

Реакционная способность гидроксипроизводных и их тиоаналогов.

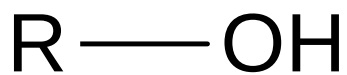
СПИРТЫ

**Спирты – это производные у/в,
в молекулах которых
содержится одна или
несколько гидроксильных ОН
– групп, связанных с
насыщенным атомом
углерода.**

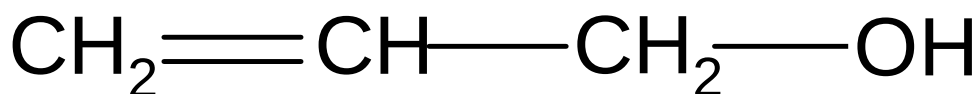
КЛАССИФИКАЦИЯ

По числу OH – групп спирты
делятся на

- **одноатомные**

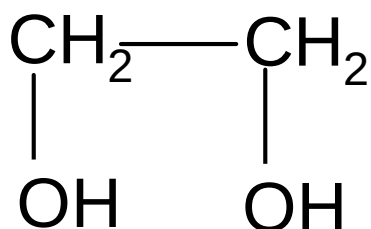


этанол

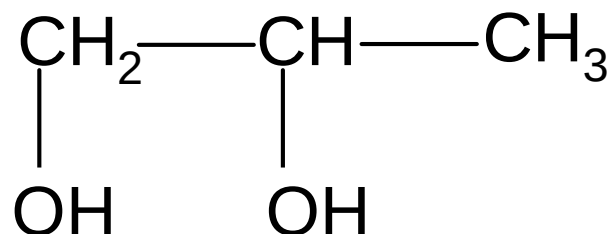


аллиловый спирт

● двухатомные (диолы)

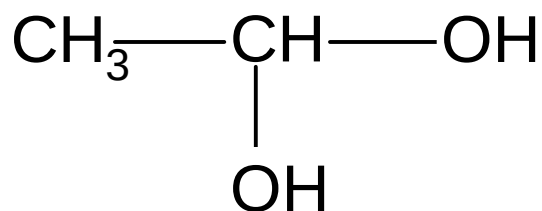


1,2-этандиол
этиленгликоль



1,2-пропандиол
пропиленгликоль

вицинальные

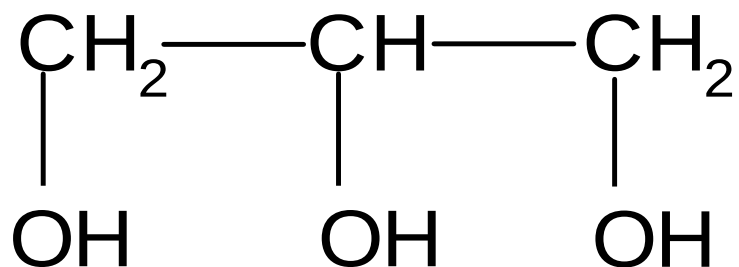


1,1-этандиол

геминальные

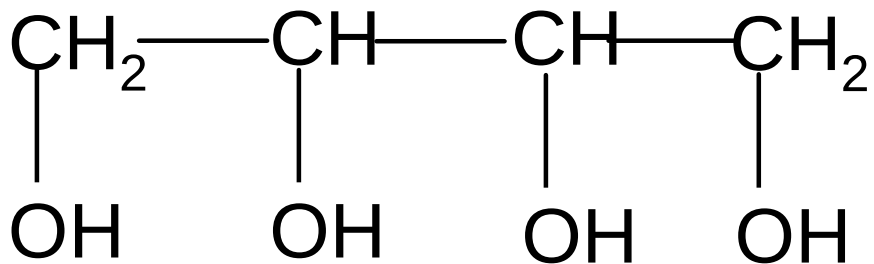
(не существуют в чистом виде)

- **трехатомные (триолы)**

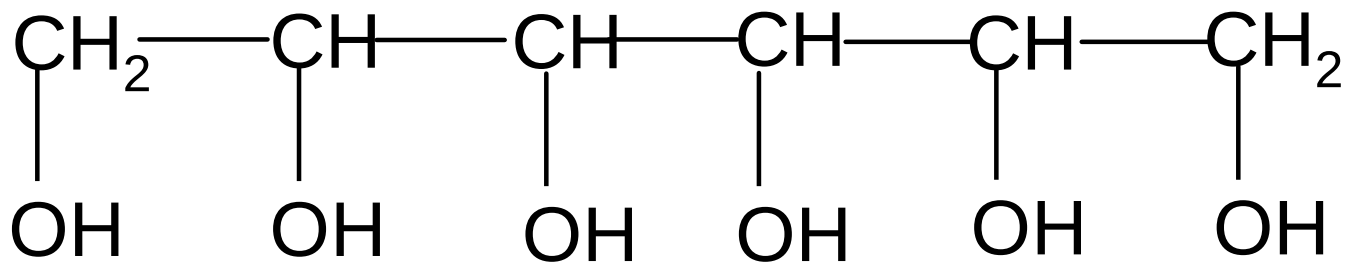


1,2,3-пропантриол
глицерин

- **многоатомные (полиолы)**



эритрит



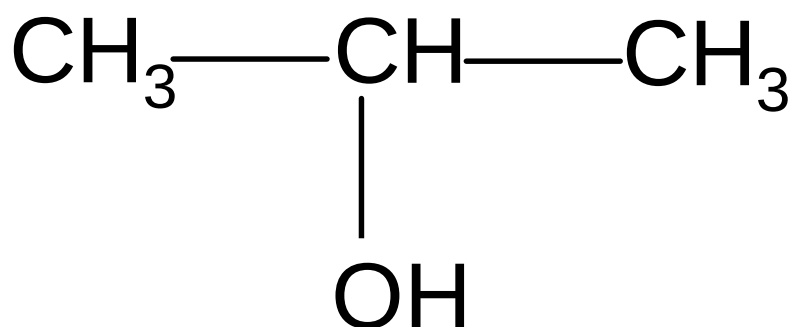
сорбит

В зависимости от положения ОН-групп различают

- **первичные**

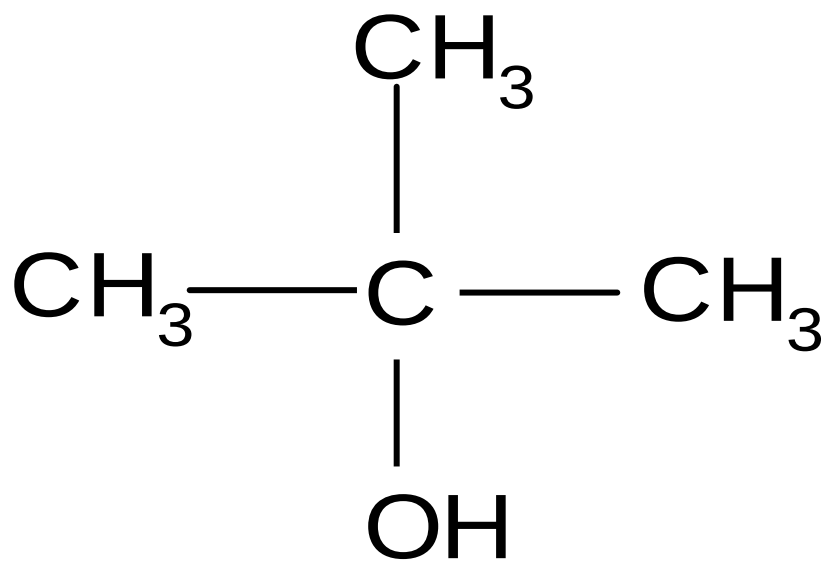


- **вторичные**



2-пропанол
изопропиловый спирт

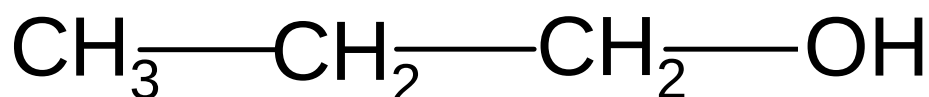
- третичные



2-метилпропанол-2
трет.бутиловый спирт

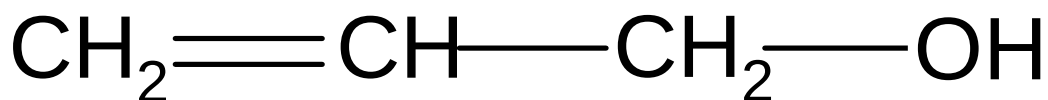
В зависимости от природы радикала R различают

- насыщенные



пропанол-1, н.пропиловый спирт

- **ненасыщенные**



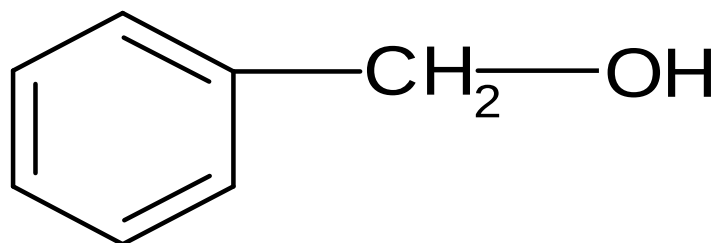
аллиловый спирт



виниловый спирт

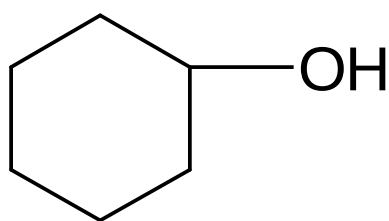
(не существует в чистом виде)

- **ароматические**

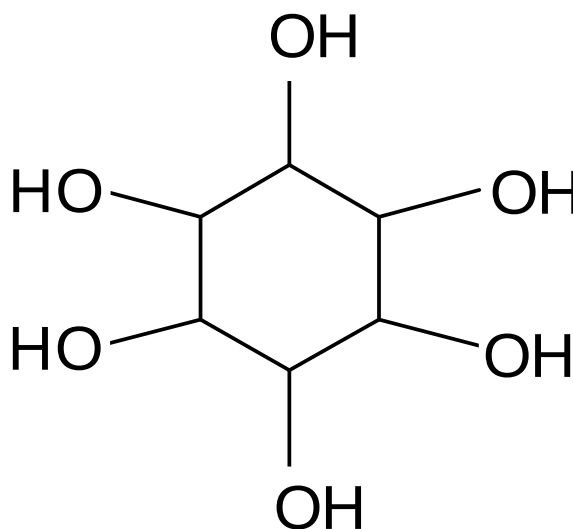


бензиловый спирт

- алициклические



циклогексанол



ИНОЗИТ

Физические свойства

Спирты $C_1 - C_{11}$ – жидкости,
 C_{12} и выше – твердые
вещества.

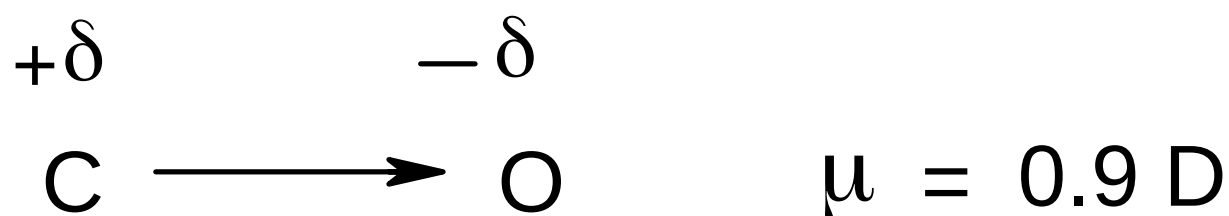
Низшие спирты имеют характерный запах, жгучий вкус, обладают сильным физиологическим действием;

спирты C_4 – C_5 имеют удушливый сладковатый запах;

высшие спирты запаха не имеют.

Относительная плотность меньше 1.

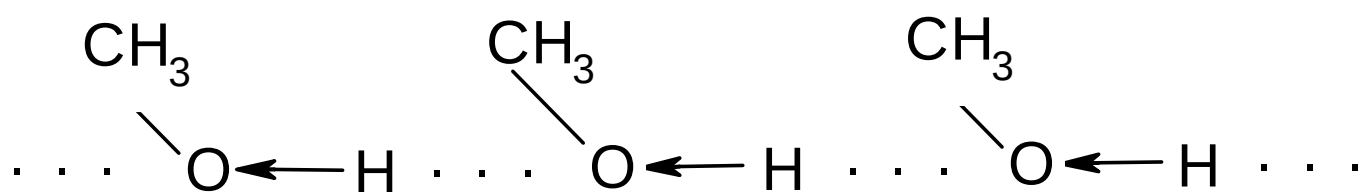
Спирты — полярные соединения:



Низшие спирты (до C_3) с водой смешиваются в любых соотношениях.

С увеличением у/в радикала растворимость в воде уменьшается, возрастает гидрофобность молекулы.

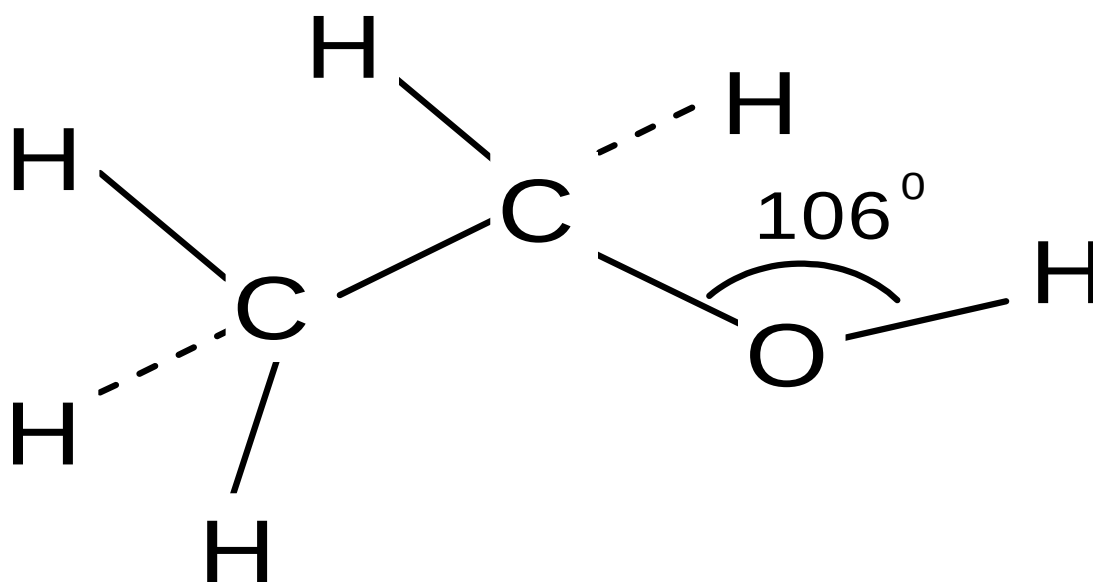
**Спирты способны к
межмолекулярной
ассоциации:**



**$T_{\text{кип.}}$ и $T_{\text{пл}}$ у спиртов выше, чем
у соотв-ющих у/в и
галогенпроизводных.**

**Способность этилового спирта
к образованию водородных
связей лежит в основе его
антисептических свойств.**

Электронное строение алканолов на примере этанол:



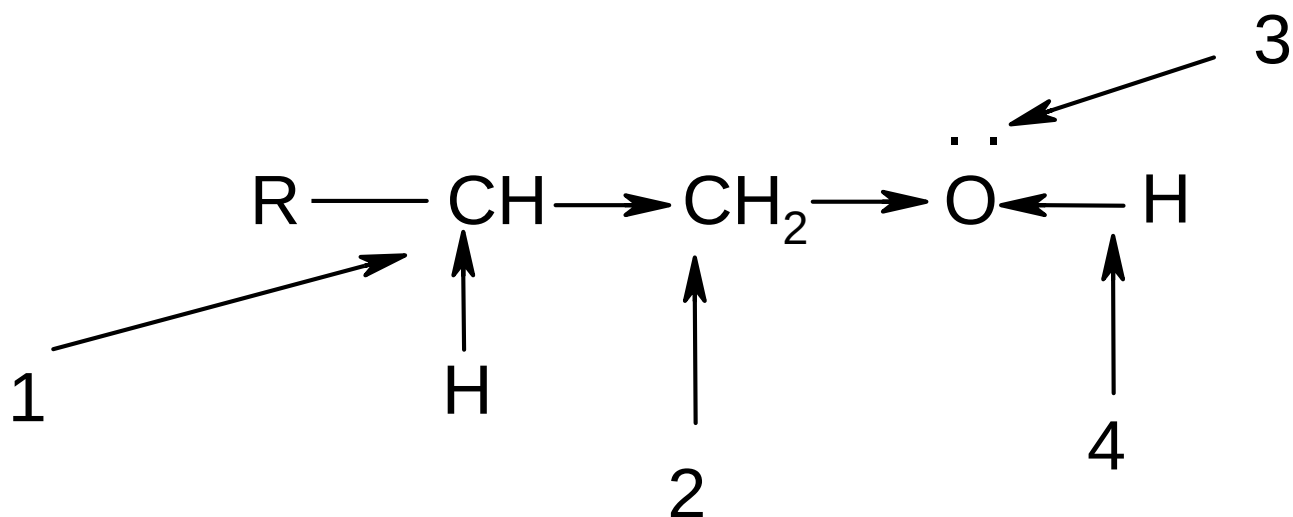
$l(\text{C}-\text{C}) = 0,154 \text{ нм};$

$l(\text{C}-\text{O}) = 0,144 \text{ нм};$

$$l(\text{O-H}) = 0,097 \text{ нм}$$

Химические свойства

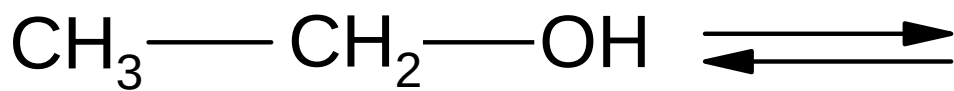
Спирты **обладают**
разнообразной **реакционной**
способностью:



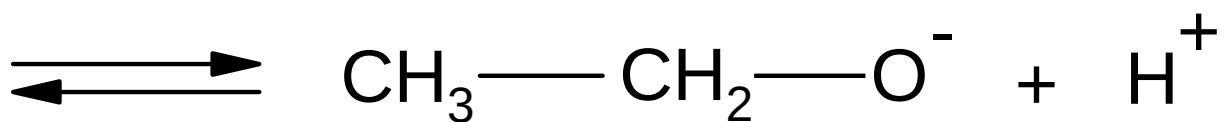
- 1 β - СН-кислотный центр
- 2 электрофильный центр
- 3 нуклеофильный центр и п-основной центр
- 4 ОН-кислотный центр (электрофильный)

I. Кислотно-основные свойства.

**Одноатомные спирты –
очень слабые кислоты:**

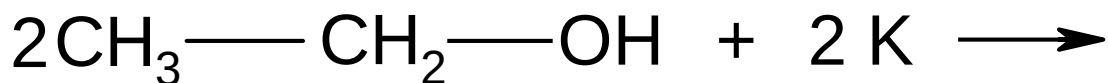
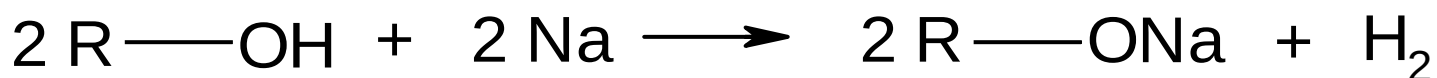


ЭТАНОЛ

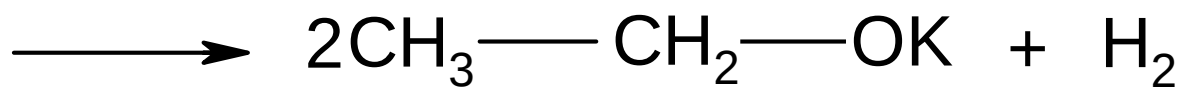


ЭТОКСИД - ИОН

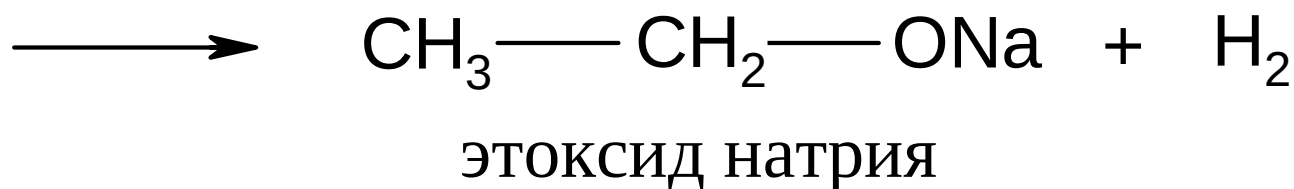
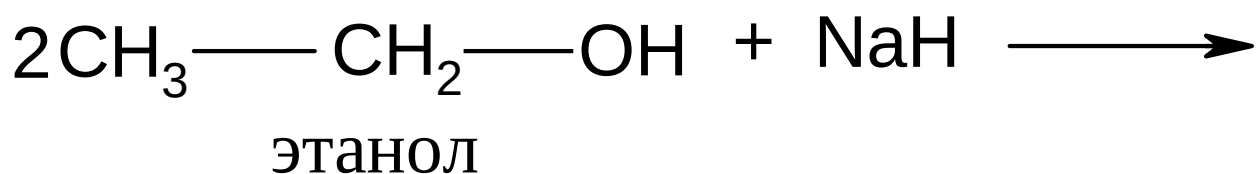
$$\text{pK}_a = 15,8$$



ЭТАНОЛ

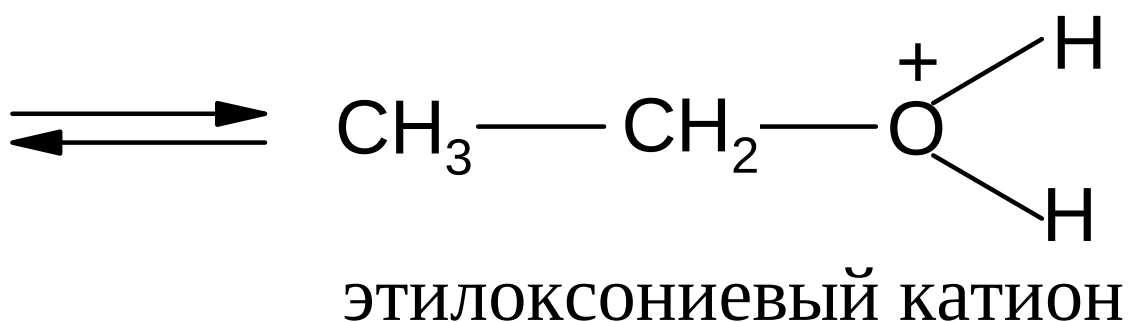
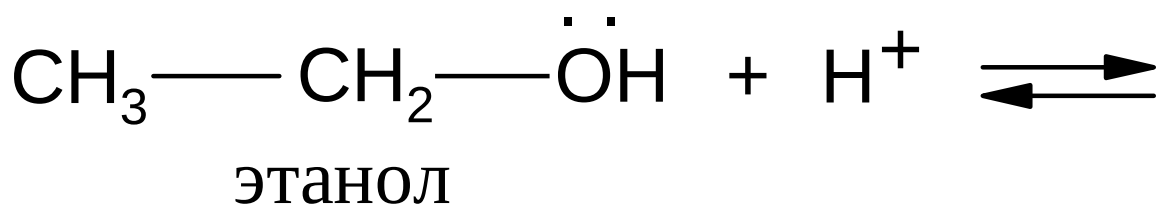


ЭТОКСИД КАЛИЯ



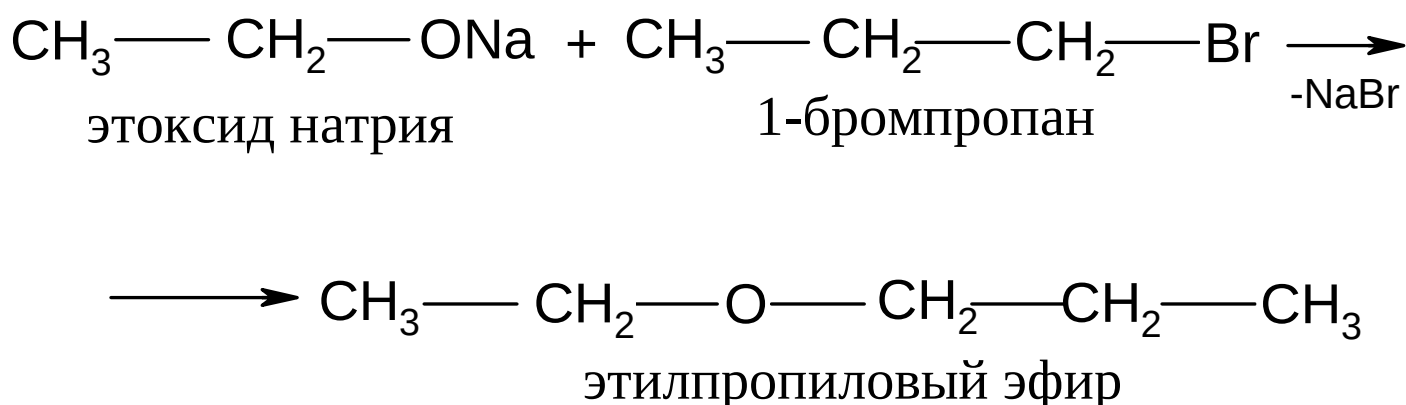
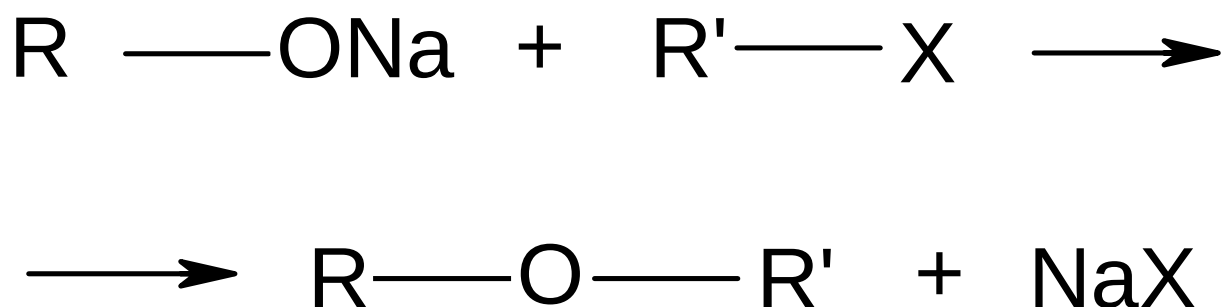
**Алкоголяты металлов – б/ц
твердые в-ва, легко
гидролизуются водой;
сильные основания.**

**Спирты – это очень слабые
основания за счет
неподеленной пары
электронов:**



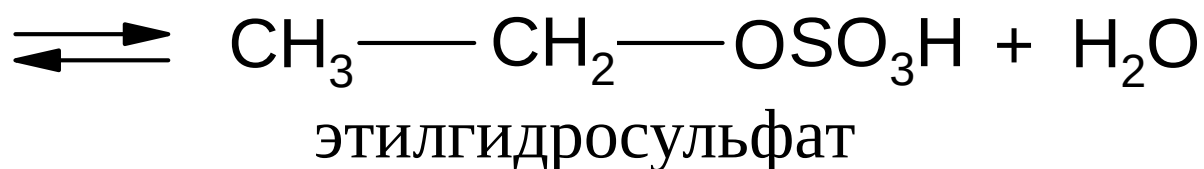
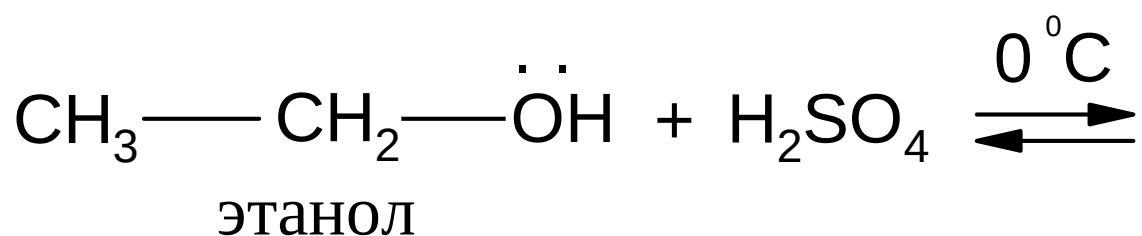
II. Реакции с участием нуклеофильного центра

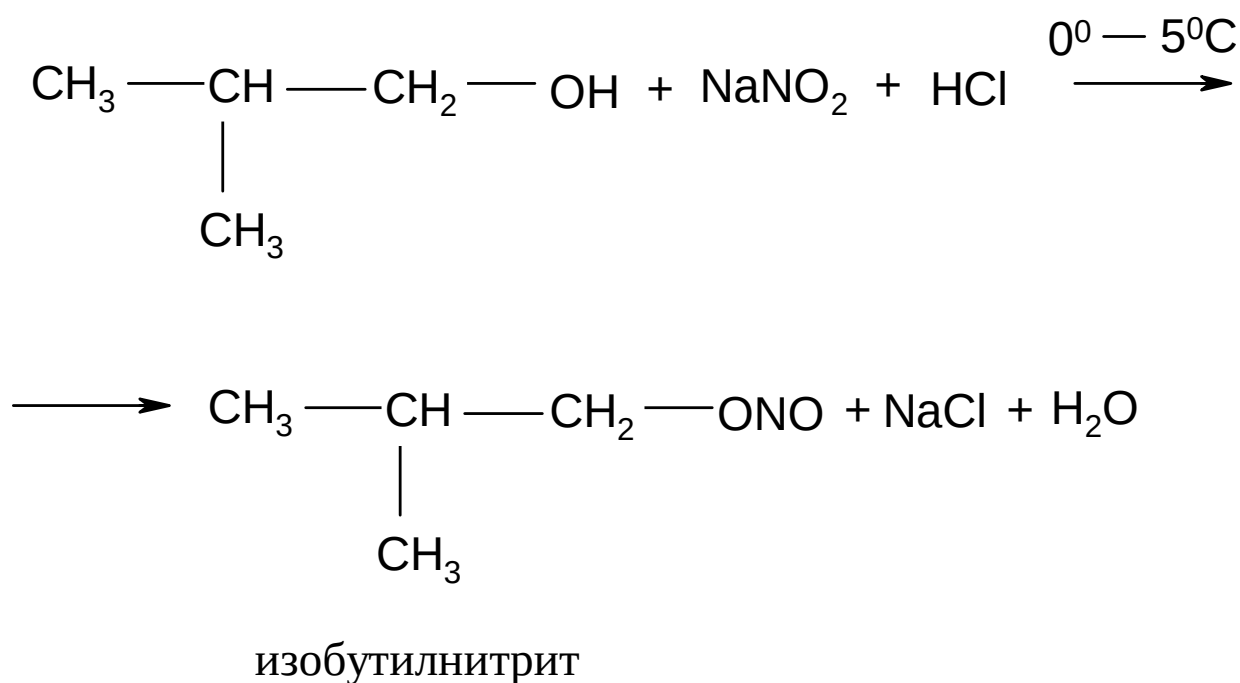
1. О-Алкилирование (образование простых эфиров):



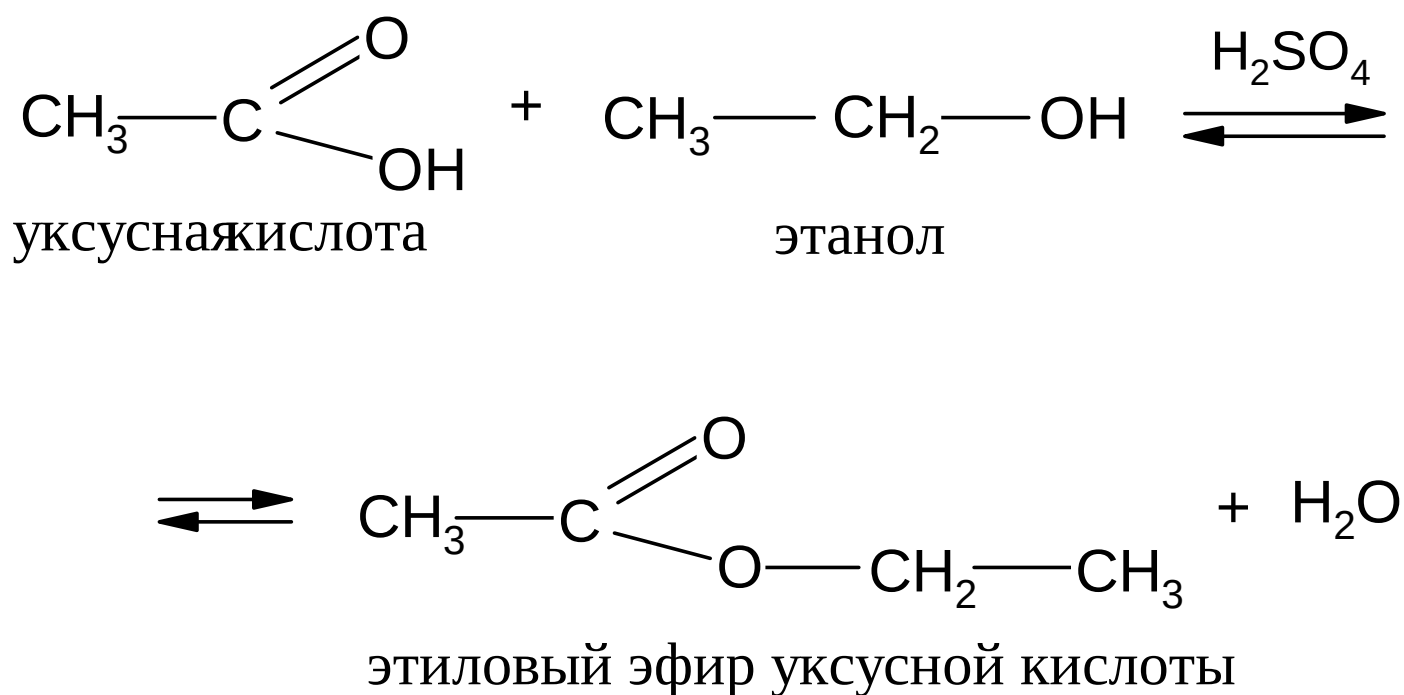
2. О-Ацилирование (образование сложных эфиров).

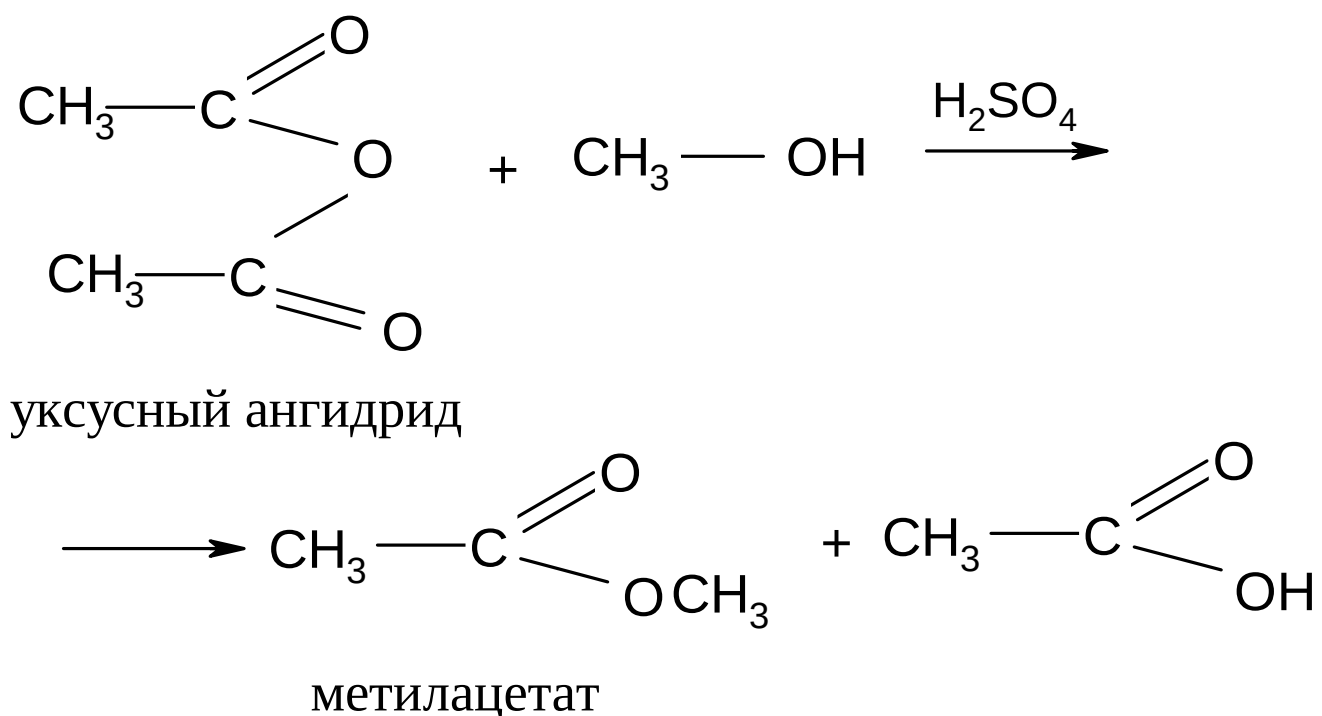
С неорганическими кислотами:





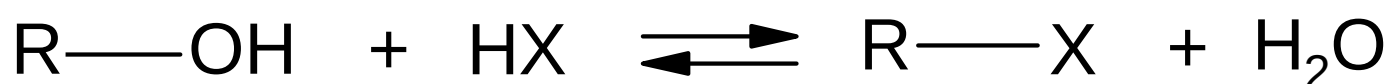
С органическими кислотами и их производными:





III. Реакции с участием электрофильного центра.

Реакции нуклеофильного замещения – реакция спиртов с галогенводородами



Условия реакции зависят от строения спирта и природы галогенводорода.

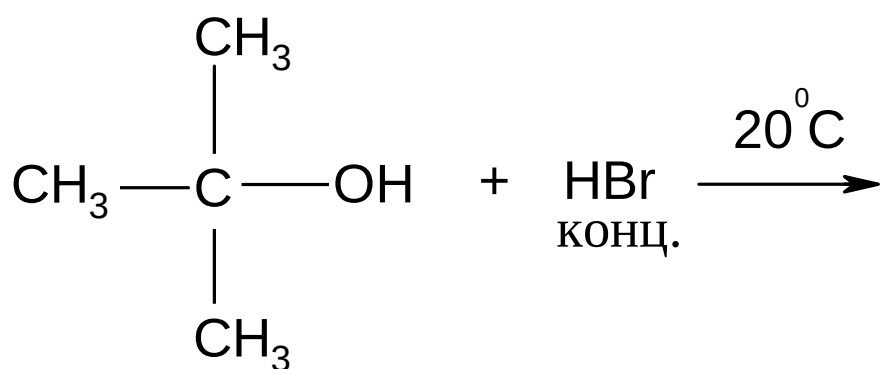
Реакционная способность галогенводородов падает в последовательности



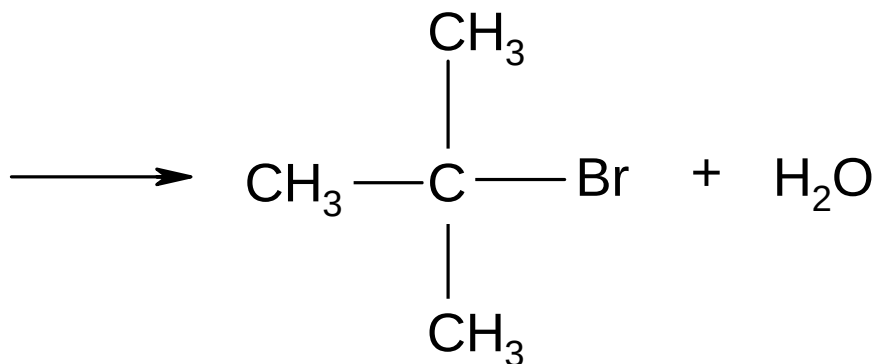
что связано с уменьшением силы кислоты.

Наиболее активны в этой реакции третичные спирты, а также спирты аллильного и бензильного типа.

**С увеличением у/в радикала
реакц-ая способность спиртов
каждого типа понижается**

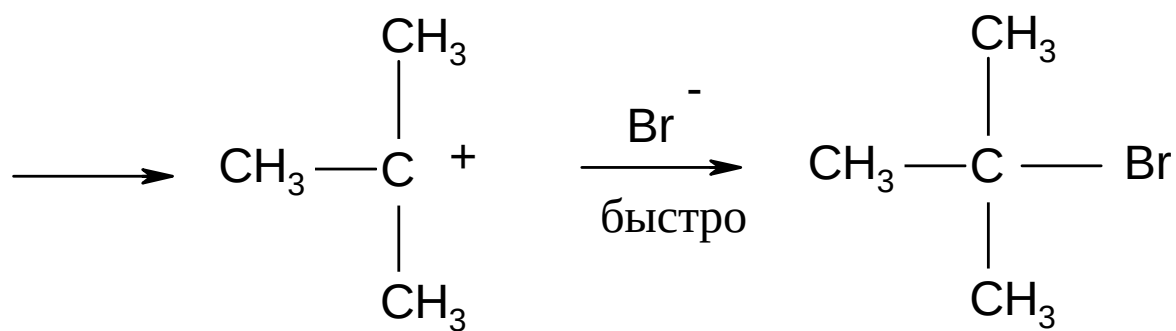
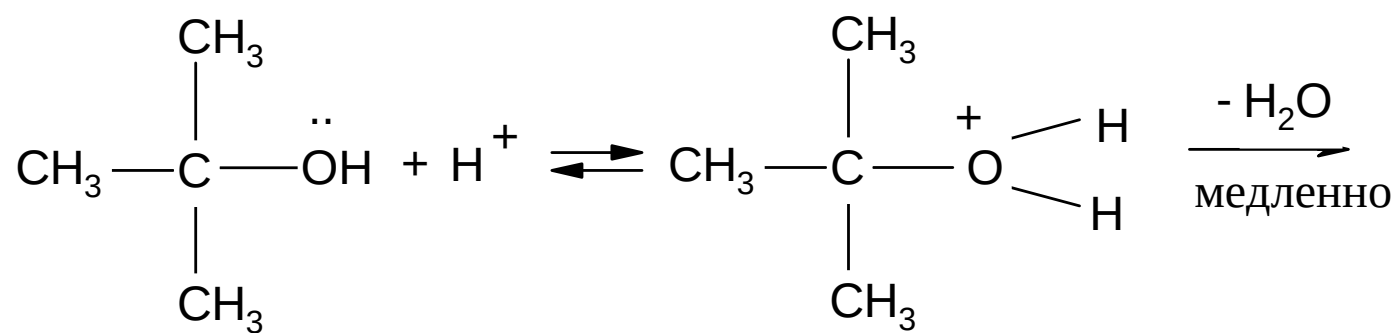


трет.бутиловый
спирт

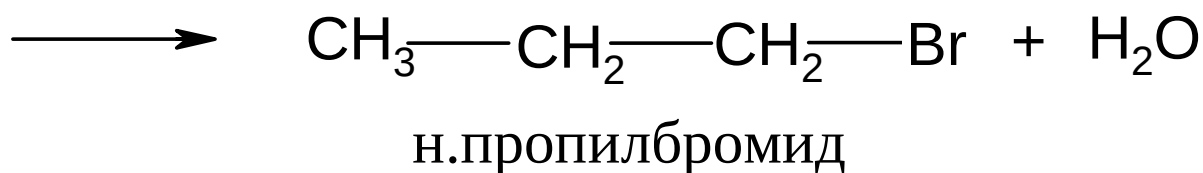
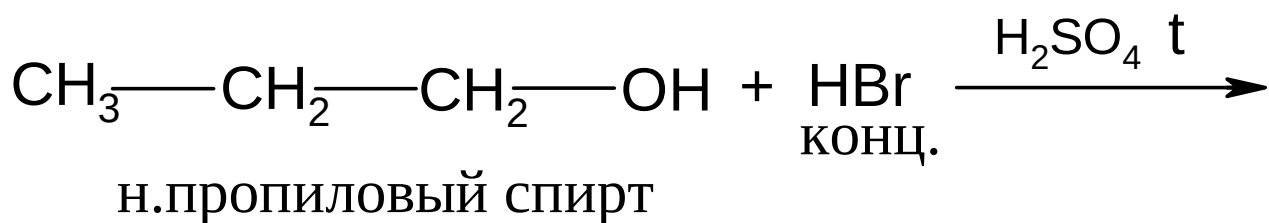
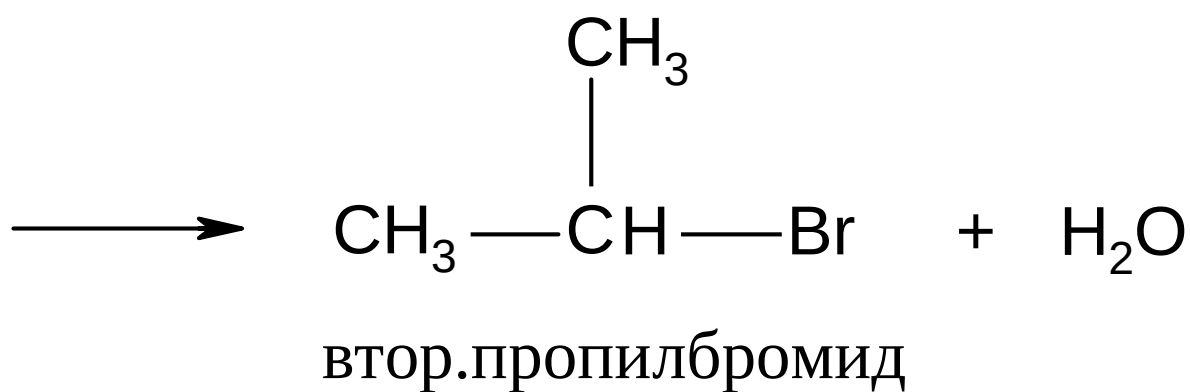
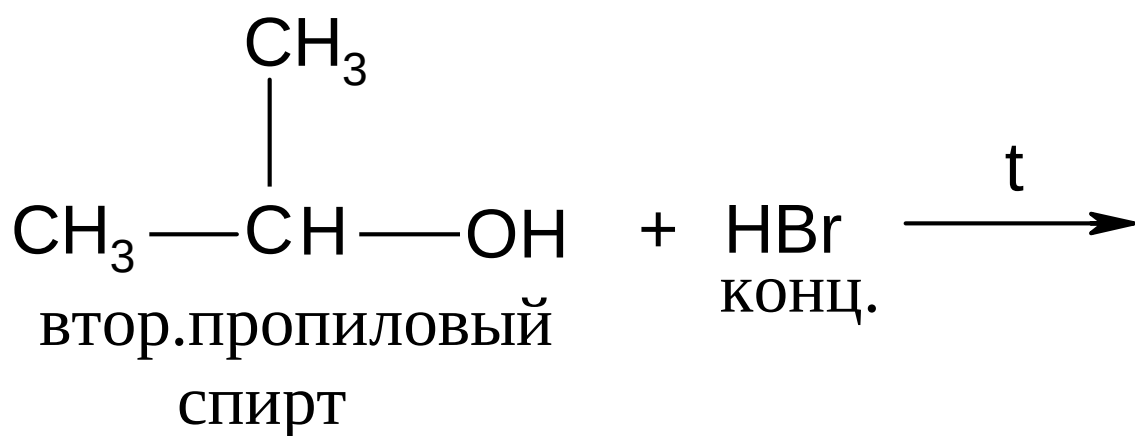


трет.бутилбромид

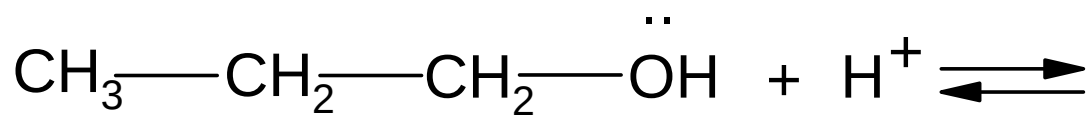
S_N1



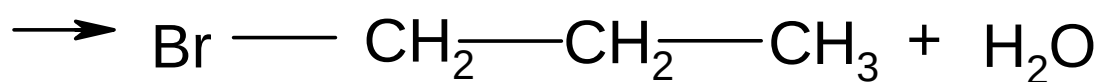
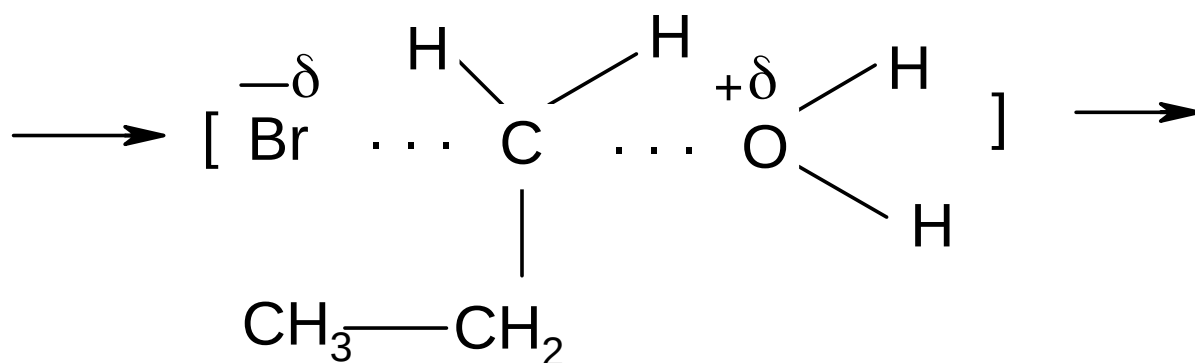
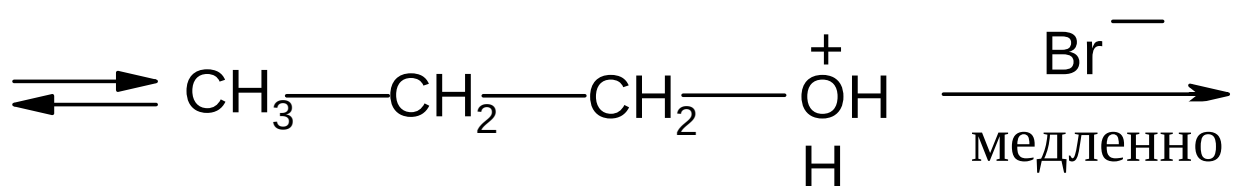
стабильный
карбокатион



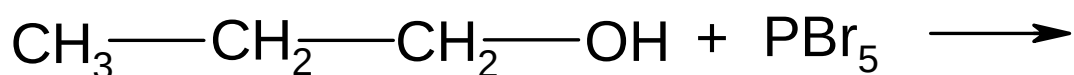
S_N2



н.пропиловый спирт



Использование галогенидов фосфора:



н.пропиловый спирт



н.пропилбромид

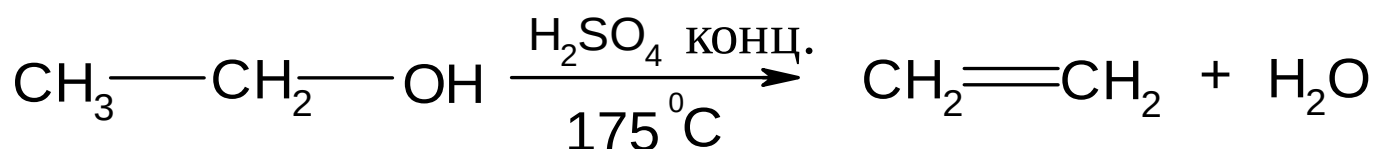
IV. Реакции, с участием СН – кислотного центра (элиминирование).

**Реакции отщепления воды от
спиртов протекают в
присутствии кислот или над
катализаторами при
повышенной температуре.**

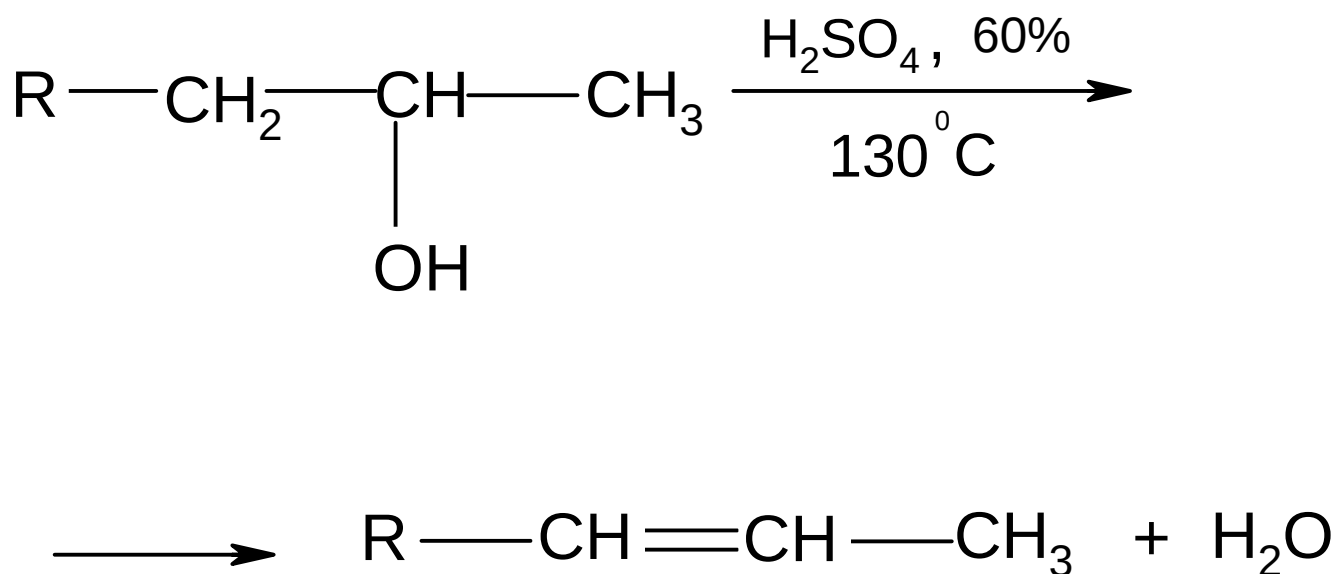
**Легкость элиминирования
возрастает при переходе от
первичных к третичным
спиртам.**

Отщепление воды протекает согласно эмпирическому правилу Зайцева (предпочтительно водород отщепляется от наименее гидрогенизированного β -углеродного атома).

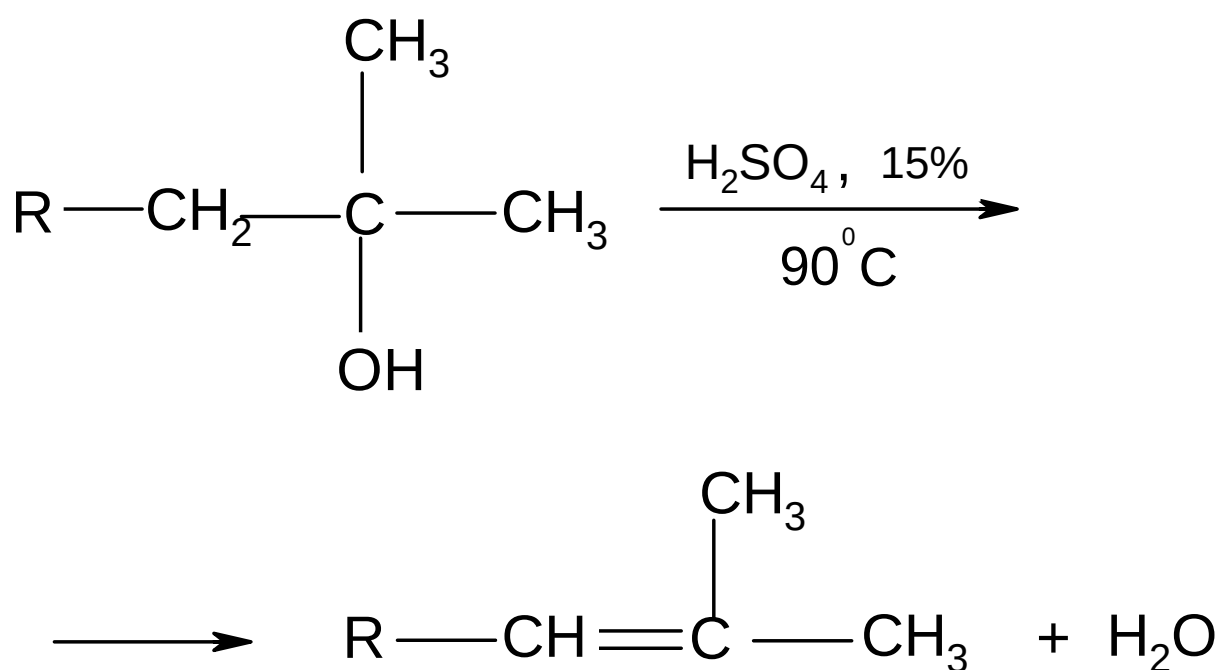
1. Дегидратация первичных спиртов протекает в жестких условиях:



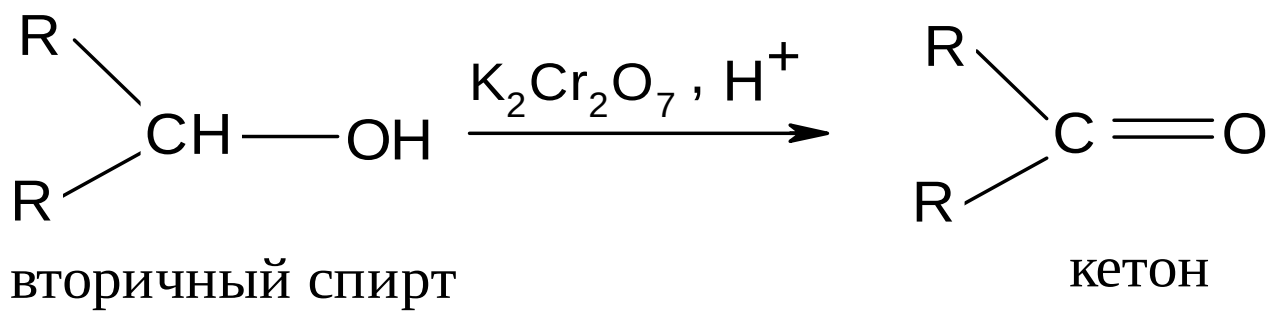
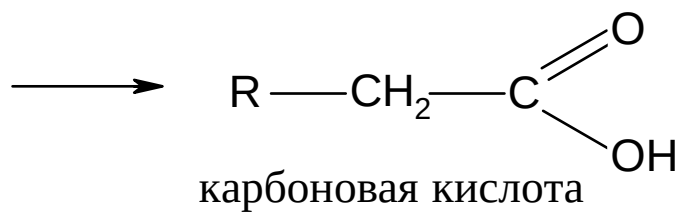
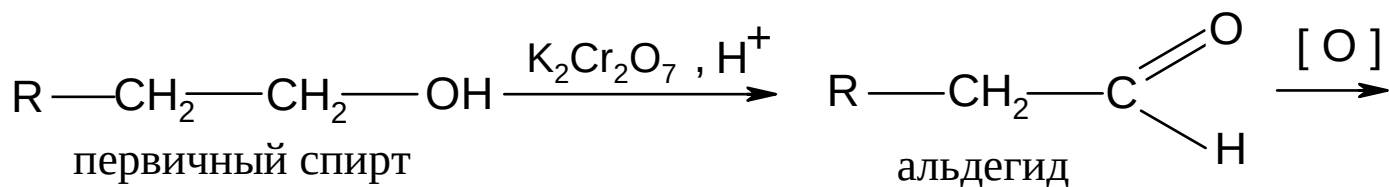
2. Дегидратация вторичных спиртов:



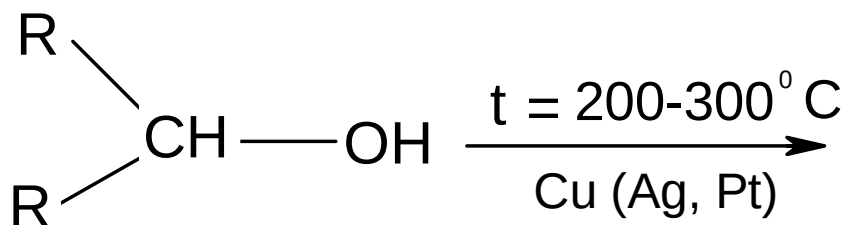
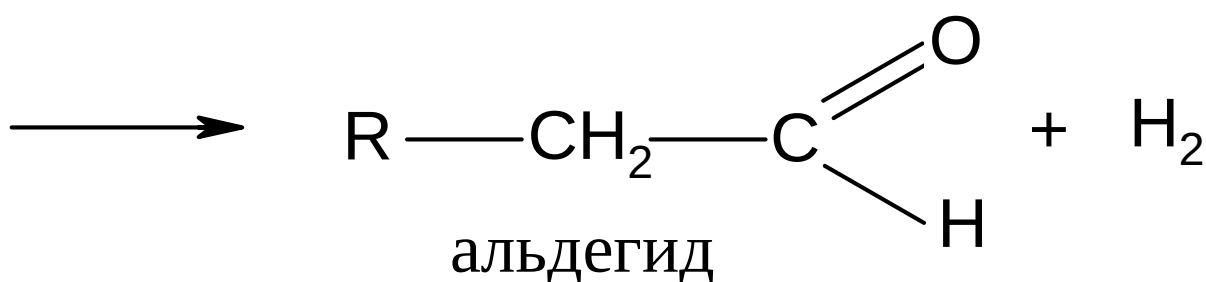
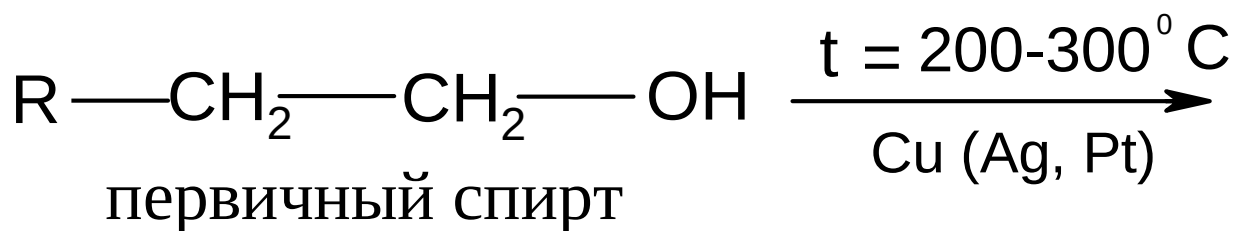
3. Дегидратация третичных спиртов:



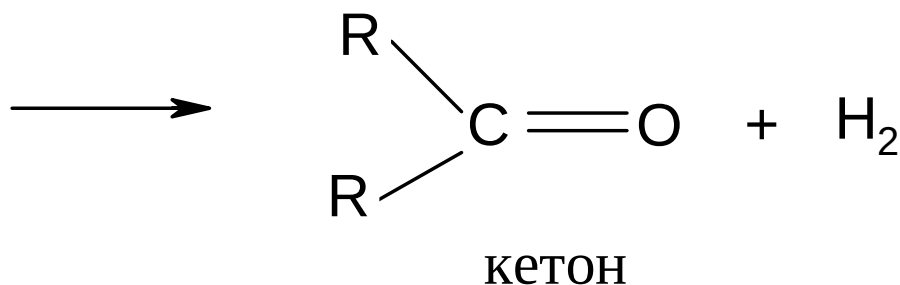
V. Окисление (окислители – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде)



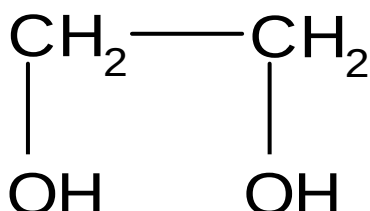
VI. Дегидрирование спиртов:



вторичный спирт



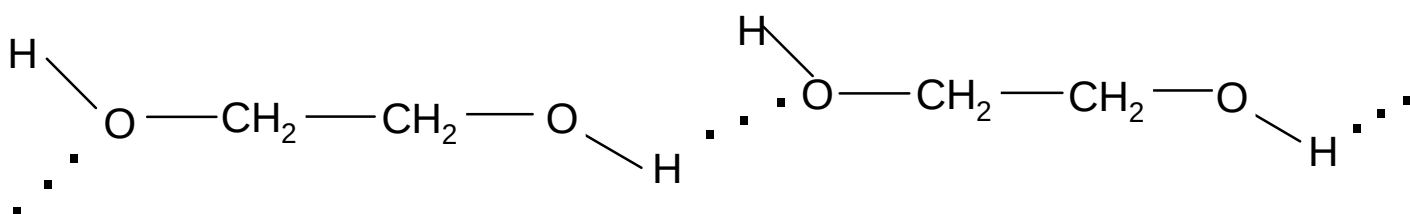
Двухатомные спирты (диолы)



1,2-этандиол
этиленгликоль

Физические свойства:

**Этиленгликоль – вязкая б/ц
жидкость, сладкая на вкус,
растворяется в воде; б/в
этиленгликоль гигроскопичен.**

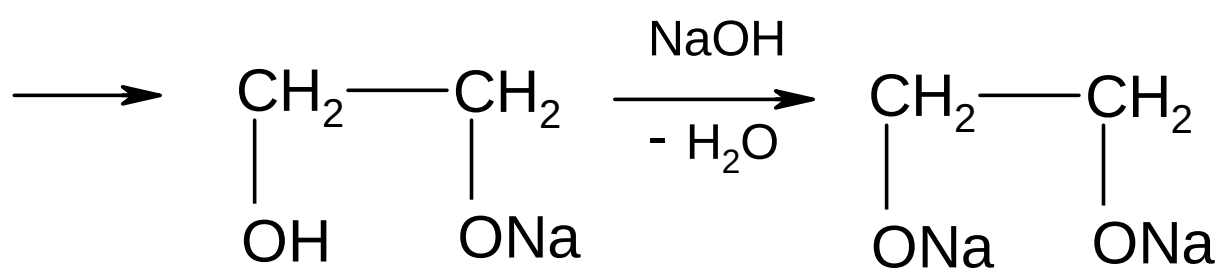
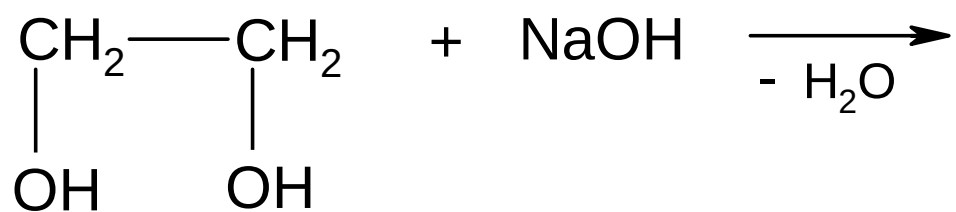


Химические свойства

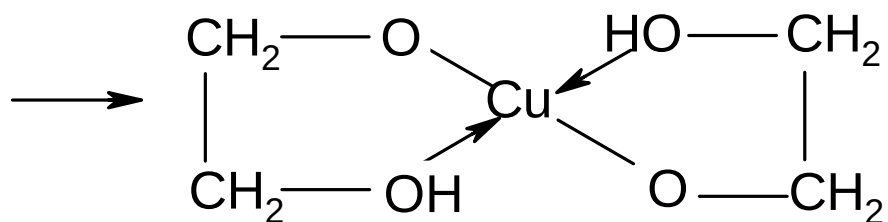
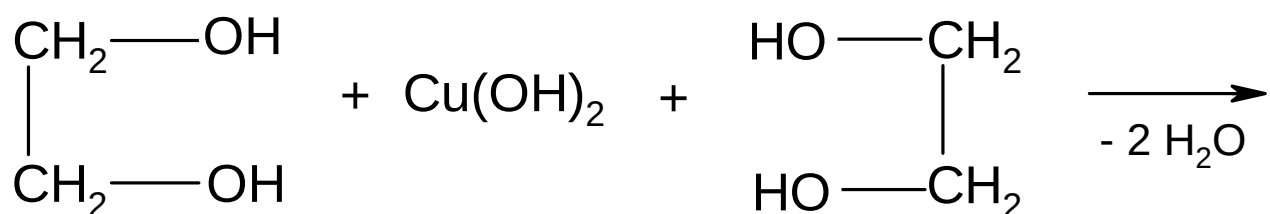
***Р-ции в основном аналогичны
реакциям одноатомных
спиртов, причем реакции
могут протекать по одной
или по двум ОН-группам.***

**1. Кислотные свойства;
этиленгликоль более сильная
кислота, чем этанол
($pK_a = 14,8$).**

Образование гликолятов

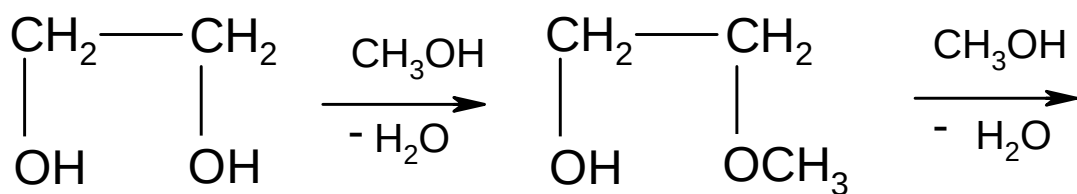
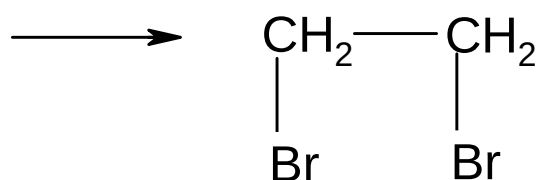
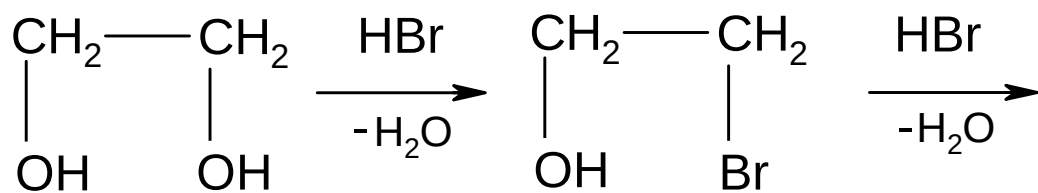


**С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует
хелатный комплекс:**

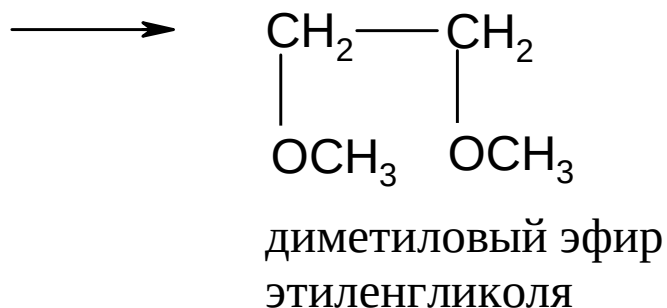


этиленгликолят меди (II)

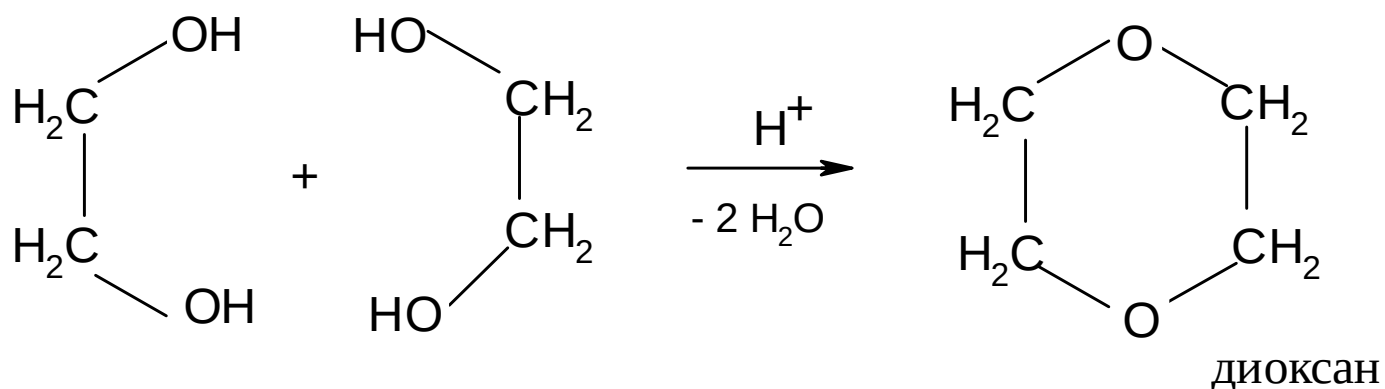
2. Реакции замещения



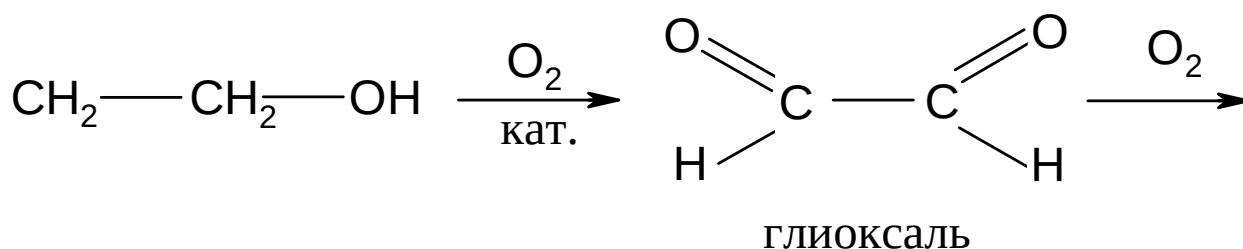
монометиловый эфир
этиленгликоля



3. Дегидратация



4. Окисление



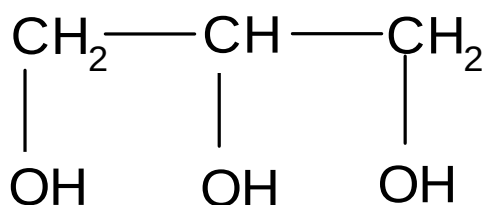
Применение:

1. Получение синтетических полиэфирных волокон (лавсан).

2. В качестве антифриза (50%-ный р-р) – незамерзающая жидкость для охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

3. В органическом синтезе.

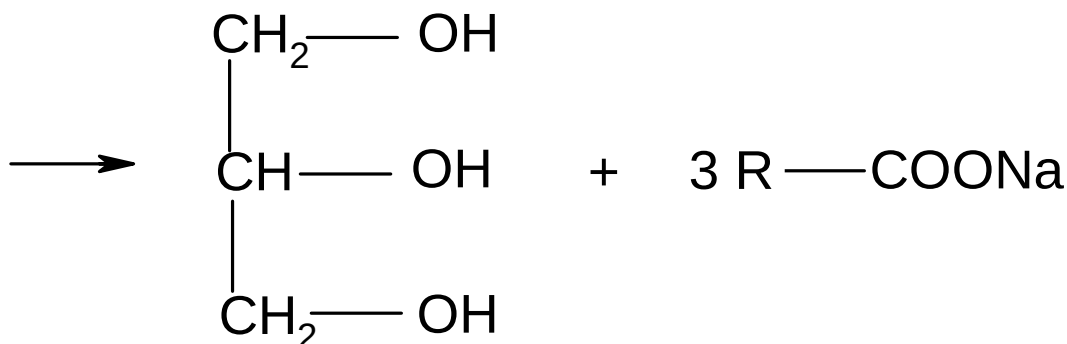
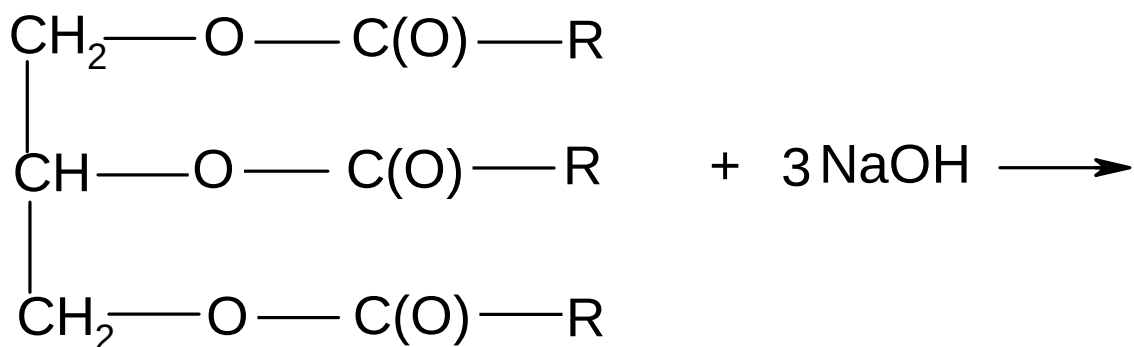
Трехатомные спирты (триолы)



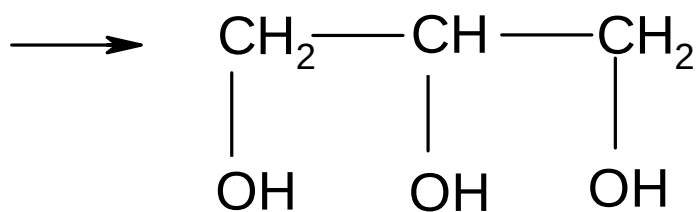
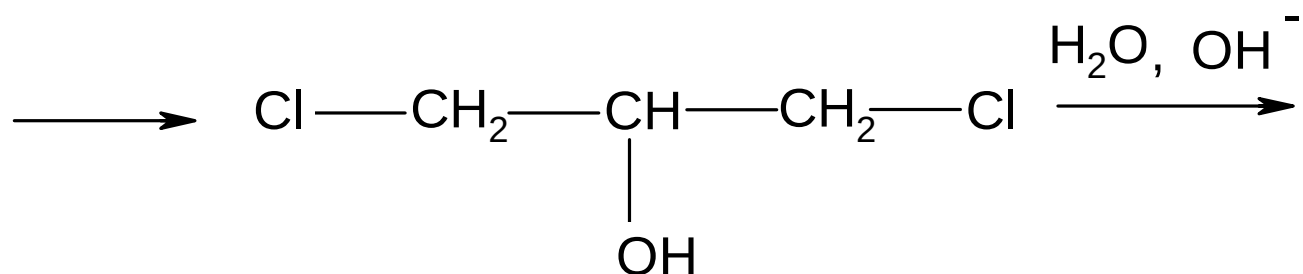
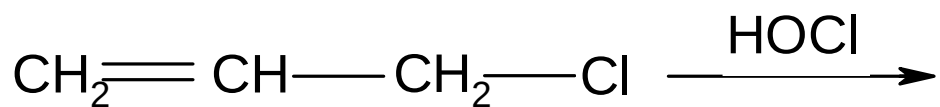
1,2,3-пропантриол, глицерин

Способы получения.

1. Гидролиз жиров



2. Из аллилхлорида



Физические свойства:

Глицерин – вязкая жидкость со сладким вкусом.

Неограничено растворим в воде, этаноле;

не раст-ся в эфире,

б/в глицерин гигроскопичен (поглощает до 40% влаги из воздуха).

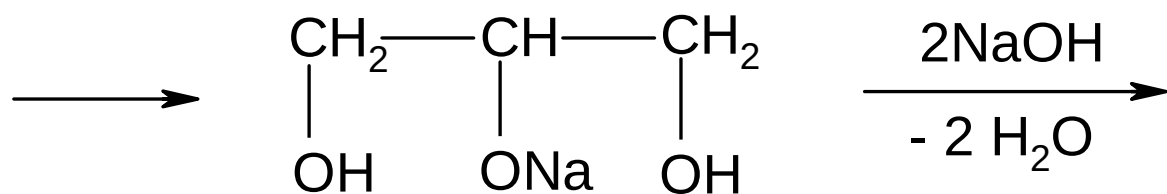
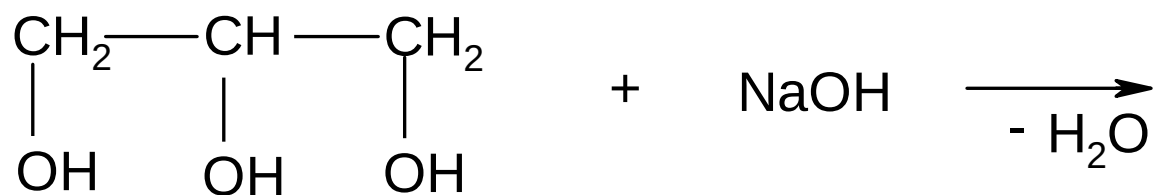
Плотность 1.260

Химические свойства

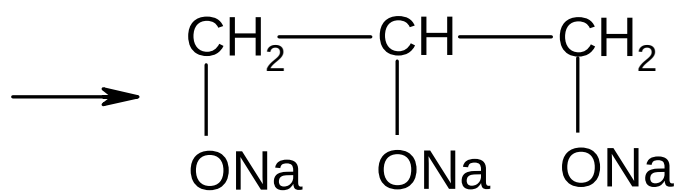
**Р-ции в основном аналогичны
реакциям одноатомных
спиртов,
могут протекать по одной, по
двум или сразу по трем ОН-
группам.**

**1. Кислотные свойства;
глицерин более сильная
кислота, чем этанол и
этиленгликоль.**

$pK_a = 13, 5$.

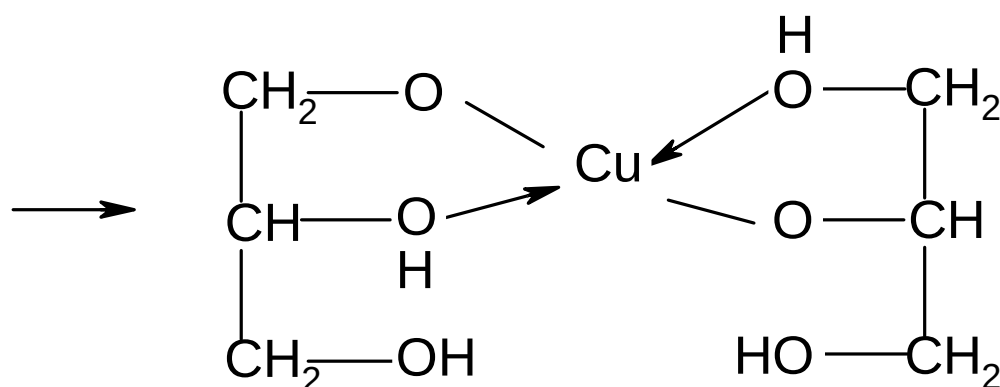
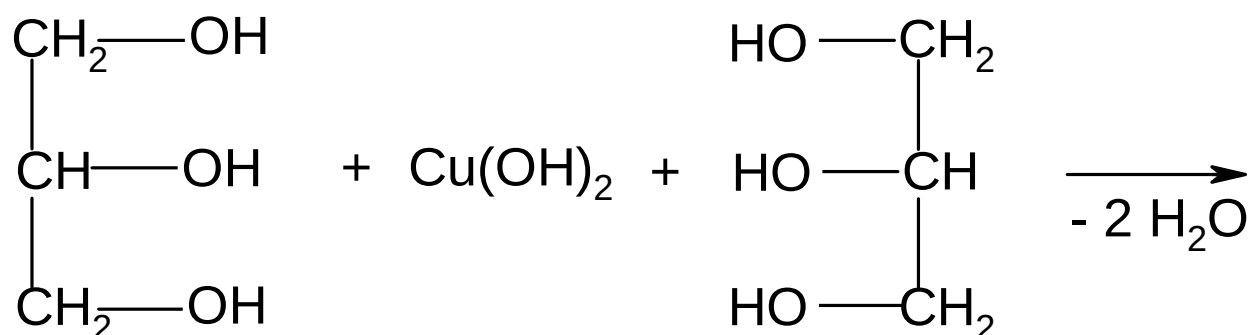


мононатрияглицерат



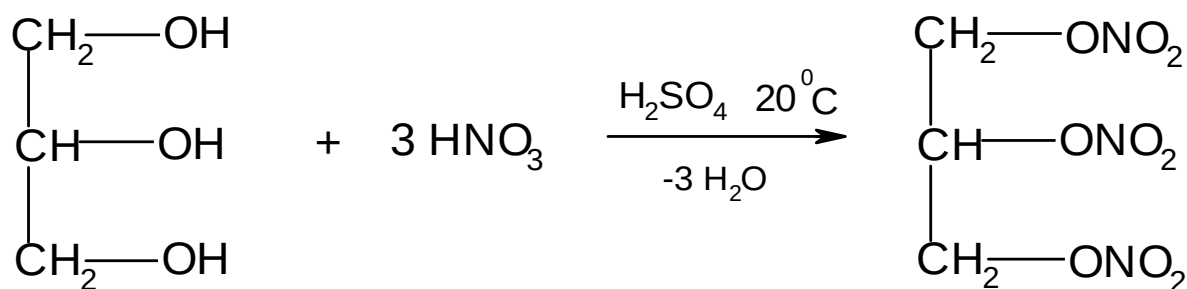
глицерат натрия

С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует хелатный комплекс:

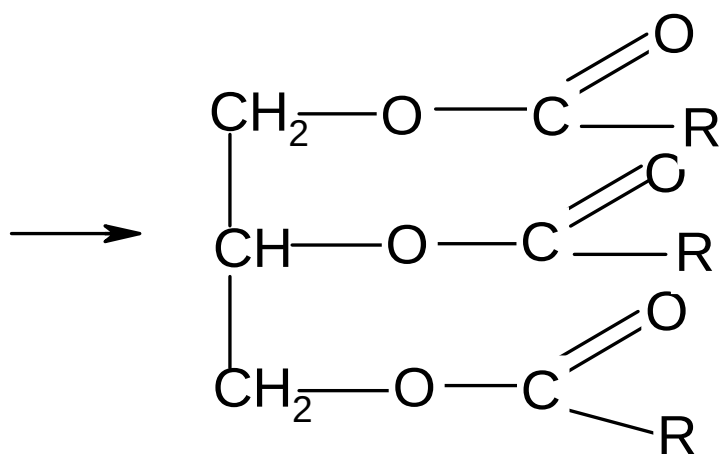
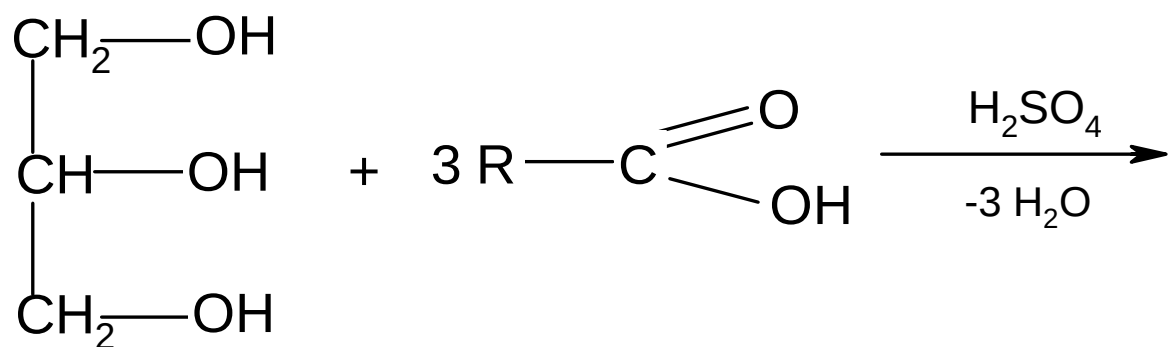


глицерат меди (II)

2. Реакции замещения

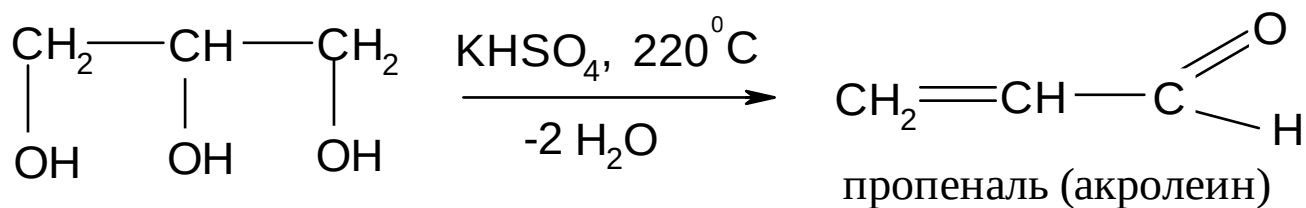


тринитрат глицерина



триацилглицерин

3. Дегидратация



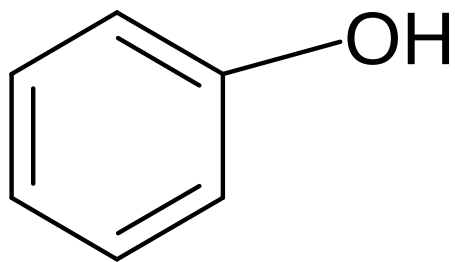
Применение:

- 1. Глицерин как компонент косметических препаратов и мазей.**
- 2. Тринитрат глицерина – лекарственный препарат при лечении стенокардии.**
- 3. Тринитрат глицерина – в производстве взрывчатых веществ (динамит).**
- 4. Использование в пищевой, текстильной промышленности**

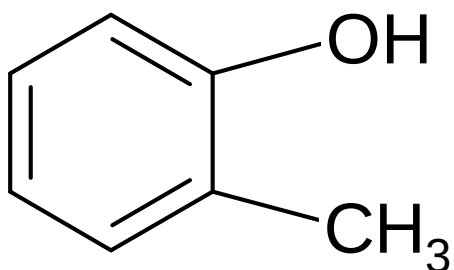
ФЕНОЛЫ

Это производные аренов, у которых один или несколько атомов водорода ароматического кольца замещены на **ОН-группу**.

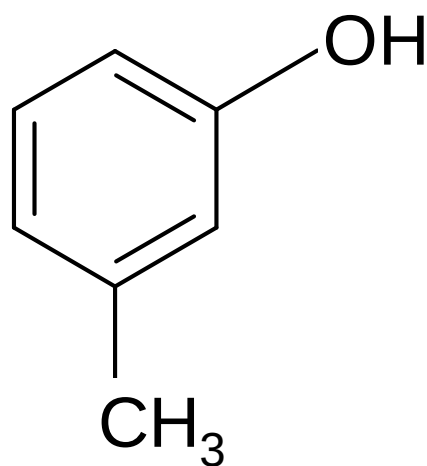
1. Одноатомные фенолы:



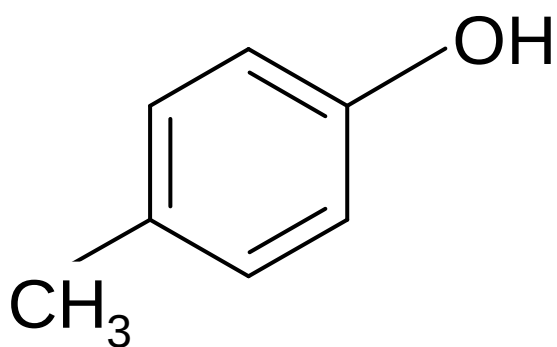
фенол



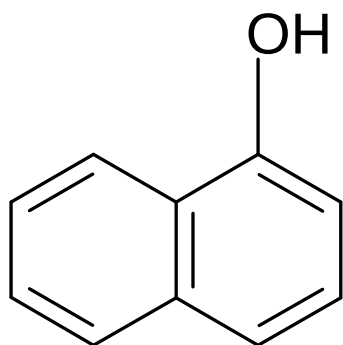
орто - крезол



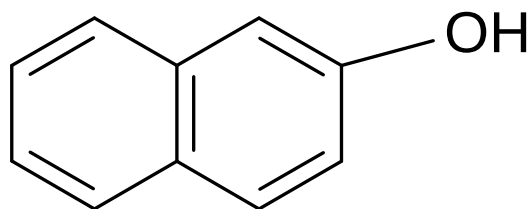
мета - крезол



пара - крезол

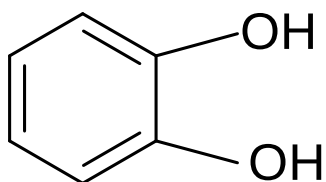


α - нафтол

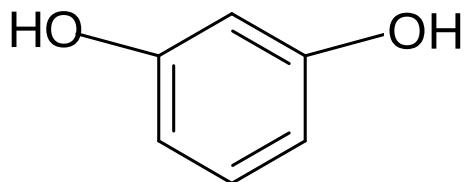


β - нафтол

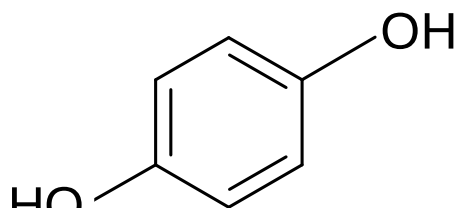
2. Многоатомные фенолы:



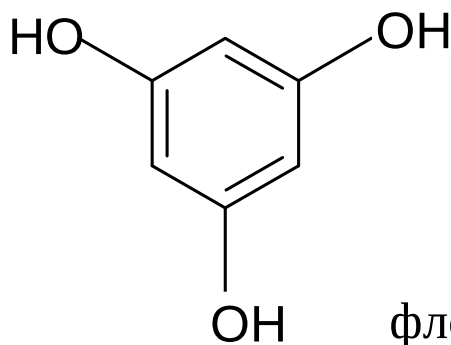
пирокатехин



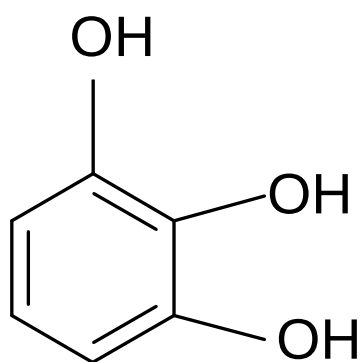
резорцин



гидрохинон



флороглюцин



пирагаллол

Физические свойства:

Фенол и его низшие гомологи – б/ц низкоплавкие кристалл.

в-ва или жидкости с характерным запахом.

Фенол умеренно растворим в воде.

Фенол способен образ-ть водородные связи, что лежит

в основе его антисептических свойств.

Водн. р-ры фенола вызывают ожоги тканей.

Разбавл. водн. р-р фенола называется **карболовой кислотой**.

Фенол	—	токсичен,
токсичность		гомологов
фенола		уменьшается,
бактерицидная		активность
увеличивается	по	мере
усложнения		алкильного
радикала.		

Химические свойства

Фенолы — полярные соединения,

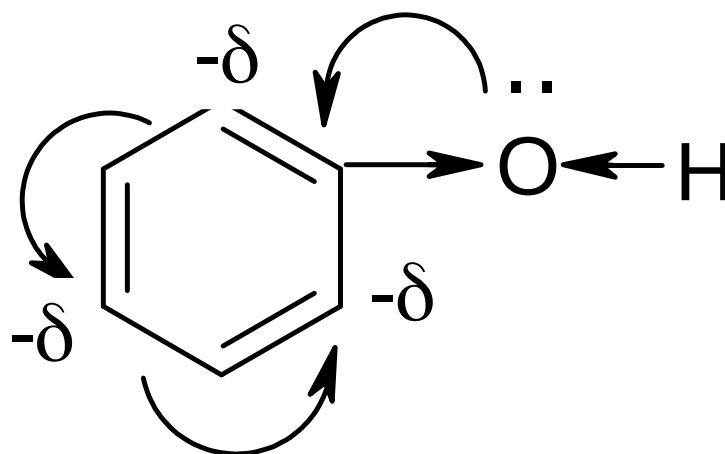
ОН-группа :

- I_{ОН} > +M_{ОН}

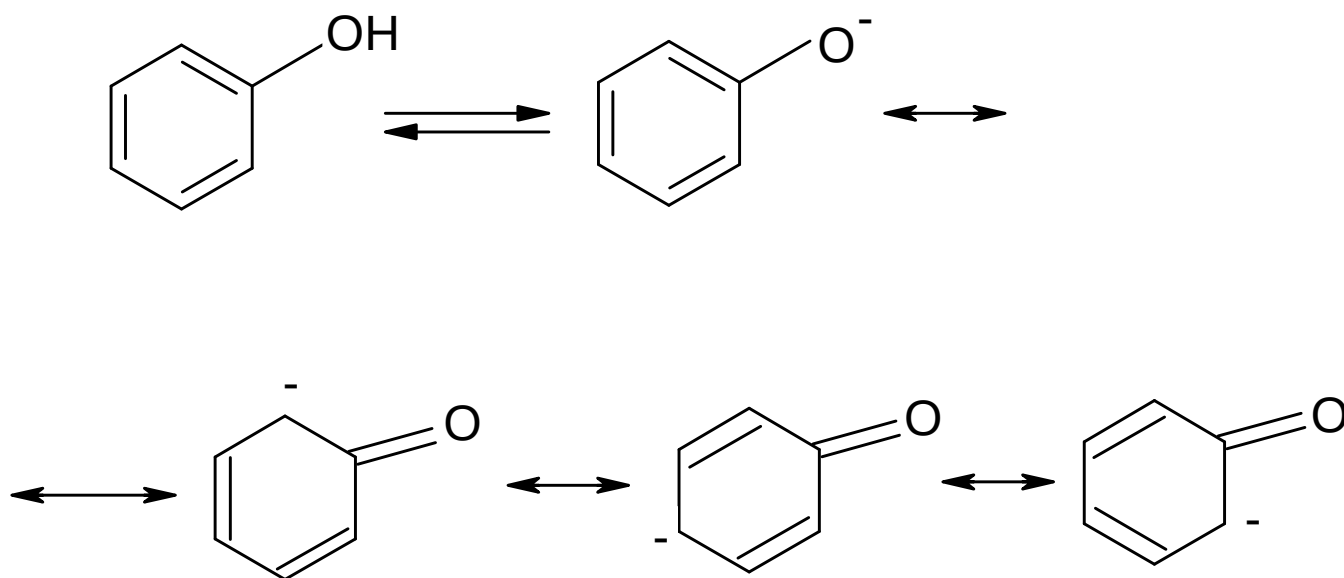
(р,л – сопряжение)

l_{с-о} = 0,136 нм

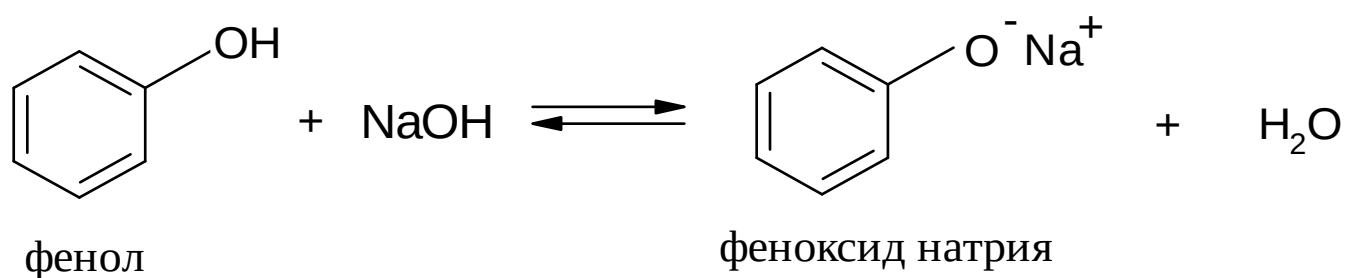
l_{о-н} = 0,097 нм μ = 1,55 D



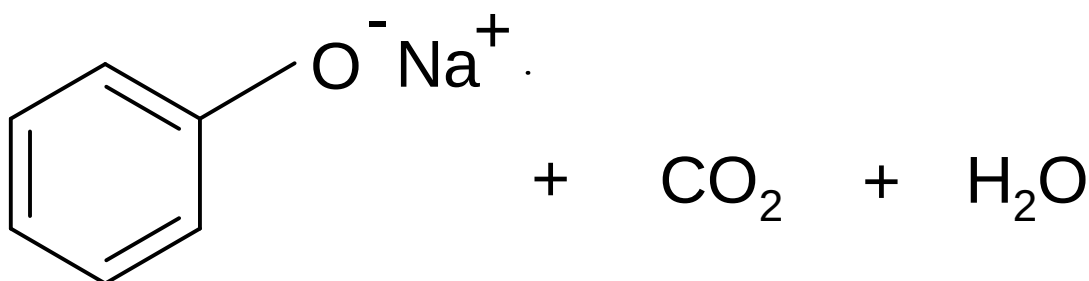
1. Кислотность фенолов выше, чем кислотность спиртов: $pK_a = 9,9 - 10,4$



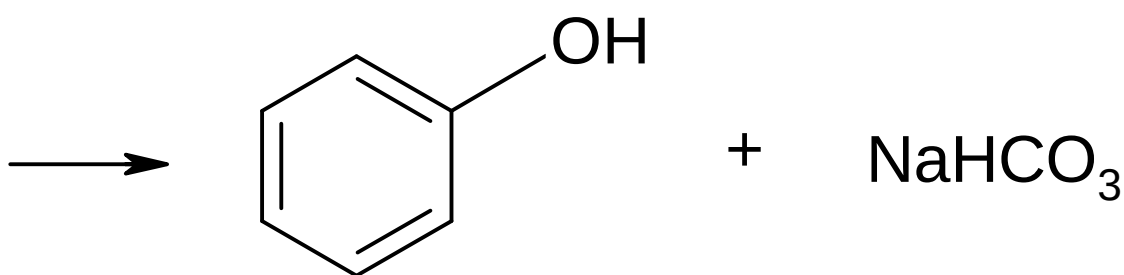
Образование солей



**Фенол – более слабая кислота,
чем угольная H_2CO_3
($\text{pK}_a = 6,4$)**



феноксид натрия



фенол

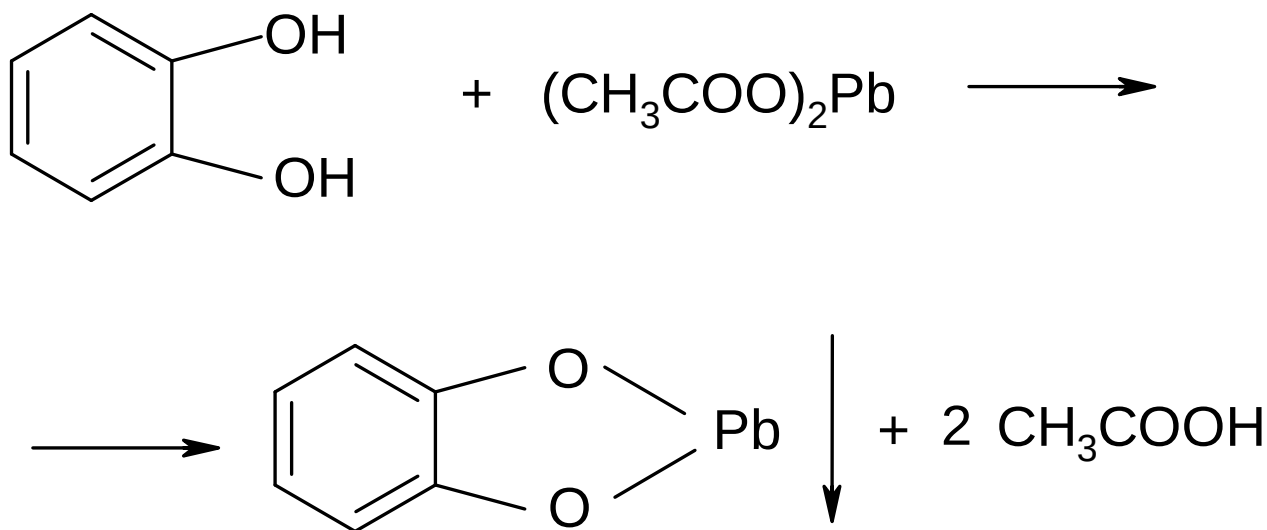
**Влияние заместителей в
аромат. кольце на кислотные
свойства:**

ЭА – заместители

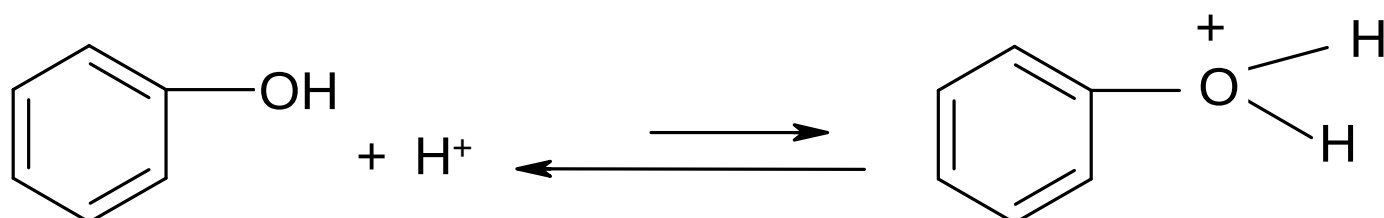
увеличивают кислотность

**ЭД – заместители уменьшают
кислотность**

**Кислотность 2-х и 3-х атомных
фенолов выше, чем у
одноатомных.**

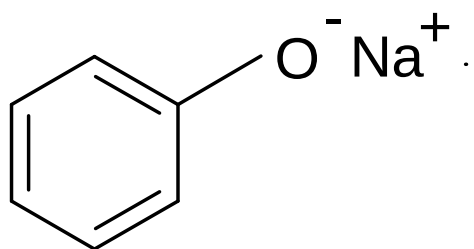


2. Основные свойства (слабее, чем у спиртов)

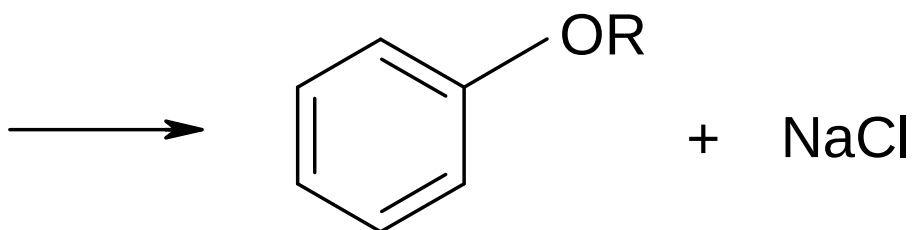


3. Реакции с участием нуклеофильного центра

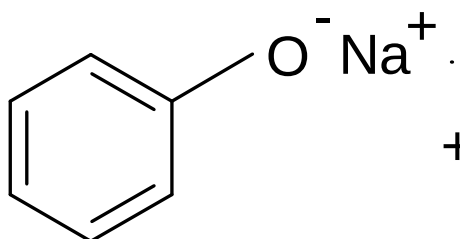
а) алкилирование
(образование простых эфиров)



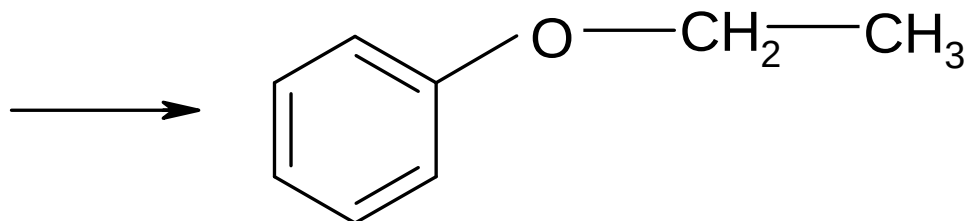
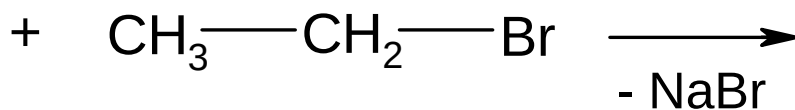
феноксид натрия



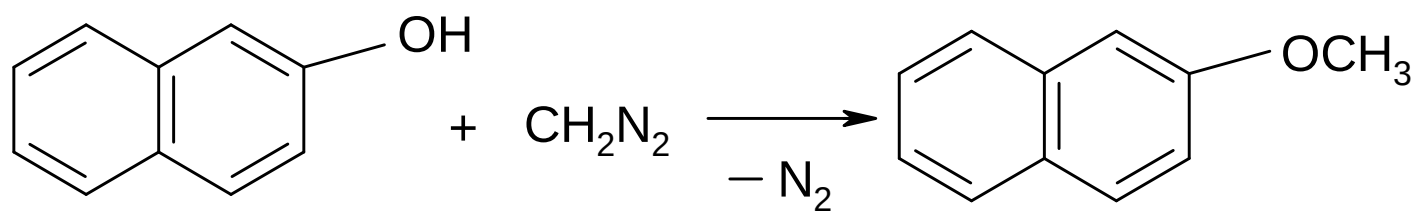
алкилфениловый эфир



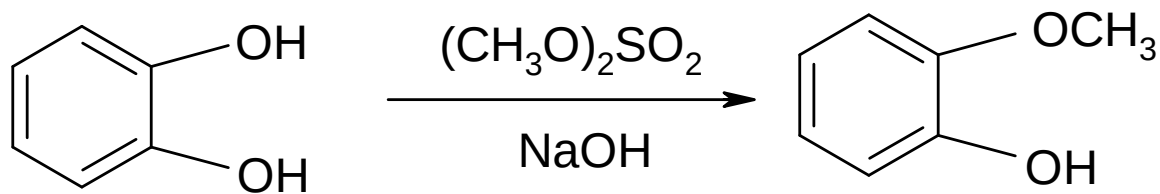
феноксид натрия



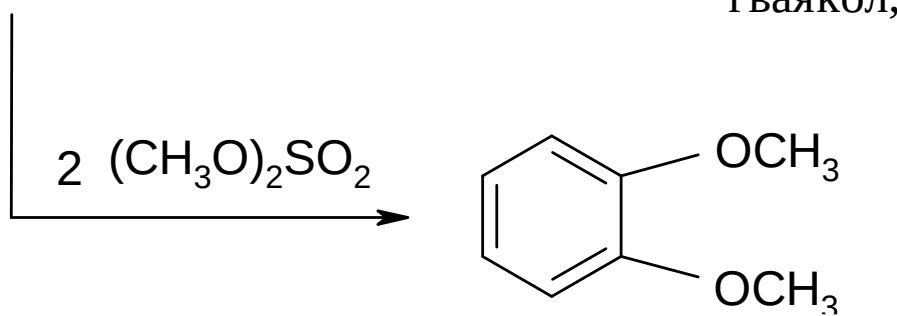
этилфениловый эфир



β – метоксинафталин



гваякол, 2-метоксифенол

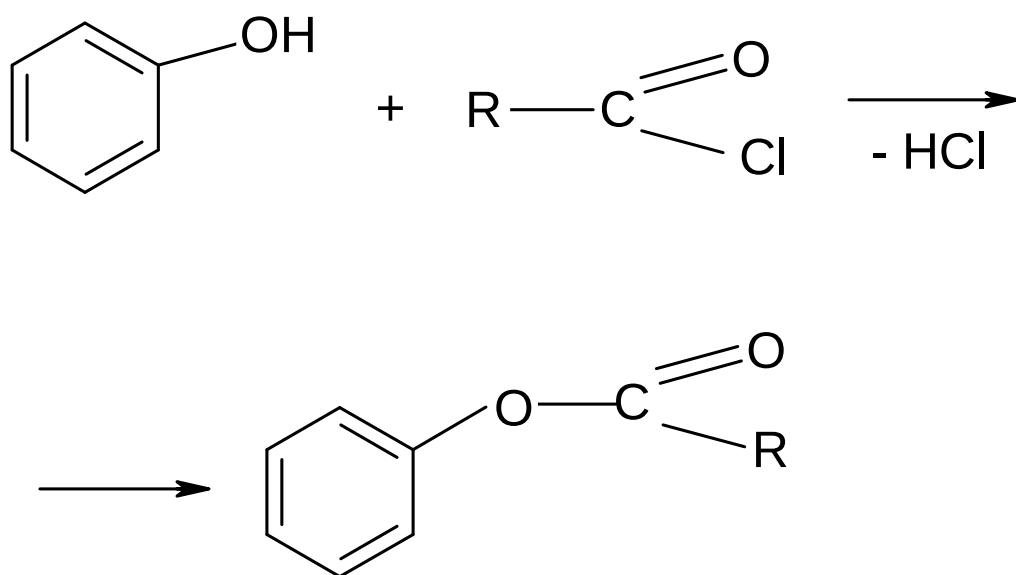


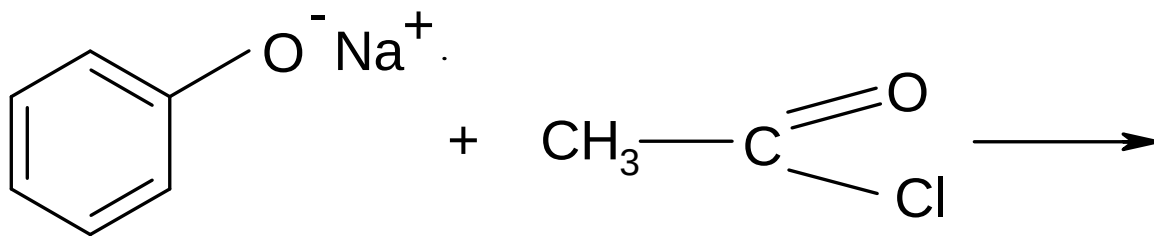
1,2-диметоксибензол

вератрол

б) ацилирование

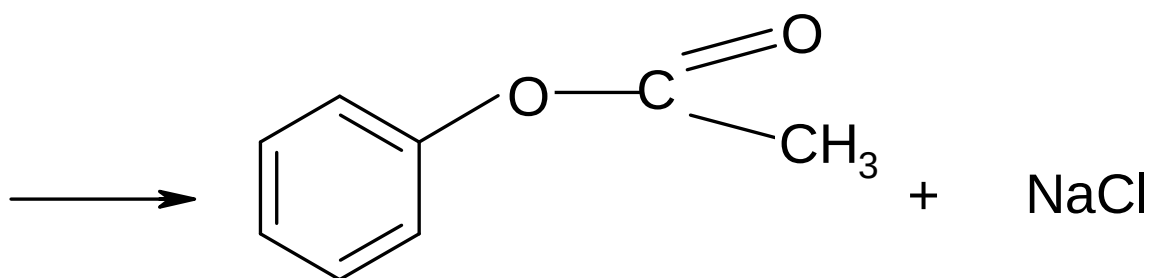
(образование сложных эфиров):





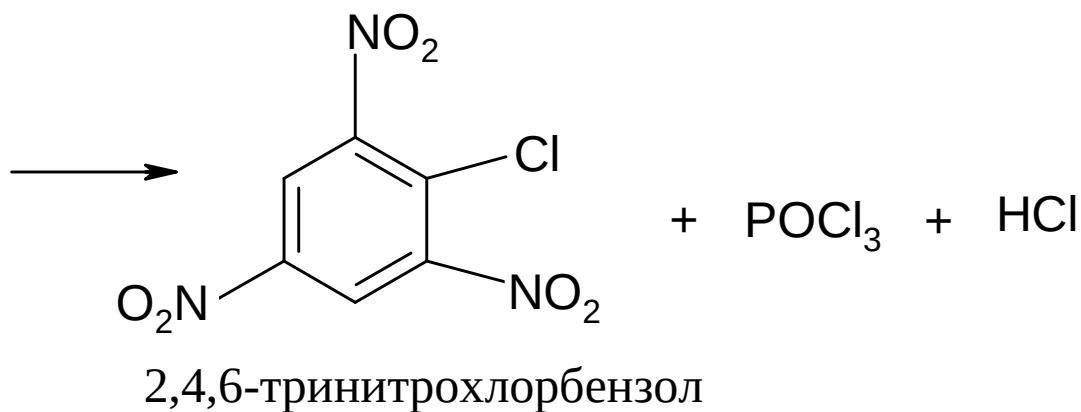
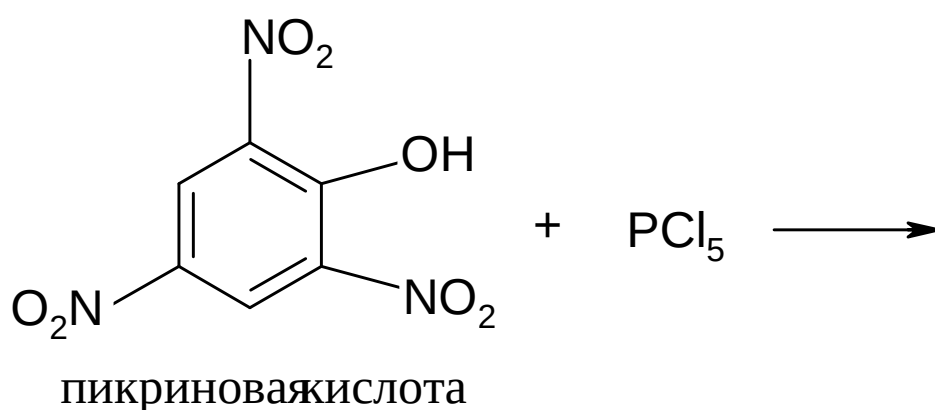
феноксид натрия

хлорангидрид
уксусной кислоты

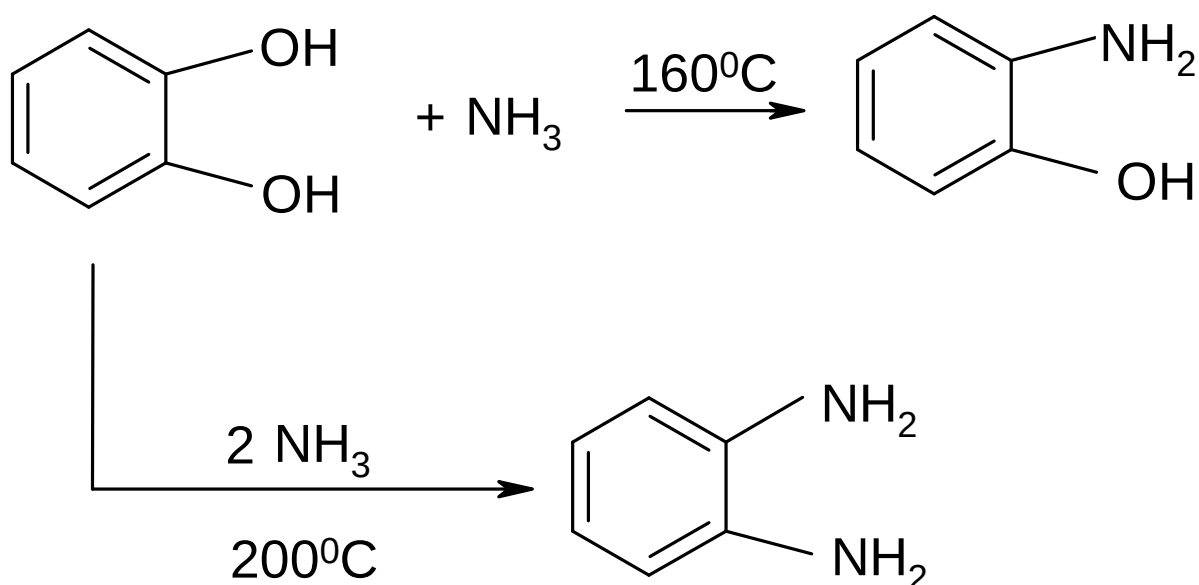
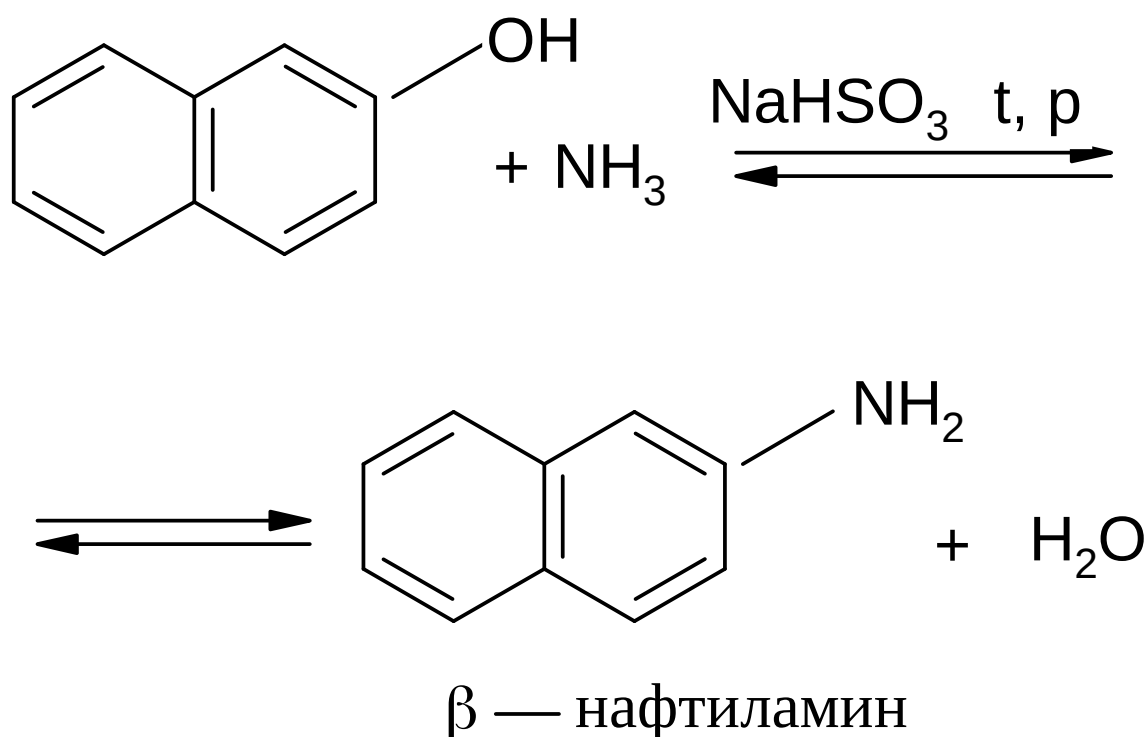


фениловый эфир
уксусной кислоты
(фенилацетат)

4. Реакции с участием электрофильного центра (реакции замещения ОН-группы):



**Фенол с NH_3 и $\text{R} - \text{NH}_2$
не взаимодействует.**

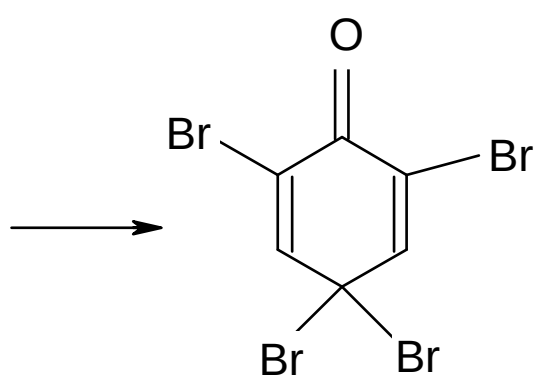
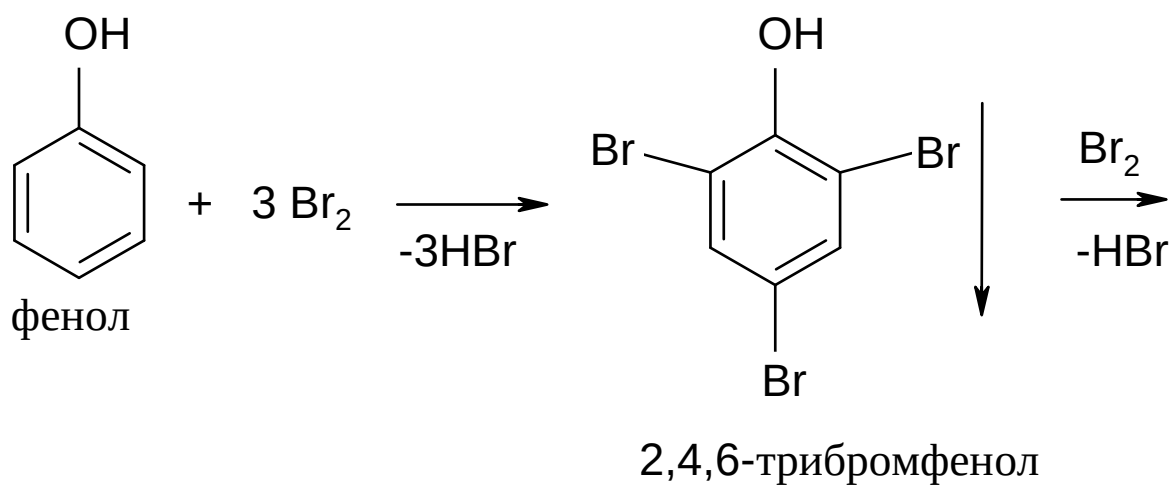


5. Реакции электрофильного замещения, характерные для аренов.

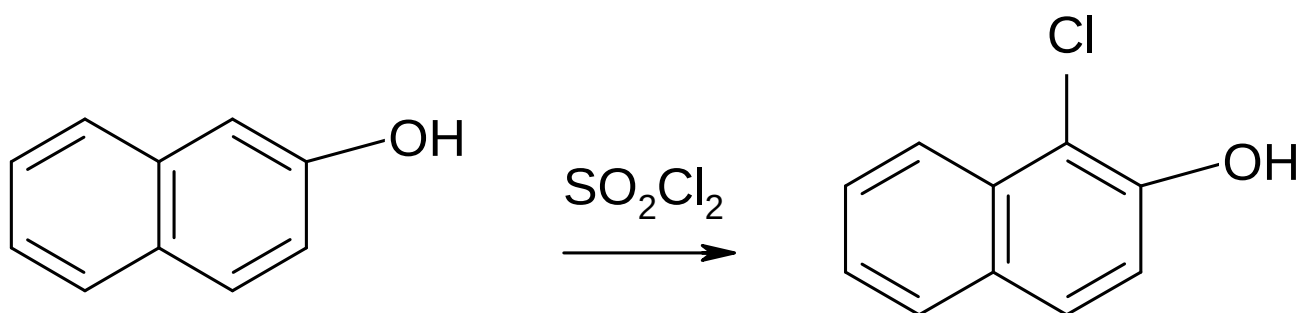
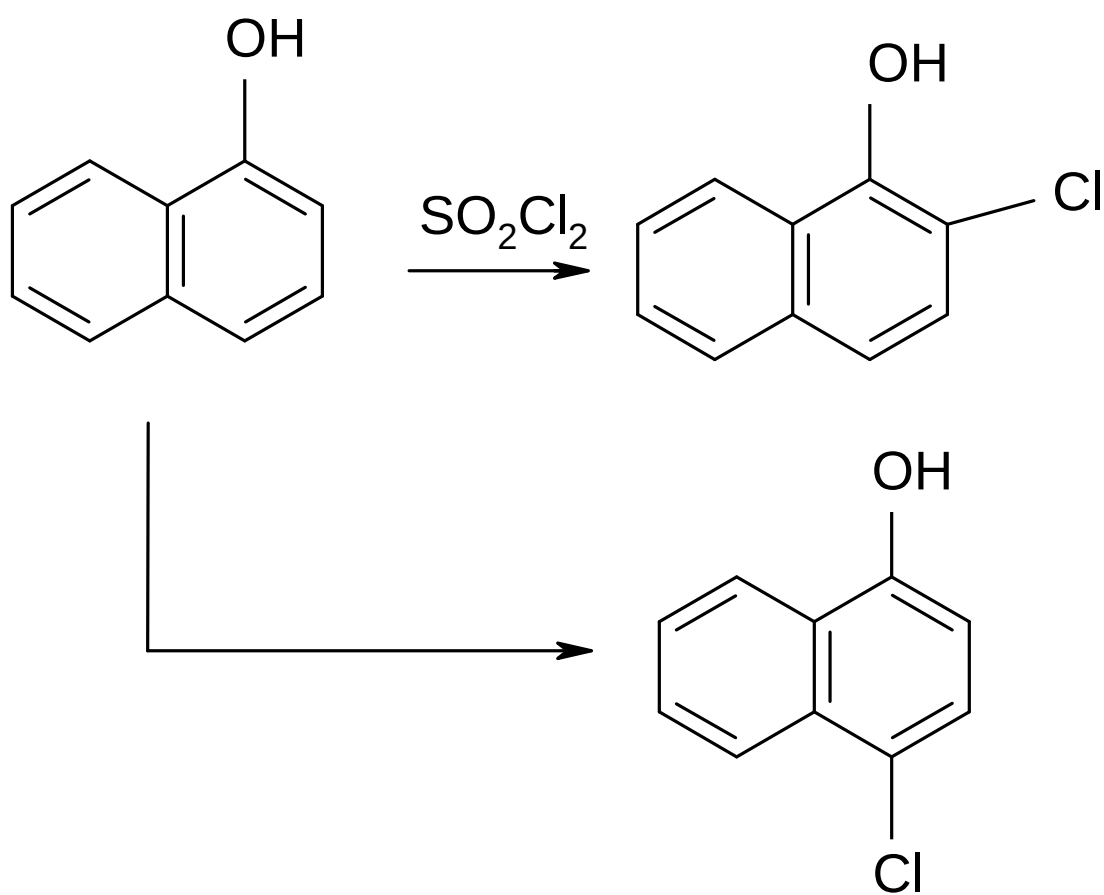
Замещение протекает быстрее, чем у бензола.

ОН-группа направляет новый заместитель в орто- и пара-положения.

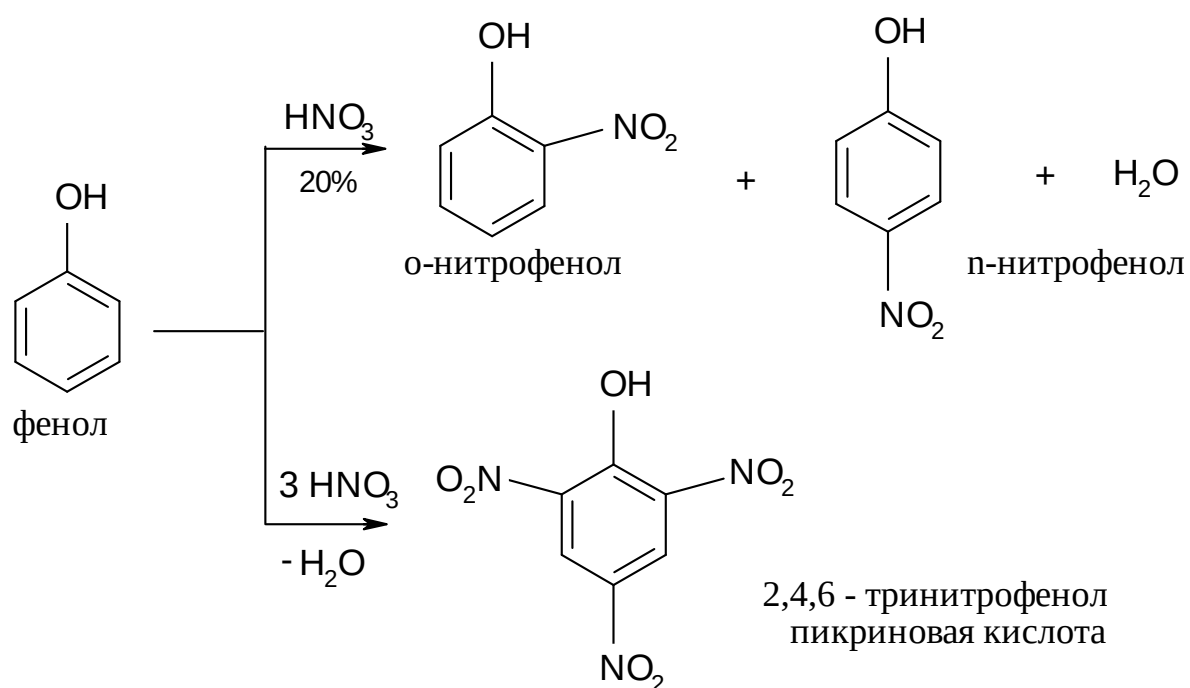
**а) галогенирование
(обесцвечивание бромной
воды – качественная
реакция на фенол):**



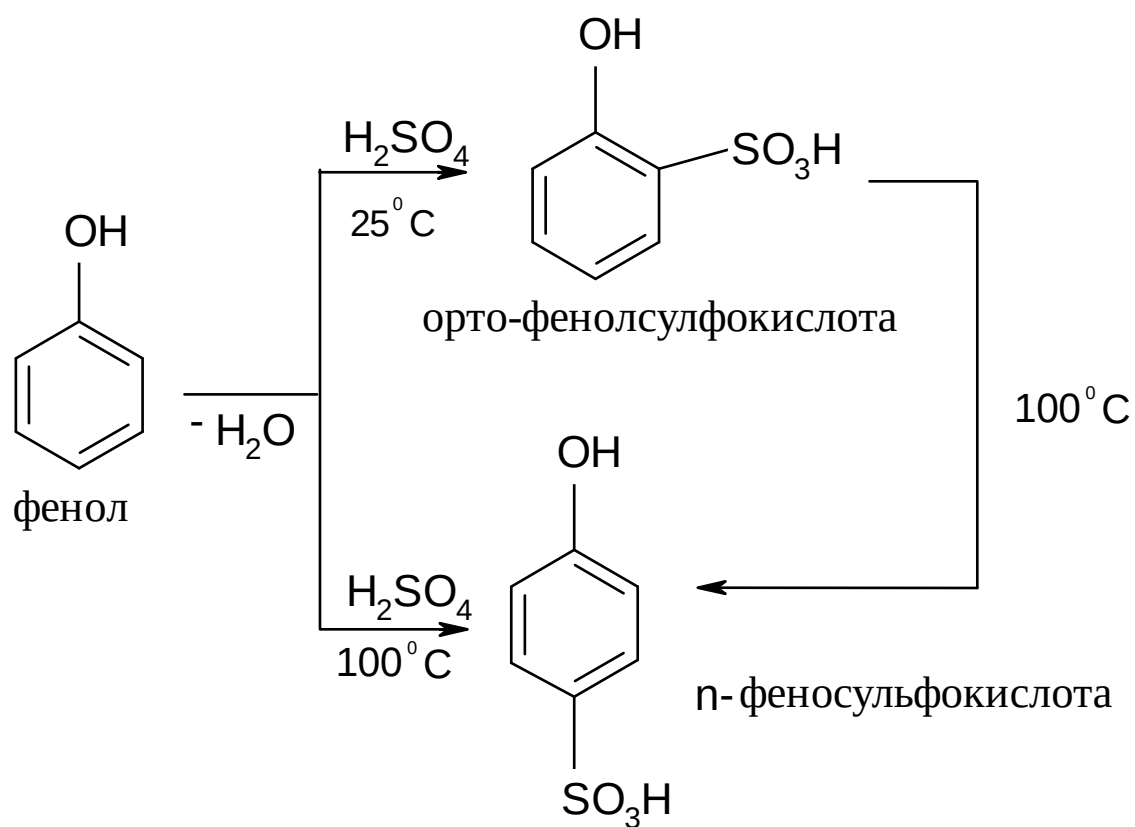
2,4,4,6-тетрабром-
циклогексадиен-2,5-он



б) нитрование

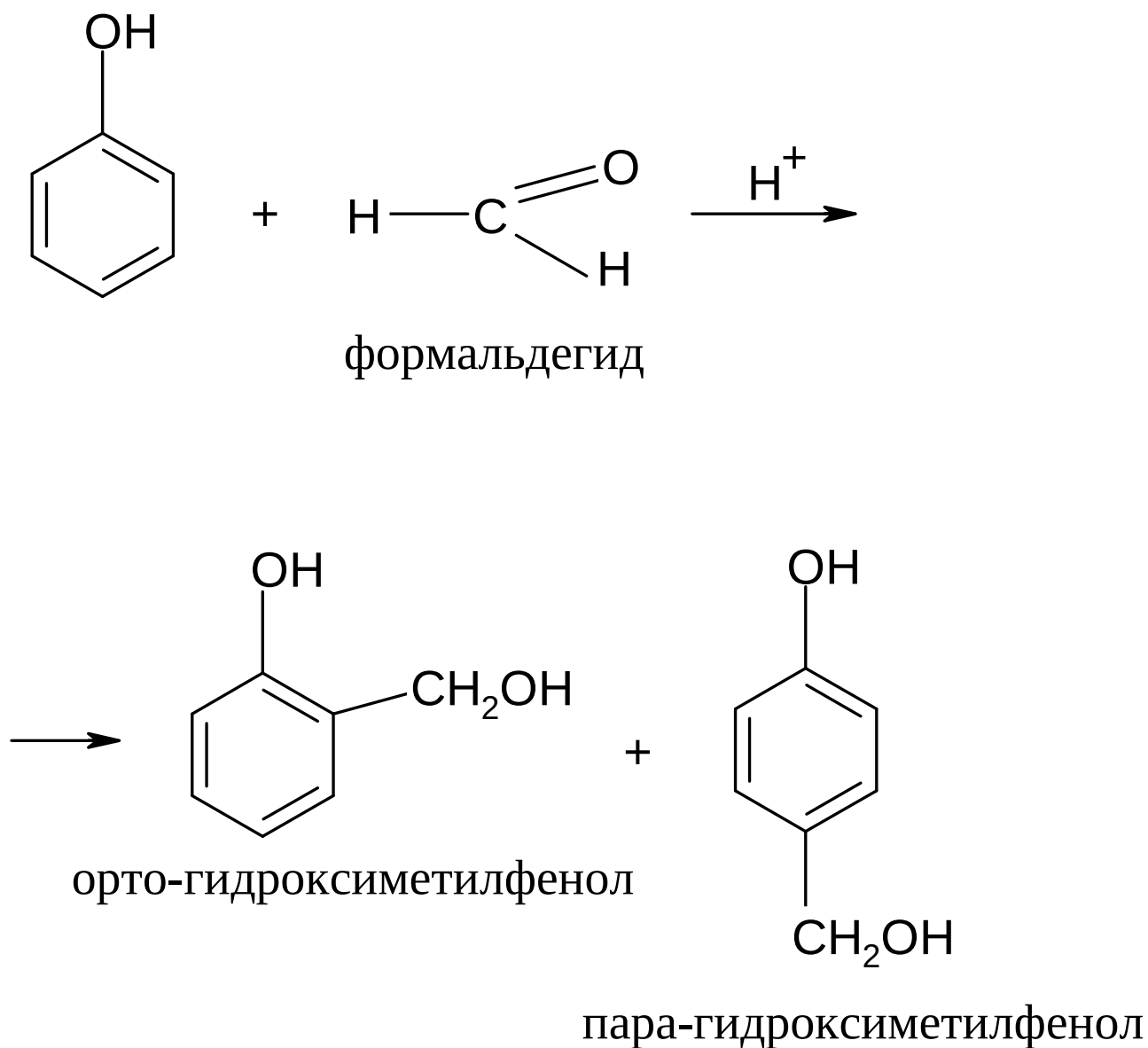


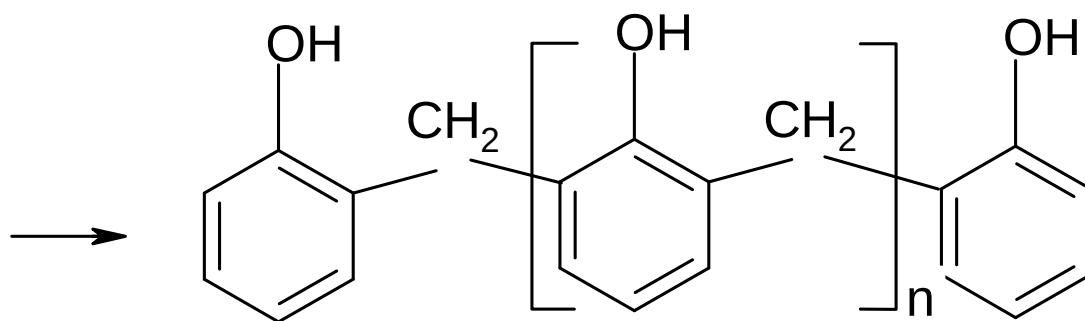
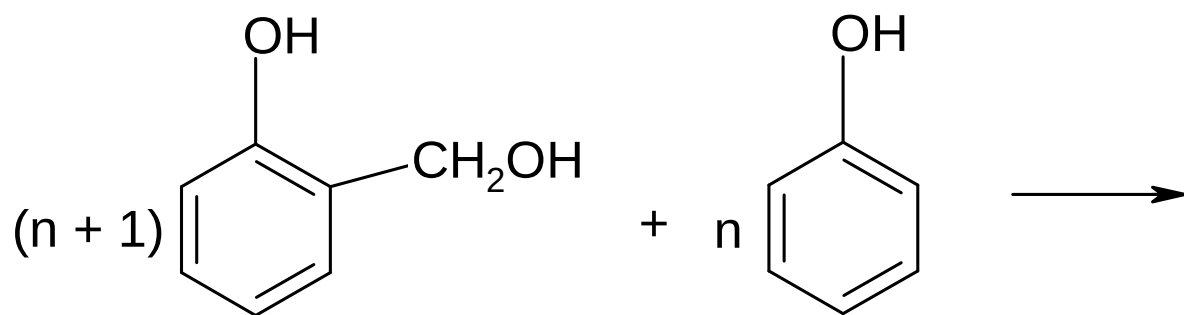
в) сульфирование:



6. Реакции конденсации

а) с формальдегидом

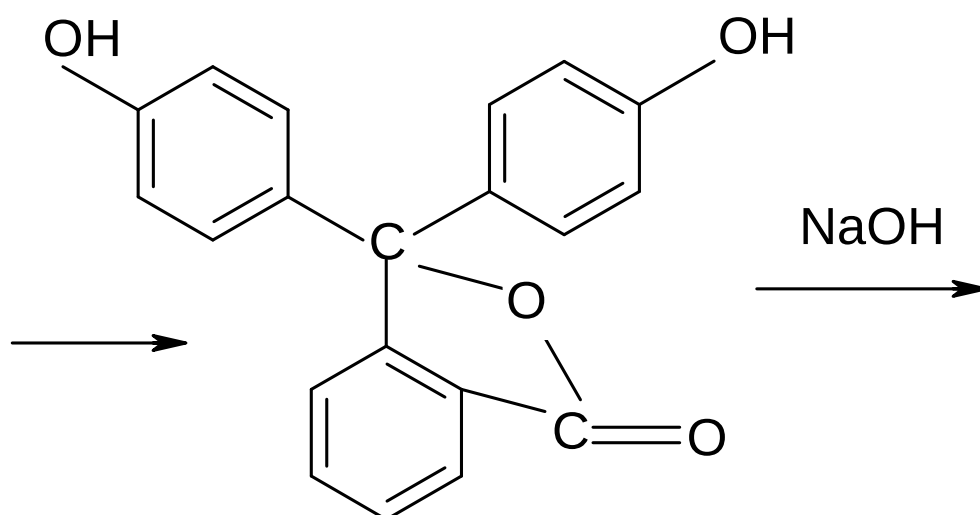
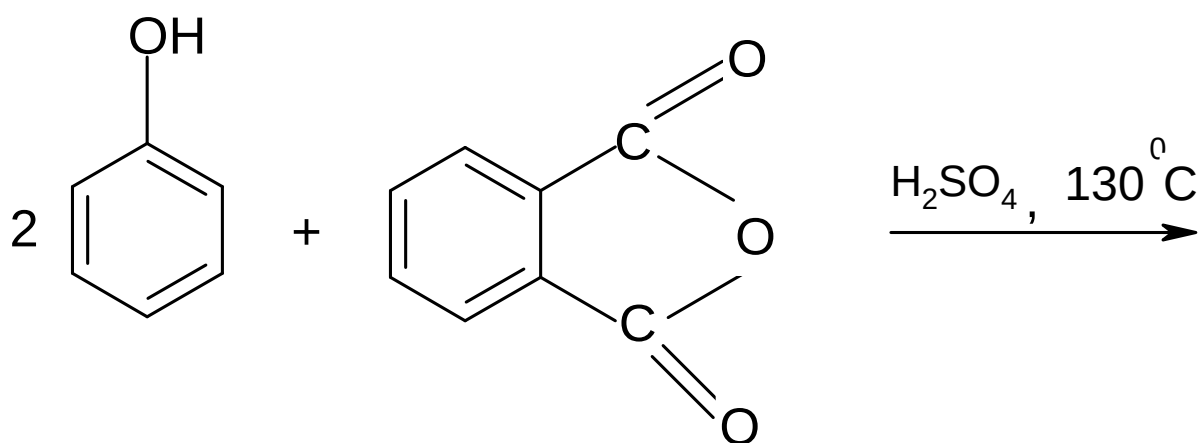




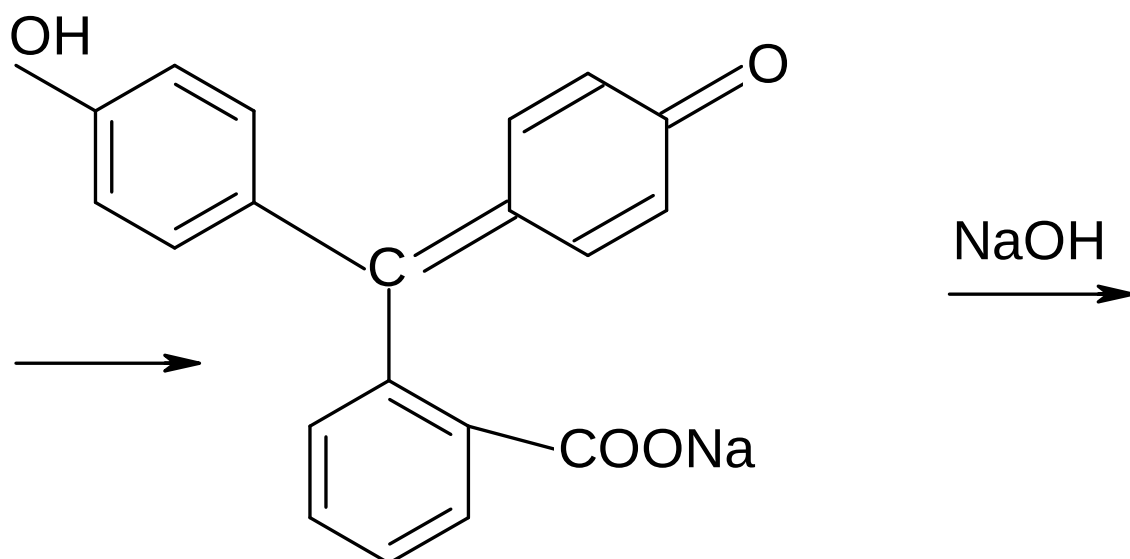
фенолформальдегидная смола
(новолак)

$n = 10 - 12$

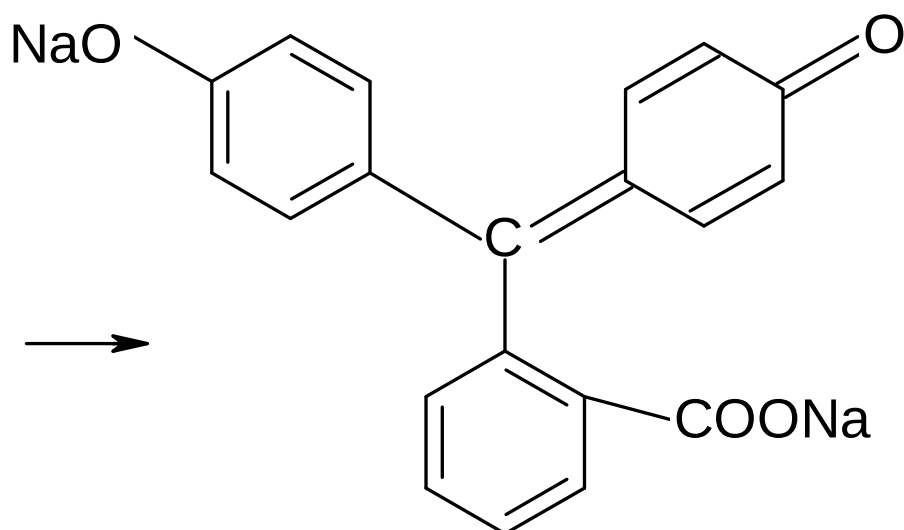
б) с фталевым ангидридом



фенолфталеин (бесцветный)



мононатриевая соль
 (желтый цвет)



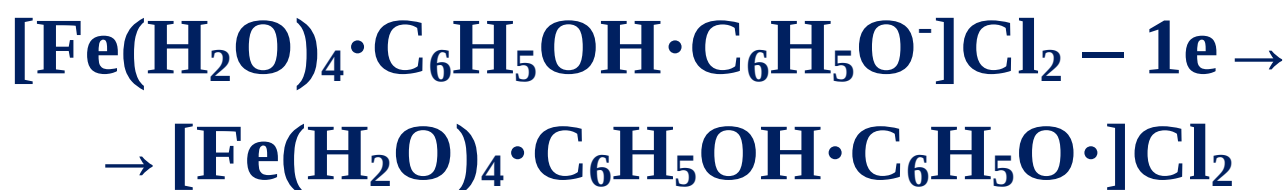
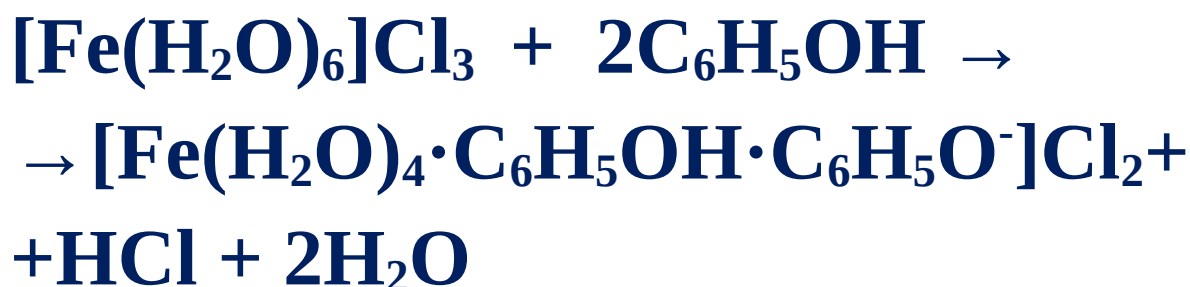
динатриевая соль
 (малиновый цвет)

7. Окисление

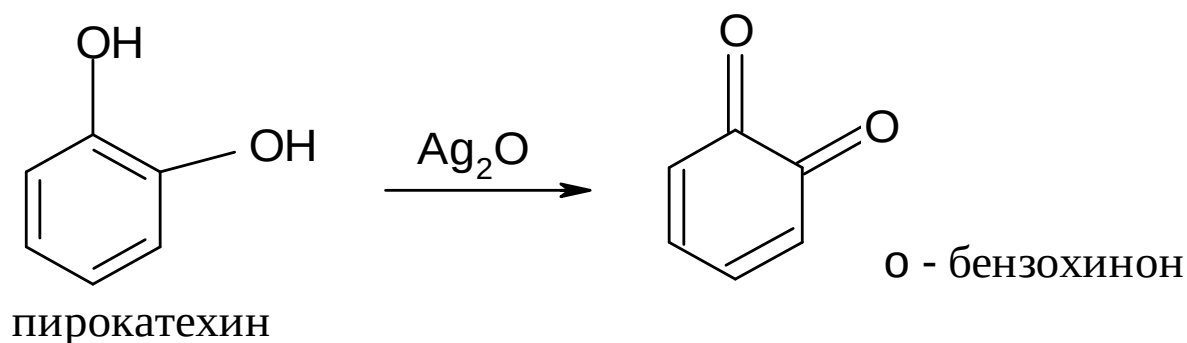
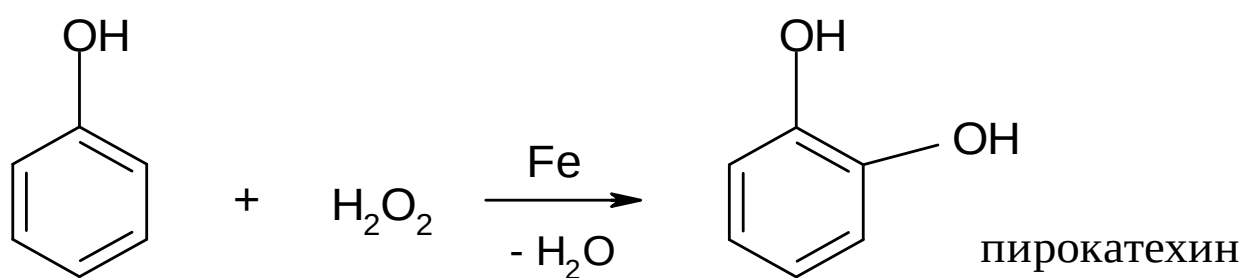
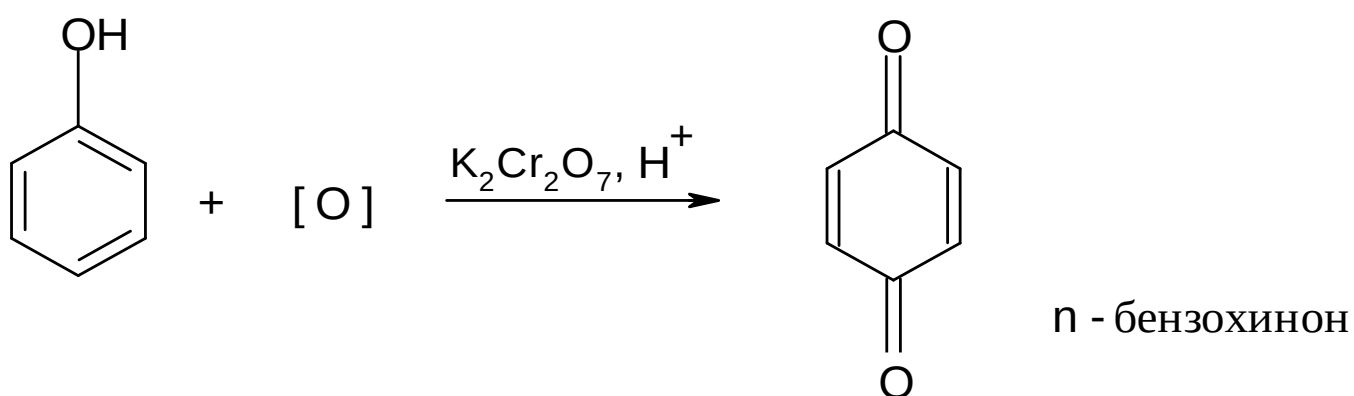
а) на воздухе белые кристаллы фенола розовеют;

б) фенол с раствором FeCl_3 дает красно-фиолетовое окрашивание;

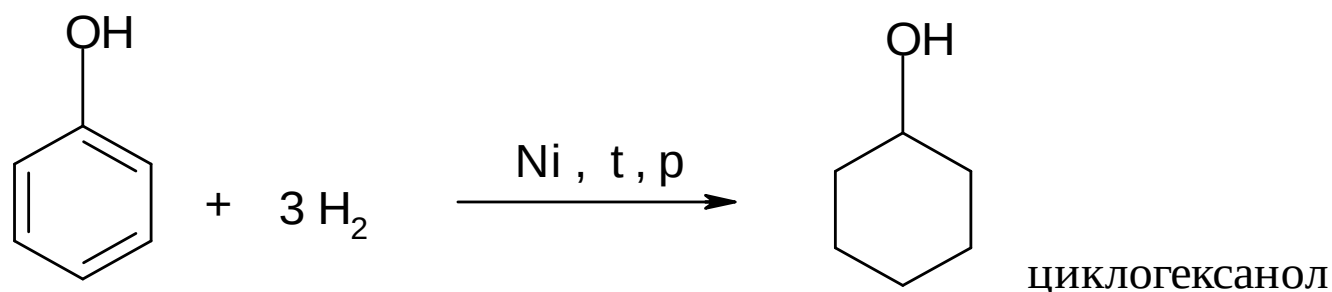
крезол — голубое окрашивание;



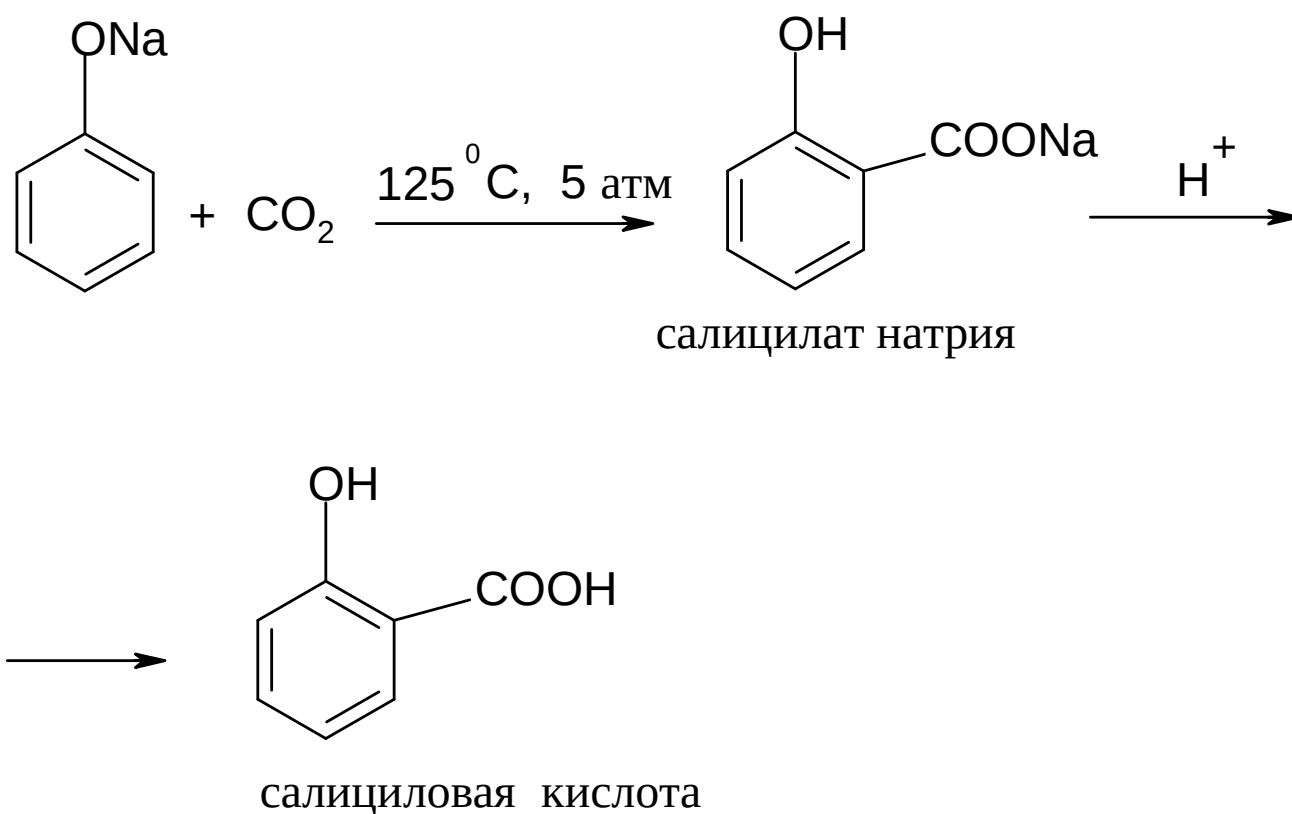
в) окисление сильными окислителями



8. Восстановление



9. Карбоксилирование (реакция Кольбе – Шмитта):



Применение:

1. Фенол применяется в производстве фенолформальдегидных смол, капролактама, пикриновой кислоты, красителей,

инсектицидов, лекарственных средств.

2. Пирокатехин и его производные используются в производстве лекарственных средств (получен синтетический гормон – адреналин) и душистых веществ.

3. Резорцин применяют в синтезе красителей; в медицине в качестве дезинфицирующего средства.

4. Гидрохинон как проявитель в фотографии.