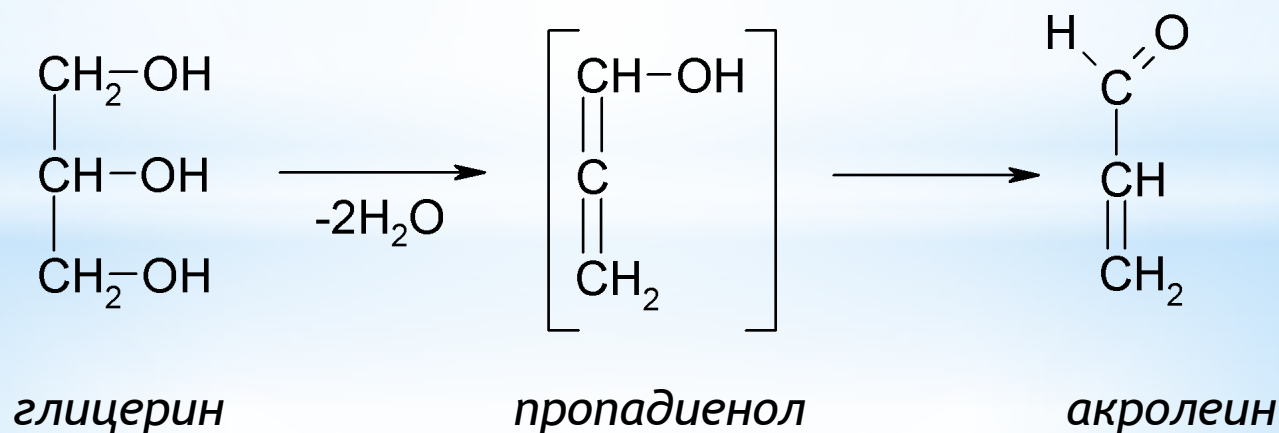
Нитроглицерин используется во взрывчатых веществах - динамитах и бездымных порохах - баллиститах. Динамит и баллистит были изобретены А. Нобелем в 1867 и 1888 годах.

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

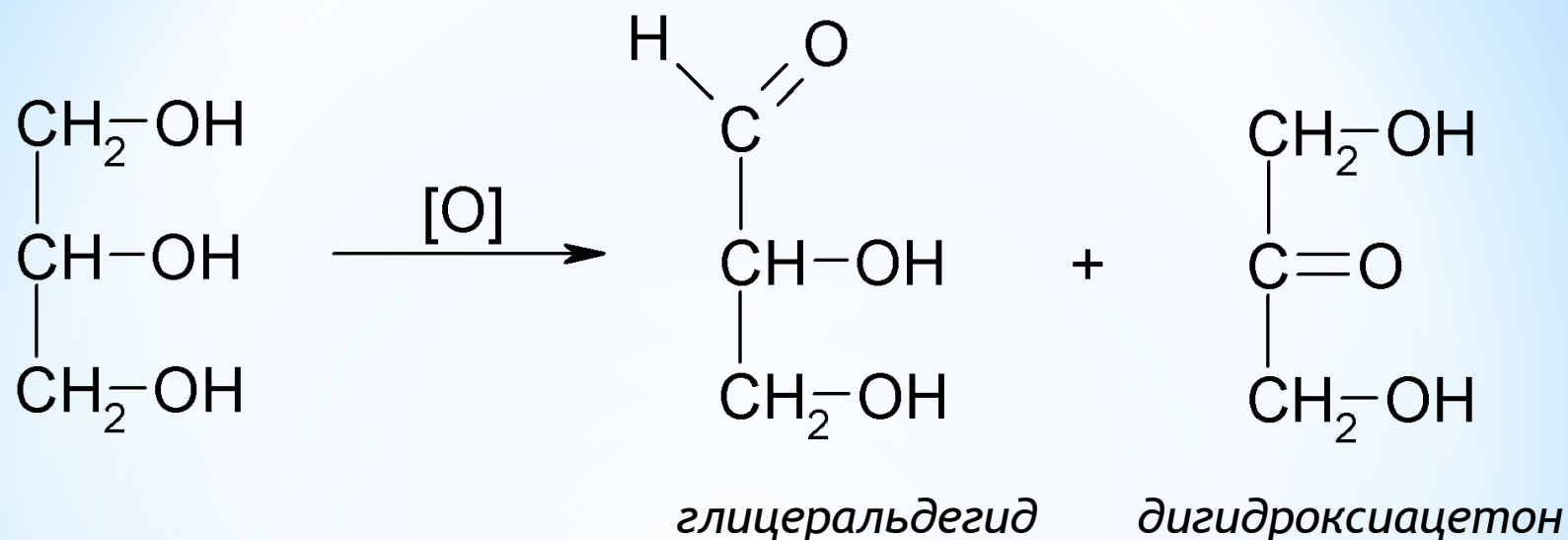




3.3. Реакции элиминирования - внутримолекулярная дегидратация.

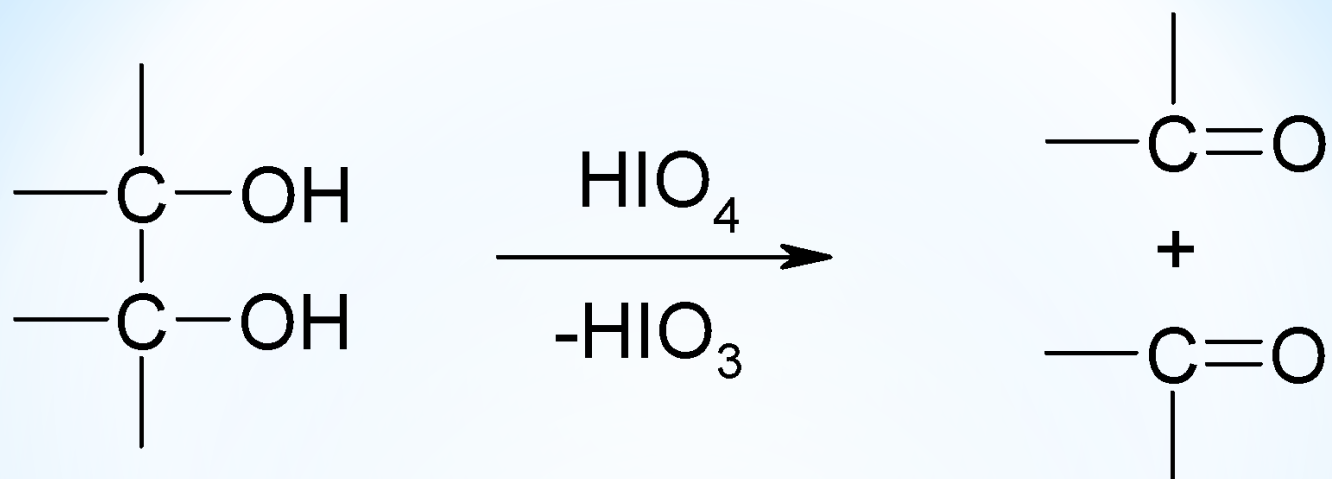


*3.4. Окисление



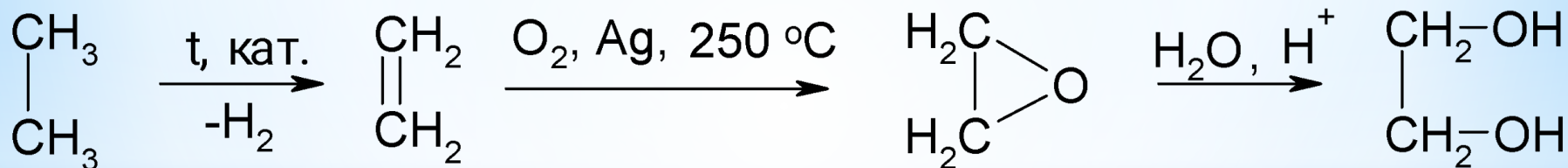
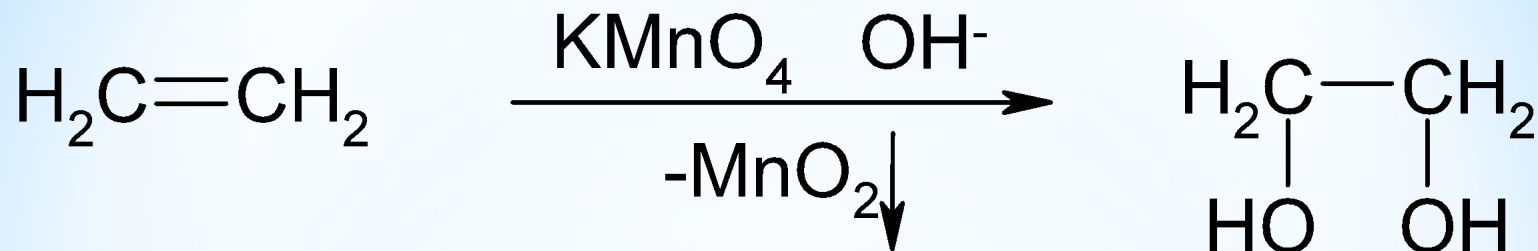
При действии мягких окислителей ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, O_2/Pt , $\text{Br}_2/\text{сода}$) окисляется только одна спиртовая группа - первичная или вторичная.

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



периодатное окисление -
окисление йодной кислотой

*4. Получение



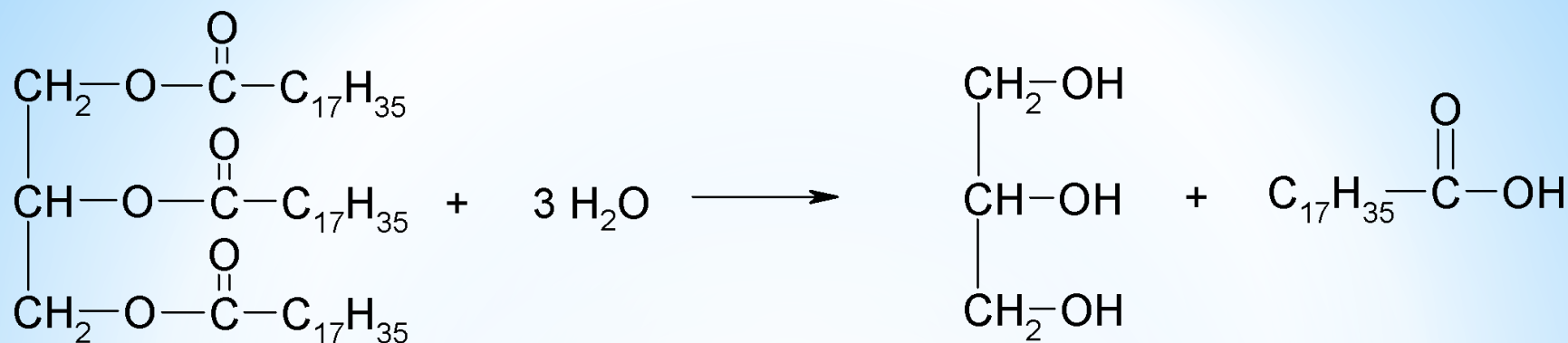
этан

этилен

этиленоксид

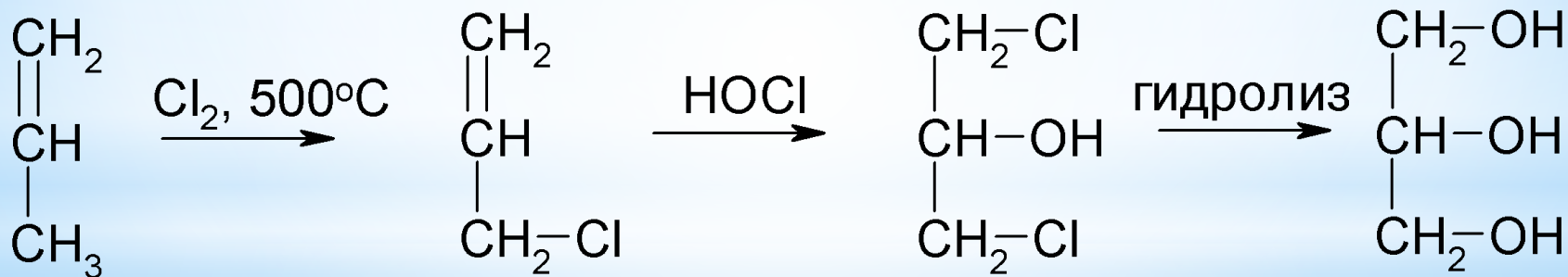
этиленгликоль

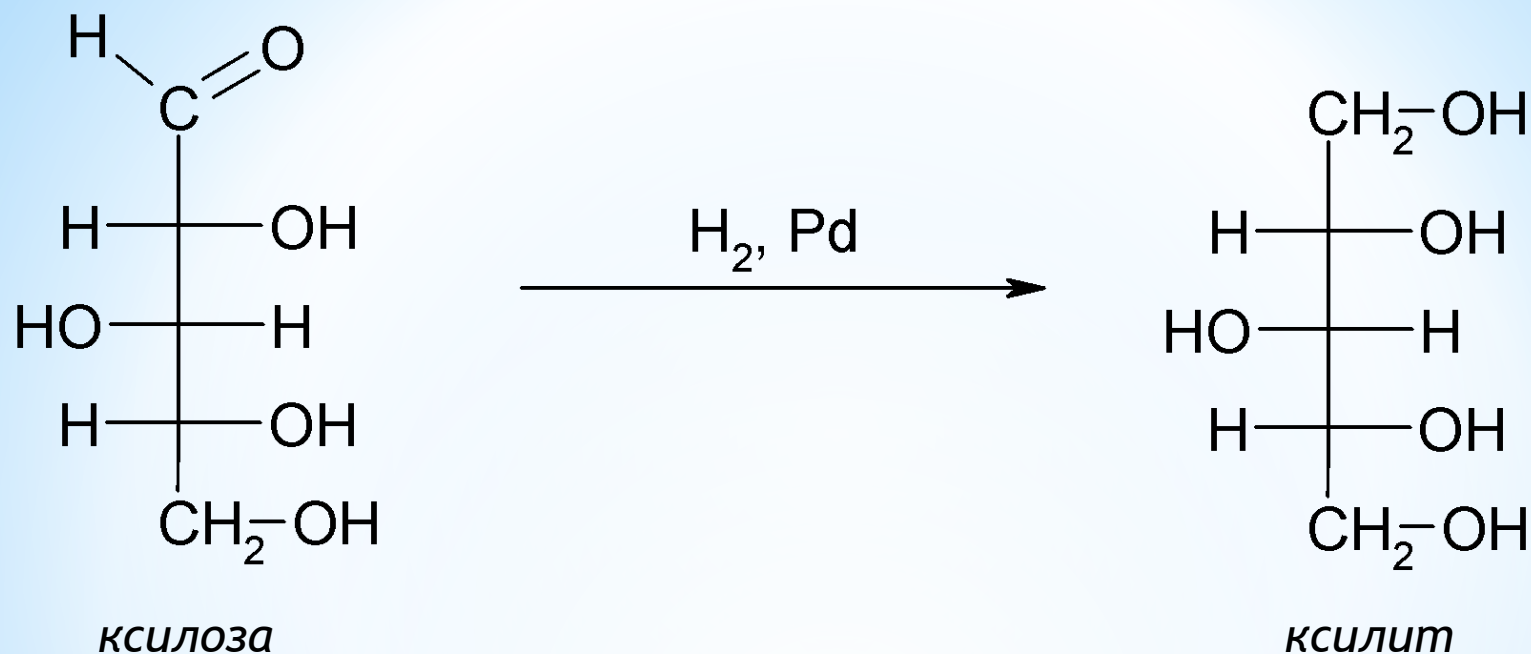
Этиленгликоль - бесцветная вязкая жидкость, $t_{\text{кип}} 197,6^\circ\text{C}$. Применяется как компонент антифризов и в производстве полимеров, взрывчатых и душистых веществ.



жир (тристеароилглицерин)

глицерин стеариновая кислота





Многоатомные спирты часто встречаются в природе.

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

Маннит - в так называемой манне - застывшем соке ясеня

Дульцит - содержится в мадагаскарской манне.

**Спасибо
за
Ваше внимание!**