



МЕДИЦИНСКИ УНИВЕРСИТЕТ – ПЛЕВЕН
МЕДИЦИНСКИ КОЛЕЖ

ЦЕНТЪР ЗА ДИСТАНЦИОННО ОБУЧЕНИЕ

КАТЕДРА „ХИМИЯ И БИОХИМИЯ”

ЛЕКЦИЯ №4

ЗА ДИСТАНЦИОННА САМОПОДГОТОВКА ПО УЧЕБНА ДИСЦИПЛИНА
„ОРГАНИЧНА, НЕОРГАНИЧНА И АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ ”

ЗА СТУДЕНТИ ОТ СПЕЦИАЛНОСТ „МЕДИЦИНСКИ ЛАБОРАНТ ”

ТЕМА: “Алкохоли и феноли. Строеж, свойства и представители
с медикобиологично значение”

РАЗРАБОТИЛ: доц. Галя Генчева, дх

Гр. Плевен

2020 год.

Алкохоли и феноли. Строеж, свойства и представители с медикобиологично значение.

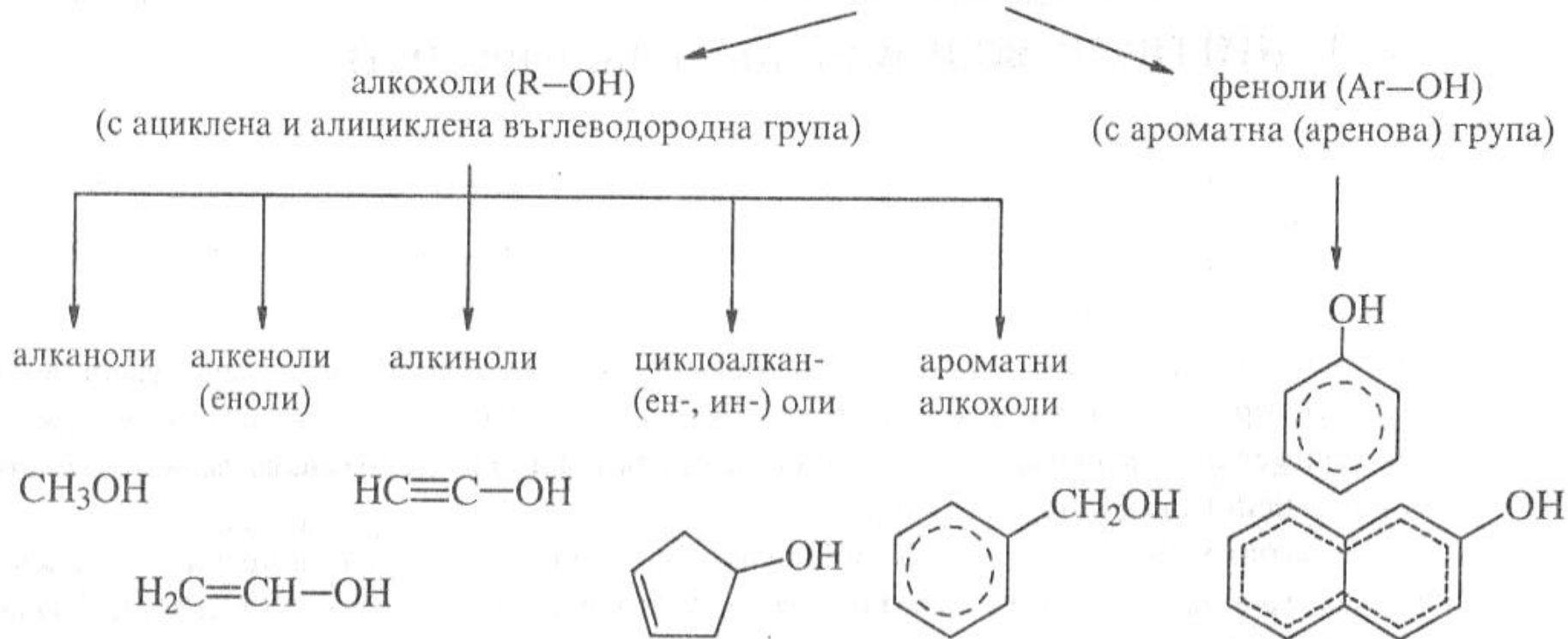
Алкохоли и феноли.

Съединенията от тази група се разглеждат като производни на въглеводородите, образувани чрез заместване на водородни атоми в молекулите им с хидроксилни групи. Хидроксилната група – функционална група – определя характерните им свойства – отнасяния като киселини и основи (амфотерен характер).

Алкохоли са производни на алифатни, алифатни циклични или мастно-ароматни въглеводороди, в чийто молекули един или повече Н-атоми са заместени с хидроксилни групи (ОН).

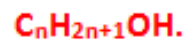
Фенолите са производни на ароматните въглеводороди, в които хидроксилните групи са пряко свързани с бензеновия пръстен.

Хидроксилни производни на въглеродите



Хидроксилните производни образуват хомоложни редове.

Едновалентните алифатни алкохоли образуват хомоложен ред с обща формула $C_nH_{2n+1}OH$



CH_3-OH - метанол

C_2H_5-OH -етанол

C_3H_7-OH -пропанол

C_4H_9-OH -бутанол

$C_5H_{11}-OH$ -пентанол

$C_6H_{13}-OH$ -хексанол

$C_7H_{15}-OH$ -хептанол

$C_8H_{17}-OH$ -октанол

$C_9H_{19}-OH$ -нонанол

$C_{10}H_{21}-OH$ –деканол

:

:

$C_nH_{2n+1}OH$ – алканол

Обща формула на алкохолите - $R-OH$, където R е алифатен или алициклен въглеводороден остатък. Според вида на въглеродния атом, с който е свързана хидроксилната група – първични, вторични и третични.

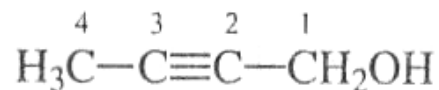


метанол
(метилов
алкохол)

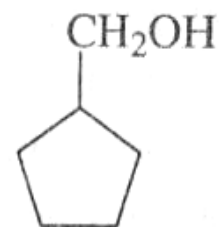


етенол
(винилов
алкохол)

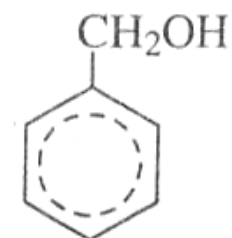
Първични алкохоли



1-хидрокси-2-бутин



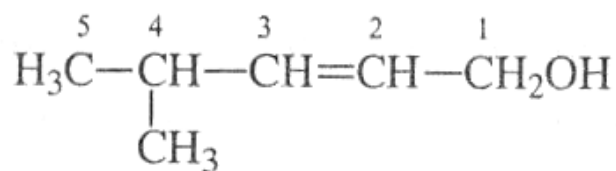
циклопентил-
метанол



бензилов
алкохол

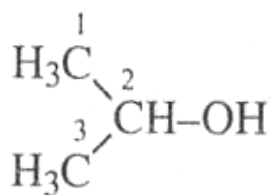


етанол
(етилов
алкохол)

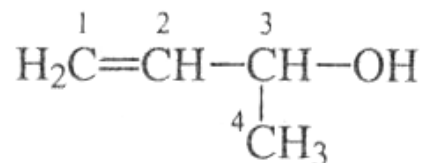


4-метил-2-пентен-1-ол
(4-метил-1-хидрокси-2-пентен)

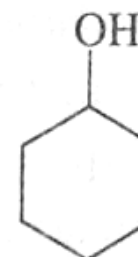
Вторични алкохоли



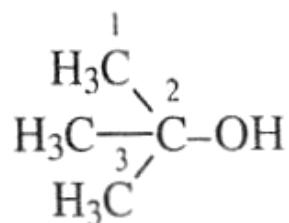
2-пропанол
(изопропилов
алкохол)



бутен-3-ол
(3-хидроксибутен)

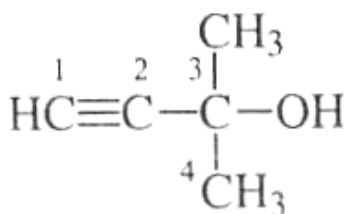


циклохексанол

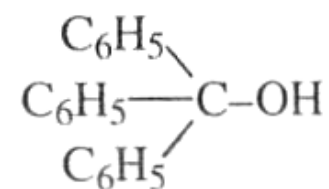


2-метил-2-пропанол
(третичен бутанол)

Третични алкохоли



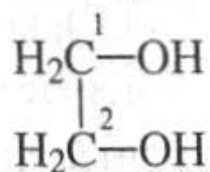
3-метил-1-бутин-3-ол
(3-метил-3-хидоксибутин)



трифенилметанол

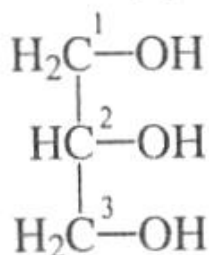
МНОГОВАЛЕНТНИ АЛКОХОЛИ:

дифункционални
алкохоли (диоли)



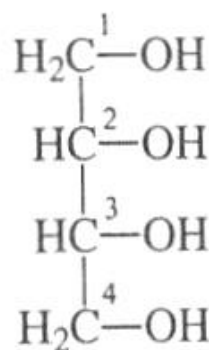
1,2-етандиол
(гликол)

трифункционални
алкохоли (триоли)



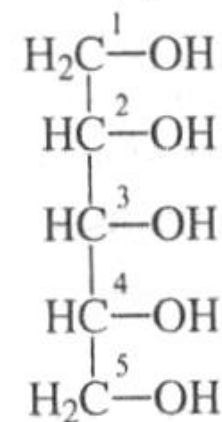
1,2,3-пропантриол
(глицерол)

тетрафункционални
алкохоли (тетроли)



1,2,3,4-бутантетрол
(еритрол)

пентафункционални
алкохоли (пентоли)



1,2,3,4,5-пентанпентол
(арабитол)

При алкохолите може да съществува верижна и позиционна изомерия, конформационна изомерия, π -диастереомерия (при алкеноли) и етантомерия (при наличие на асиметрични въглеродни атоми).

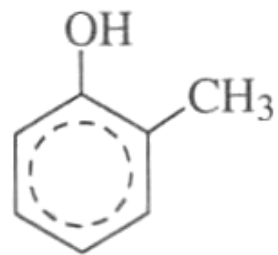
Феноли

- според броя на ОН групите

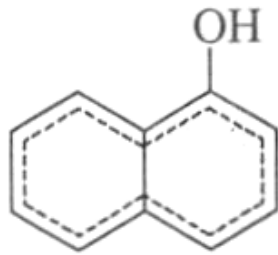
Монофункционални (едновалентни) феноли



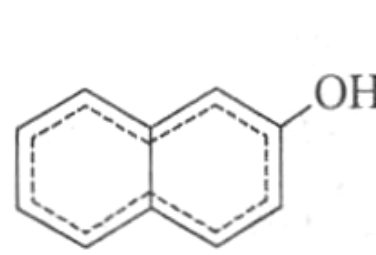
фенол
(хидрокси-
бензен)



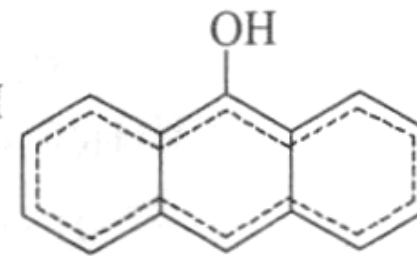
2-хидрокситолуен
(*o*-крезол) [известни
са също *m*-и *p*-крезоли]



1-хидроксинаф-
тален (1-нафтол
или α -нафтол)

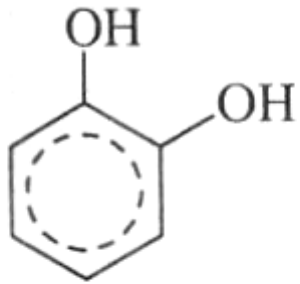


2-хидроксинаф-
тален (2-нафтол
или β -нафтол)

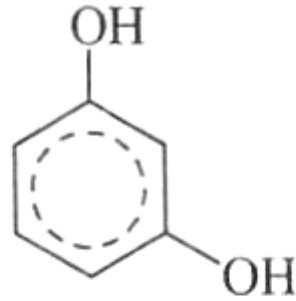


9-хидроксиантра-
цен (γ -антранол)

Бифункционални (двувалентни) феноли



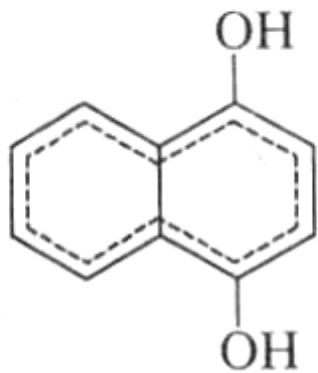
1,2-дихидроксибен-
зен (пирокатехол)



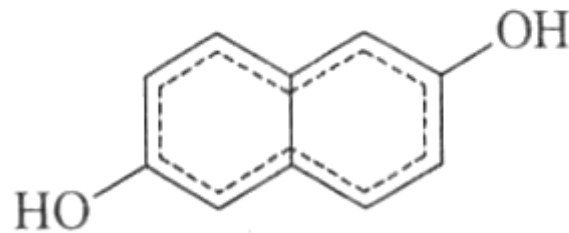
1,3-дихидроксибен-
зен (резорцинол)



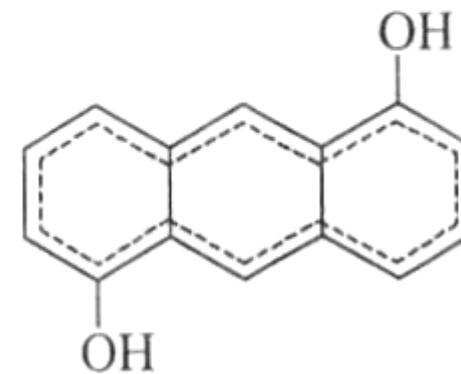
1,4-дихидроксибен-
зен (хидрохинон)



1,4-дихидрокси-
нафтаден

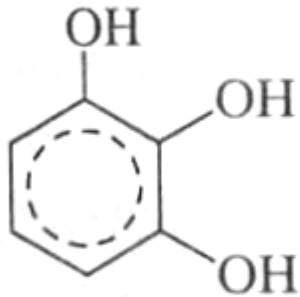


2,6-дихидрокси-
нафтаден

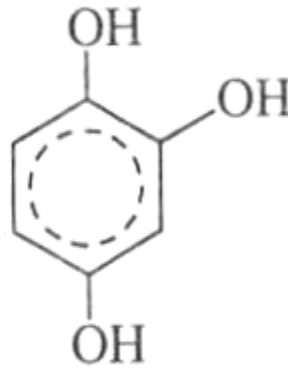


1,5-дихидроксиантрацен

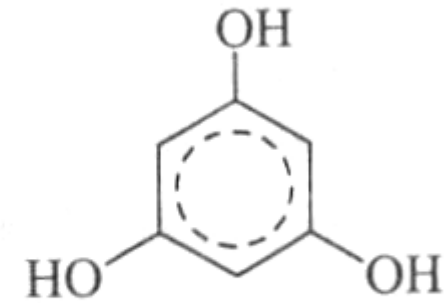
Трифункционални (тривалентни) феноли



1,2,3-трихидроксибензен
(пирогалол)



1,2,4-трихидроксибензен
(хидроксихидрохинон)



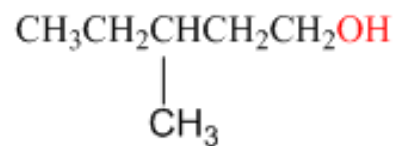
1,3,5-трихидроксибензен
(флороглуцинол)

НОМЕНКЛАТУРА

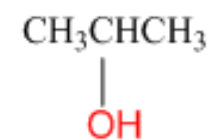
Според систематичната номенклатура IUPAC наименованието на алифатните алкохоли се образува от наименованието на съответния въглеродород със същия брой C-атоми + окончание –**ол**. Двувалентните алкохоли се наричат диоли, а тривалентните - триоли.

- ❖ **за главна се избира най-дългата въглеродородна верига;**
- ❖ **главната верига се номерира с арабски цифри така, че C-атом свързан с хидроксилната група да получи най-малък пореден номер;**
- ❖ **ако в молекулата на алкохола има повече от една ОН група се прибавят съответните наставки **ди-,три-тетра-** и т. н.;**

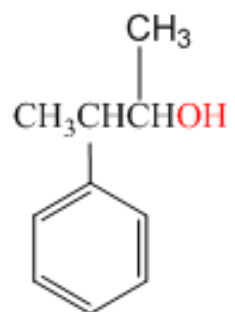
- ❖ Ако молекулата съдържа освен хидроксилна група и сложна връзка (двойна или тройна), използват се и двете окончания, за връзката и за алкохола напр. 2-метилпентен-4-ол-2



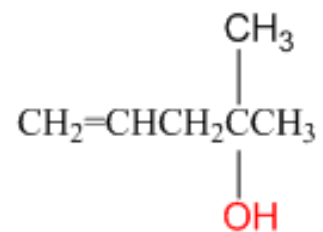
3-метилпентанол-1



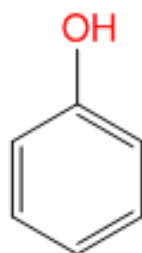
2-пропанол



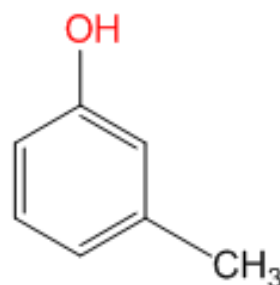
3-фенилбутанол-2



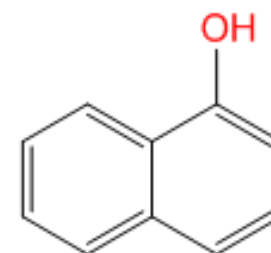
2-метилпентен-4-ол-2



фенол



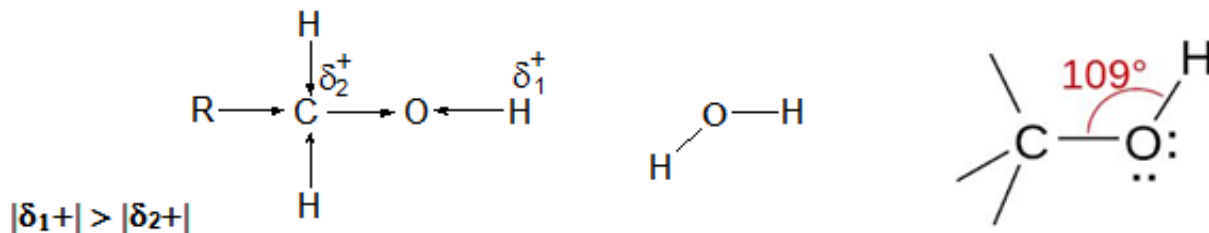
3-метилфенол



α -нафтол

МОЛЕКУЛЕН СТРОЕЖ НА АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ

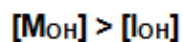
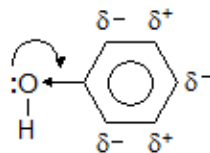
Алкохолите и фенолите съдържат в молекулата си силно електроотрицателния О-атом, поради което С—О и Н—О връзки в молекулите им са **силно полярни**. Функционалната хидроксилна група на алкохолите е пряко свързана с С-атом в **sp^3 хибридно състояние**. Молекулният строеж на алкохолите е подобен на строежа на водната молекула. Ъгълът R—O—H в молекулата на метанола е равен на 109° , а кислородният атом от хидроксилната група е в sp^3 хибридизация.



Въпреки голямата електроотрицателност на О-атом, спрямо тази на Н-атом в –ОН група, водородът е с по-малката подвижност от Н-атоми на водата. Поради положителния индукционен ефект (+I) на алкиловите радикали (R) електронната плътност между кислорода и водорода в –ОН група е голяма и връзката е много здрава, затова алкохолите не се дисоциират електролитно т.е. алкохолите са по-слаби киселини от водата и във водните им разтвори не може експериментално да се докаже наличие на водородни катиони (H⁺). Увеличаването на броя на –ОН групите в молекулата на алкохолите и взаимното им влияние засилва киселинните свойства на многовалентните алкохоли в сравнение с едновалентните алкохоли.

Фенолът съдържа бензеново ядро и –ОН група, която е пряко свързана с ароматно ядро т.е. с **С-атом в sp^2 хибридно състояние**. В молекулата на фенола се наслагват два електронни ефекта за хидроксилната група, които са с противоположен знак: положителен мезомерен (+M) и отрицателен индукционен ефект (–I). Под влияние на бензеновото ядро връзката между О и Н в –ОН групата на фенола допълнително се поляризира - поляриността на **връзката водород-кислород е по-голяма от тази при алкохолите и водата**. Бензеновото ядро привлича неподделената електронна двойка на О-атом от –ОН групата на фенола, която се спряга с π -електроните на бензеновото ядро (+M) и електронната плътност се изтегля към ароматното ядро, което води **до намаляване на здравината на връзката между О и Н в –ОН групата**.

Това е причината фенолът да дисоциира H^+ и фенолатен анион т.е. във воден разтвор фенолите проявяват **слабо киселинни свойства**. По абсолютна стойност $+M$ ефектът е по-голям от $-I$ ефект, ($[M_{\text{OH}}] > [I_{\text{OH}}]$), поради което индуцирания положителен заряд на *m*-място в бензеновия пръстен ще се запази, а на *o*- и *p*-място ще се компенсират и дори ще се получи частичен отрицателен заряд. Затова **заместителните реакции в бензеновото ядро на фенола протичат по-лесно от бензена** (механизъм на нуклеофилното заместване) и **заместителите се ориентират на *o*- и *p*-място**.

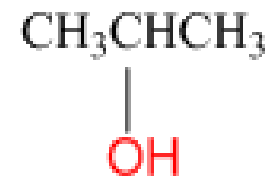


ИЗОМЕРИЯ

За алкохолите и фенолите е характерна и позиционна изомерия. Позиционните изомери се различават по мястото на –ОН групите. Позиционни изомери например са 1-пропанол и 2-пропанол.

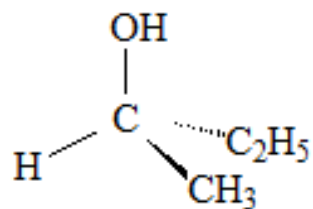


1-пропанол

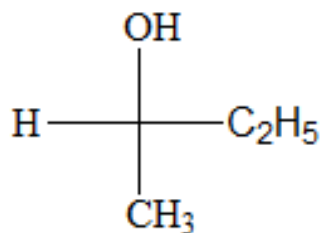


2-пропанол

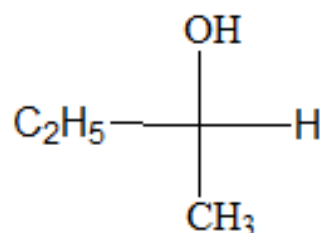
Някои вторични и поливалентни алкохоли имат в молекулата си *С, което е причина при тях да се наблюдава и оптична изомерия:



2-бутанол

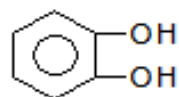


D-бутанол-2

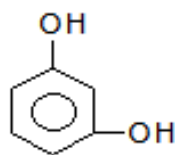


L-бутанол-2

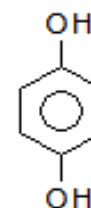
Двувалентните и тривалентните феноли имат по три позиционни изомера:



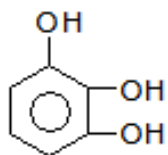
пирокатехин
(o-дихидроксибензен)



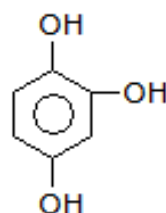
резорцин
(m-дихидроксибензен)



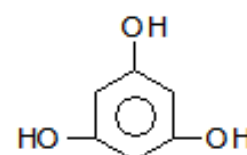
хидрохинон
(p-дихидроксибензен)



пирогалол
(1,2,3-трихидроксибензен)



хидроксихидрохинон
(1,2,4-трихидроксибензен)



флороглуцин
(1,3,5-трихидроксибензен)

Нисшите едновалентни алифатни алкохоли са безцветни течности, висшите от C_{12} нататък са твърди вещества. От C_1 до C_3 имат характерна алкохолна миризма, от C_4 до C_5 сладникава задушлива миризма, а висшите са без миризма. Най-простите - гликол и глицерол са вискозни течности. Физичните свойства на алкохолите се определят от алкиловата част от молекулата, която влияе най-вече на температурата на кипене и на разтворимостта им във вода. В хомоложния ред на нормалните алкохоли разтворимостта във вода намалява с увеличаване молекулната маса на алкиловия радикал, а температурата на кипене се увеличава с нарастване на молекулната маса.

Разтворимостта във вода на нисшите първични с нормален строеж членове от хомоложния ред на алко-

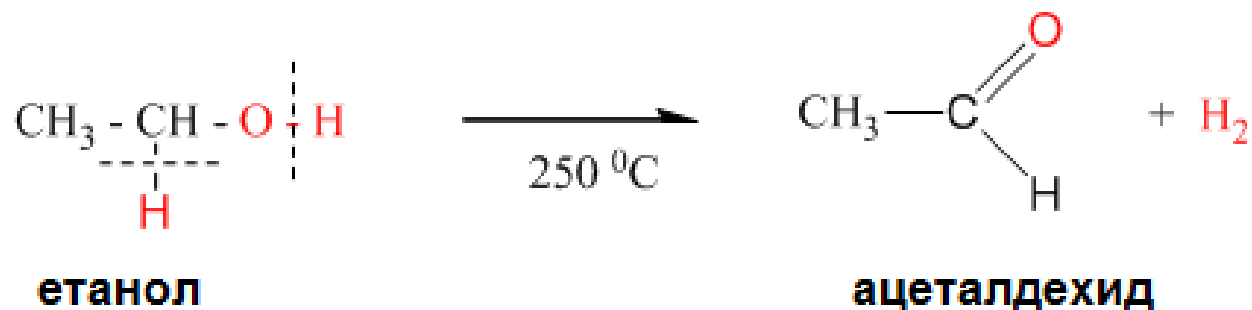
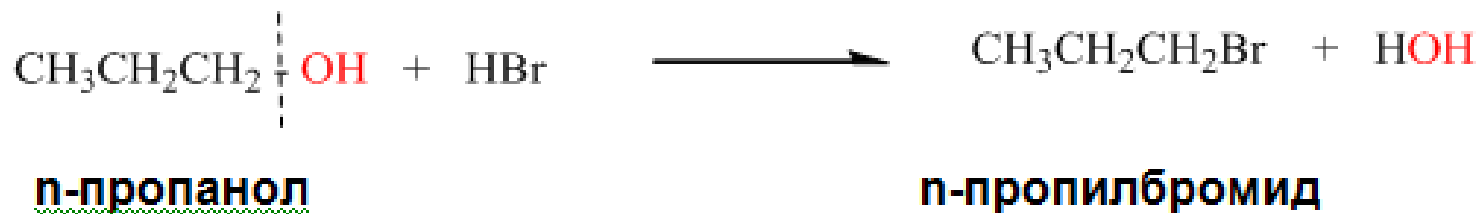
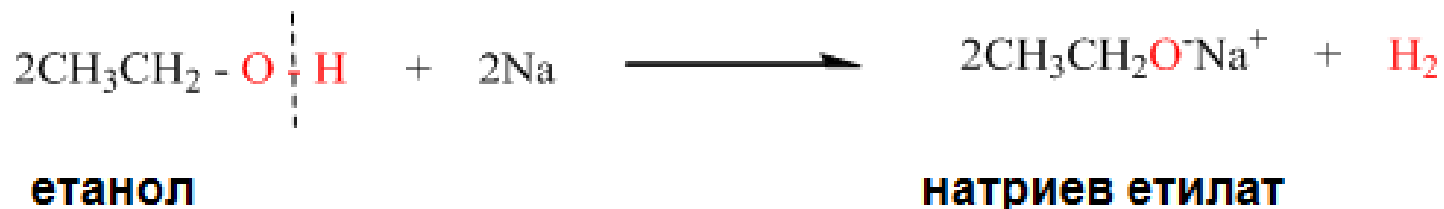
холите се обяснява с образуване на водородни връзки между алкохолната и водната молекула. Многовалентните алкохоли, ако са течности (етиленгликол, глицерол) имат голям вискозитет и температурите им на кипене са значително по-високи от тези на наситените алкохоли, а температурите на замръзване - съответно по-ниски. Тези свойства на многовалентните алкохоли също се обяснява с образуването на асоциати на базата на водородни връзки, като наличието на по-голям брой хидроксилни групи благоприятства тези процеси.

Химични свойства

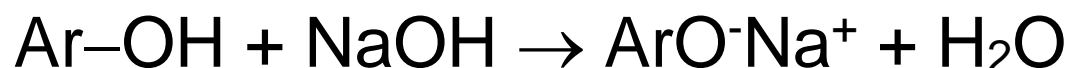
Химичните реакции при алкохолите се определят от наличието на хидроксилна група, а при фенолите, от хидроксилна група и от бензеновите ядра.

Химичните реакции, характерни за алкохолите могат да се разделят на три групи:

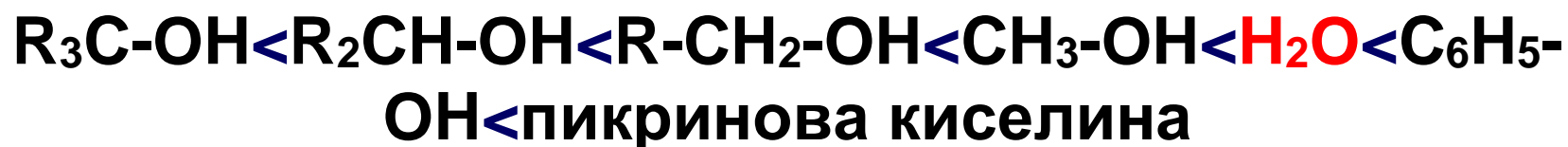
- реакции при които става разкъсване на връзката O – H
- реакции при които става разкъсване на връзката C – O
- реакции при които става едновременно разкъсване на връзките O – H и C – H.



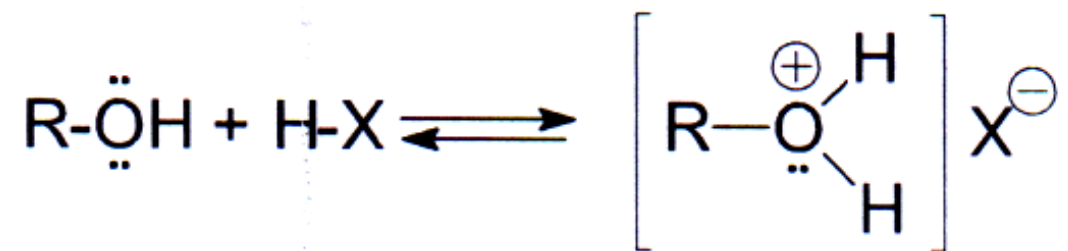
Киселинно-основни взаимодействия. Алкохолите са по-слаби киселини от водата, и дават алкоксиди с алкален метал, но не и с алкален хидроксид:



Алкохоли, феноли и вода в ред на увеличаваща се киселинност:



Алкохолите проявяват и слаби основни свойства, като образуват със силни киселини – оксониеви соли.

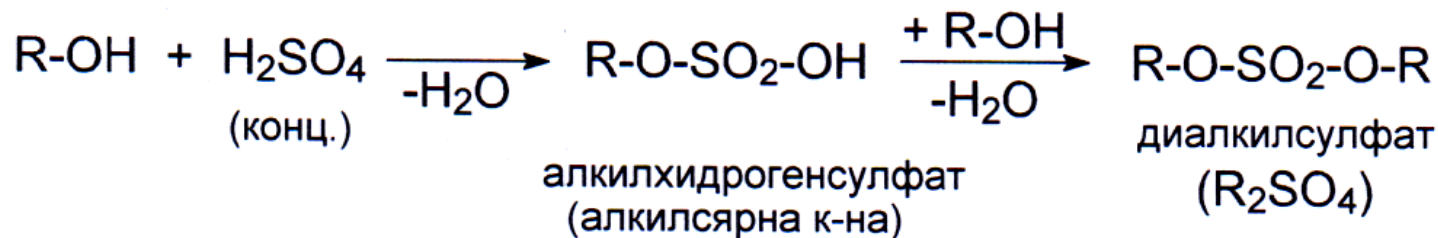
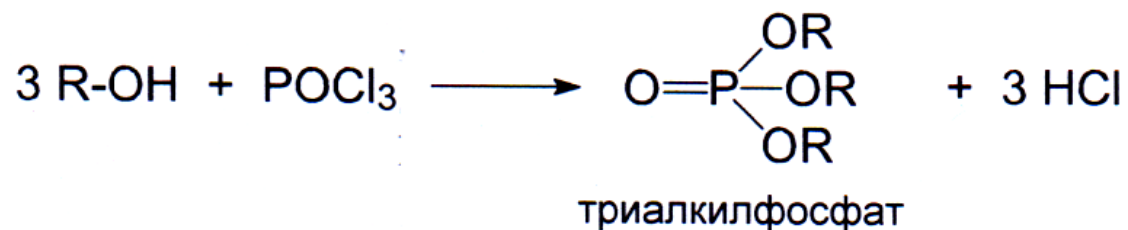
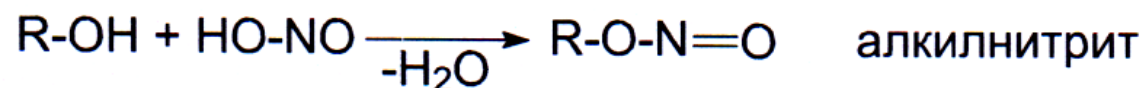
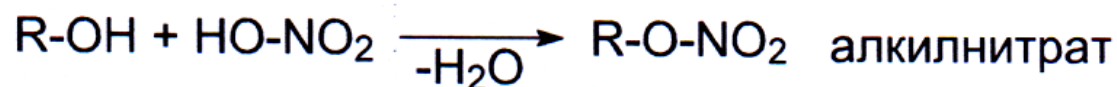


HX = HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ и др.

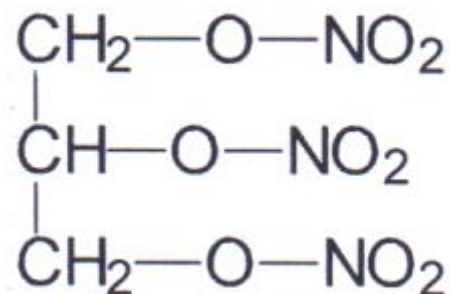
Реакции на алкохоли

Естерификация на алкохоли

естери с *неорганични киселини*

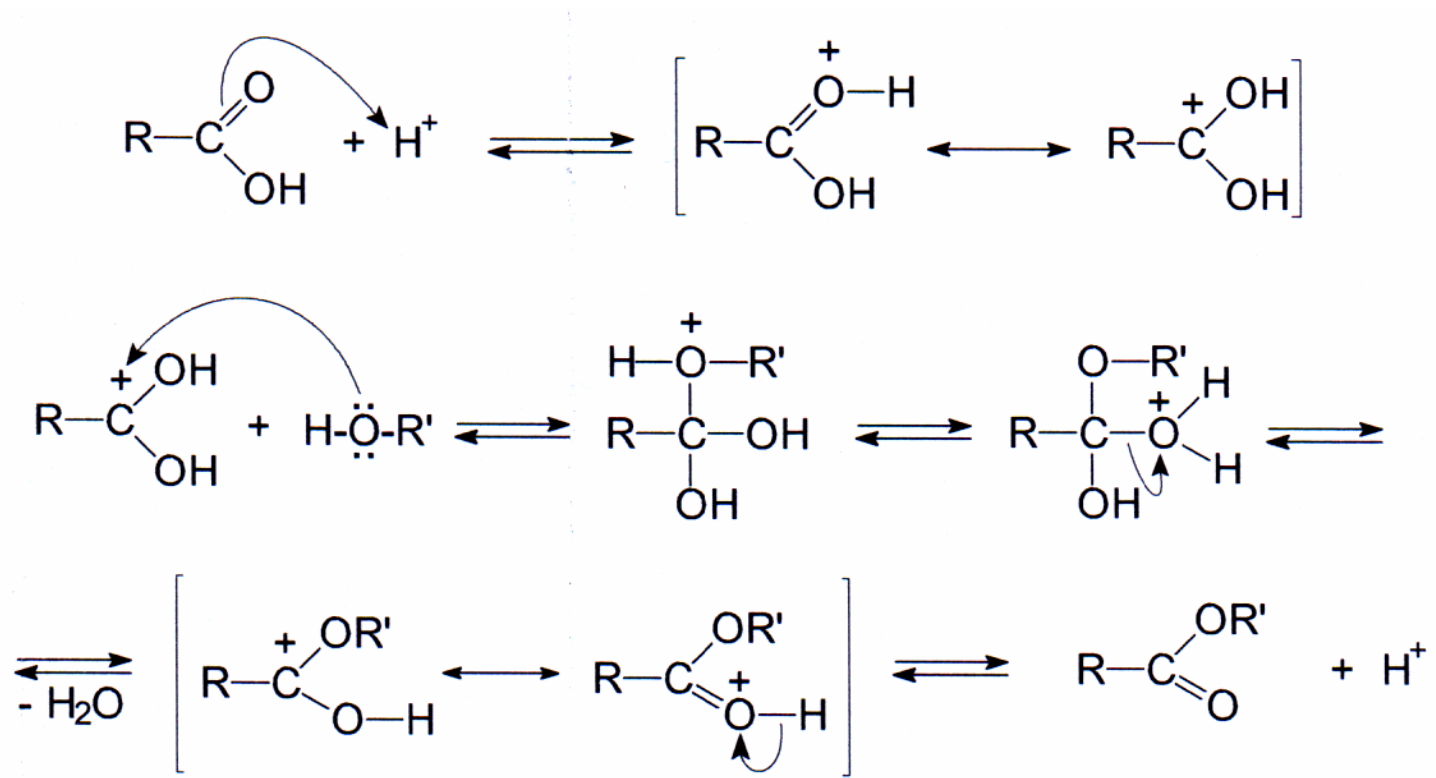


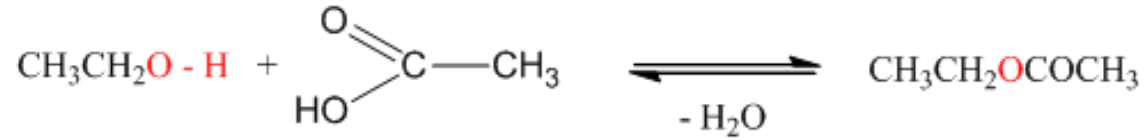
Глицеролтринитрат - нитроглицерин



Естери с *органични киселини*

Обратима реакция, катализира се от силни протонни киселини. По механизъм естерификацията представлява нуклеофилно присъединяване, последвано от елиминиране на вода:

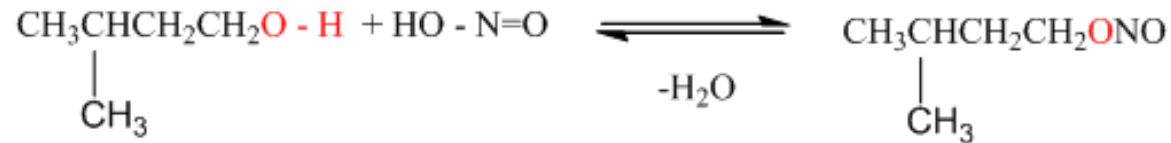




етанол

оцетна киселина

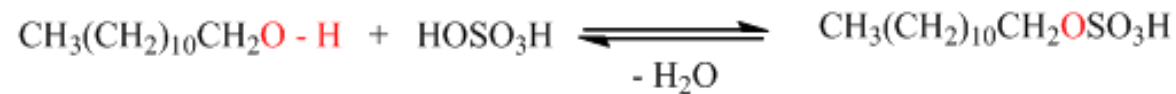
етилацетат



изопентанол

азотиста к-на

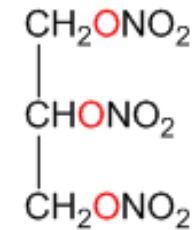
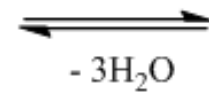
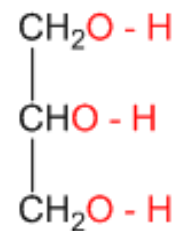
изопентилнитрит



лаурилов алкохол

сярна к-на

лаурилсулфонат



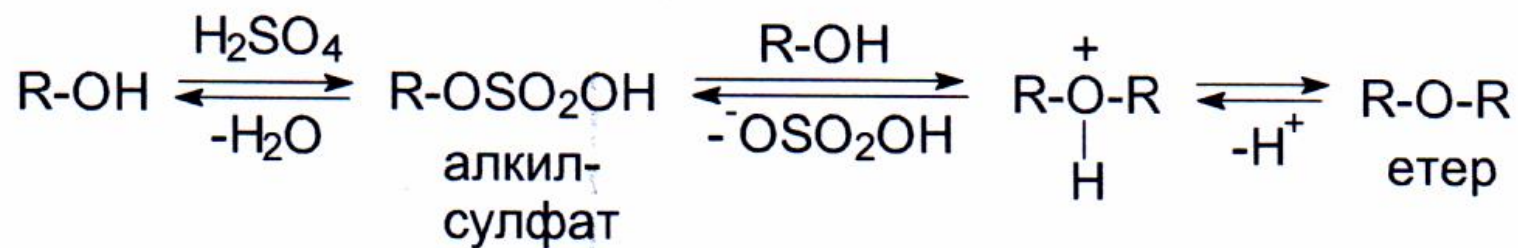
глицерол

азотна к-на

1,2,3-тринитроглицерол

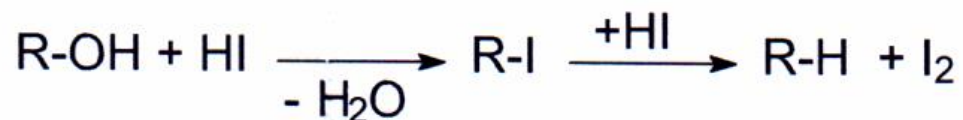
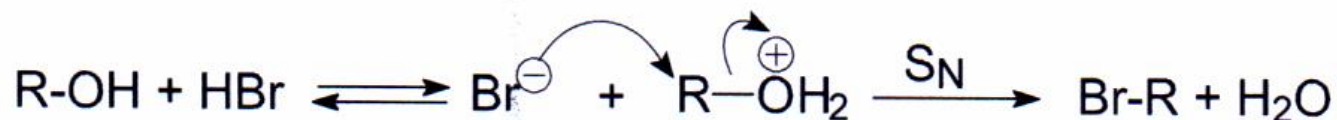
Реакциите на естерификация са обратими: ако естерите се обработят с вода при съответни условия то те лесно се хидролизират и отново се превръщат в изходните продукти, алкохол и киселина.

Етерификация на алкохоли – получаване на етери чрез обезводняване на две молекули алкохол при нагряване със сярна киселина – нуклеофилно заместване, обратима:



Реакции на нуклеофилно заместване

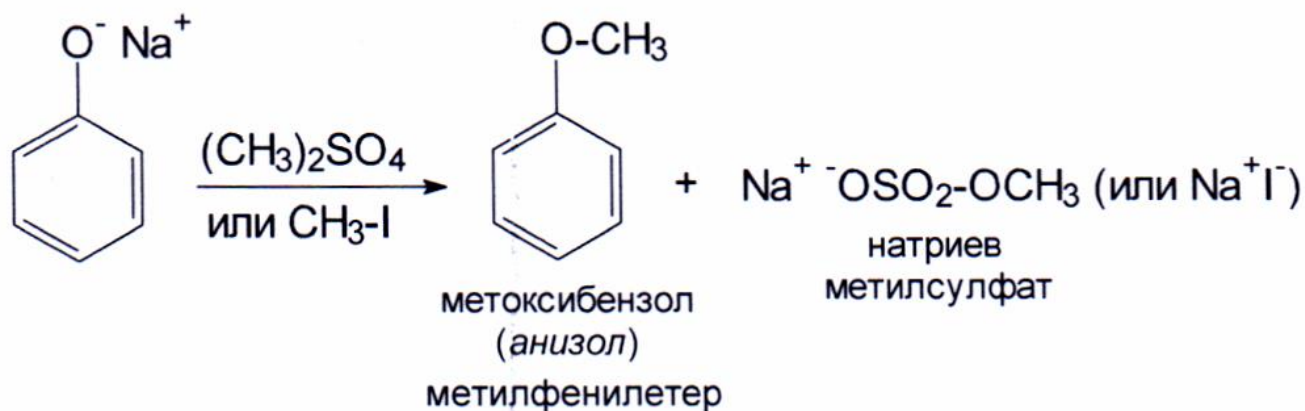
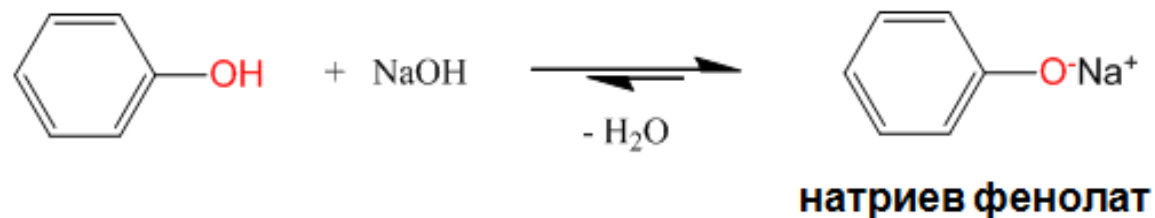
Алкохолите лесно преминават в халогенопроизводни под действието на HCl, HBr, HI, SOCl₂ /тионилхлорид/, SOBr₂ и някои фосфорни халогениди



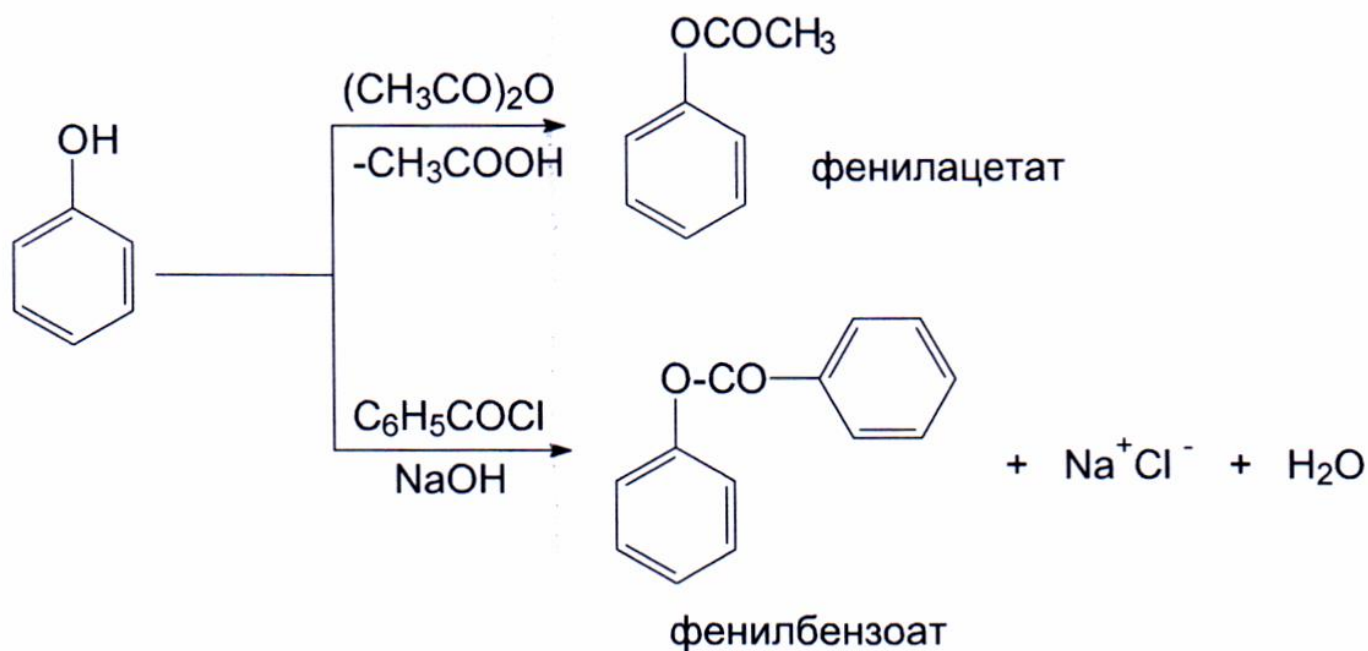
При фенолите подобни заместителни реакции на хидроксилната група не протичат.

Реакции на феноли

О-Алкилиране – превръщане на фенолът в натриев фенолат и последваща обработка с диалкилсулфат или алкилхалогенид във водна среда

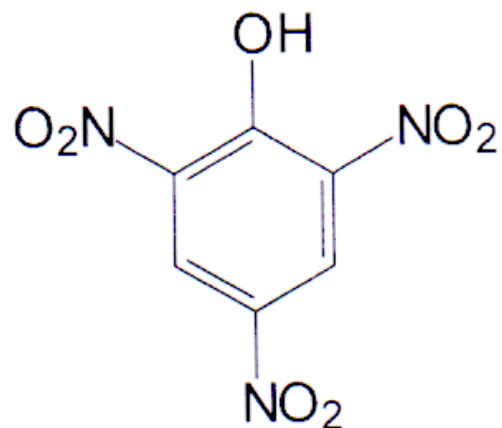
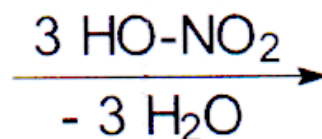
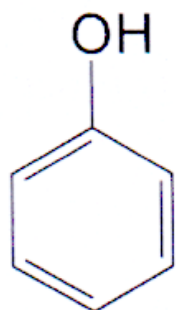


О-Ацилиране – провежда се с ацилхалогениди или с киселинни анхидриди – получават се арилови естери



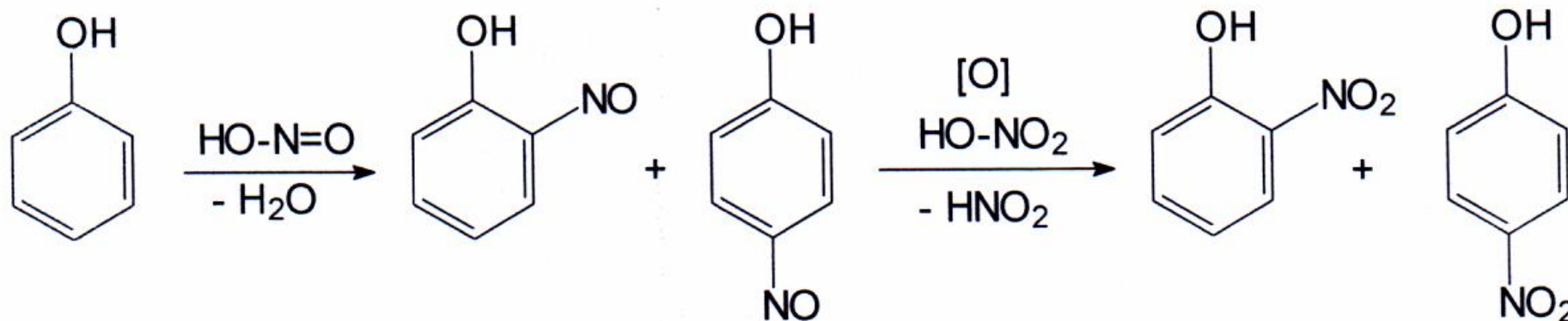
Електрофилно заместване

С концентрирана азотна киселина се заместват водородните атоми и на трите възможни места при обикновена температура – пикринова киселина



2,4,6-тринитрофенол
(пикринова киселина)

Моно производни се получават с разрежена азотна киселина

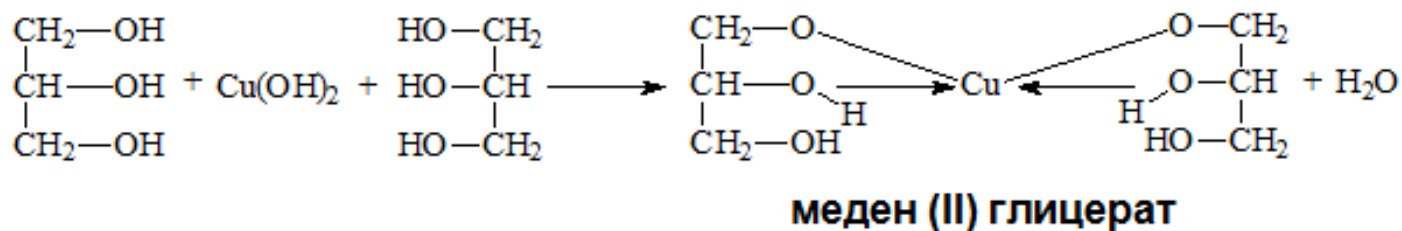


Окисление

Фенолът се окислява лесно дори от кислорода на въздуха – води до промяна на цвета от безцветен до черен, като минава през розов, червен и т.н.

Поливалентните алкохоли взаимодействат с прясно утаен меден(II) хидроксид. При взаимодействие на глицерол с прясно утаен меден(II) хидроксид се получава характерен тъмносин цвят. Синият цвят се дължи на полученото комп-

лексно съединение от меден (II) глицерат. Реакцията се използва за доказване на многовалетни алкохоли със съседни (вицинални) хидроксилни групи.



Качествена реакция за доказване на феноли е взаимодействието им с FeCl_3 , при което се получава сложно съединение с виолетов цвят:

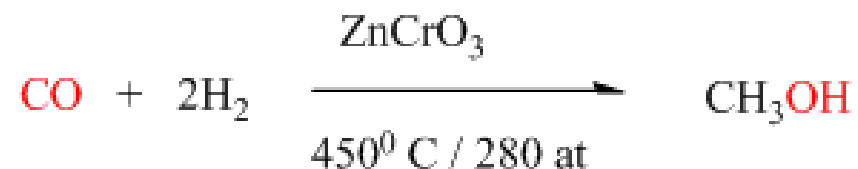


ПРЕДСТАВИТЕЛИ С БИОЛОГИЧНО ЗНАЧЕНИЕ

МЕТАНОЛ

Метанолът – безцветна течност с характерна миризма. Добър полярен разтворител. Силно токсичен както при вътрешно приемане, така и през кожата или чрез вдишване на парите му. В организма се окислява до формалдехид и до мравчена киселина, което води до тежка ацидоза, до увреждане на нервната система и особено на зрителния нерв. Смърт при отравяне с метанол настъпва вследствие на паралич на дихателните пътища. Метанолът се използва в органичния синтез за получаване на формалдехид и много други съединения. Използва се и при двигателите с вътрешно горене като синтетичен заместител на въглеводородите на бензина тъй като изгаря напълно и има високо октаново число. Мета-

нолът промишлено се получава чрез хидрогениране на въглероден оксид.

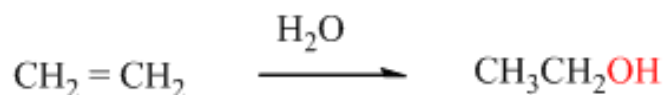


ЕТАНОЛ (ЕТИЛОВ АЛКОХОЛ)

Етанолът е безцветна течност, която при дестилация се отделя като ацеотропна смес, със съдържание на етанол 95,6%. Безводният етанол „абсолютен” има т.к. 78,3°C. При смесването на етанол с вода се наблюдава явлението контракция – намаляване на сумарния обем на разтвора. Техническият спирт за горене представлява денатуриран етанол, т. е. етанол към който е прибавена смес от формалин, технически метанол, пиридинови бази и др., поради което е силно

отровен и с неприятна миризма. Етанолът е протоплазмена отрова, коагулира белтъчните вещества от цитоплазмата и умъртвява живите клетки. Продължителната му употреба води до хронично отравяне, увреждане на ЦНС, както и на някои вътрешни органи: черен дроб, сърце, бъбреци, панкреас, стомашно-чревен тракт и др. Засягат се и носителите на наследствеността.

Промислено етанолът се получава чрез хидратация на алкени, които са сравнително евтин отпаден продукт при преработката на нефта (при т.н. крекинг процес):



Изопропанолът е безцветна течност с характерна миризма и т. к. $83,4^{\circ}\text{C}$. Добрите му свойства и способността му да поглъща вода определят неговото използване в промишлеността в качеството му на разтворител и като антиобледенител за крилата на самолетите. Използва се и за почистване на CD. Получава се промишлено, чрез хидратация на пропен, а самият пропен се получава при крекинга на нефта.

Етиленгликолът намира приложение като основно вещество при производството на антифриз. Използва се и при производството на синтетичното влакно “дакрон”. Токсичността му за организма се дължи на различните степени на окисление на двете хидроксилни групи, при което се получават различни алдехиди и карбоксилни киселини. Получава се промишлено от етен, през етенооксид и последващо хидратиране с

вода, като методът е един от най-евтините за получаване на антифриз.

Глицеролът е безцветна, гъста, силно хигроскопична течност със сладък вкус. Глицеролът се използва в козметиката за получаване на кремове, лосиони, тоалетни сапуни и др. Във фармацевтичната промишленост, в лаково-бояджийската, но най-вече при производството на взривни вещества. Нитроглицеролът, освен като взривно вещество, в малки количества се използва при стенокардия, тъй като действа разширително на коронарните съдове на сърцето.

Фенолът е безцветно кристално вещество, което на въздуха бързо променя цвета си от розово до кафяв поради оксидация. Той е типична протоплазмена отрова, на което се дължи и приложението му като дезинфекционно средство. Енергос-

пестяващите крушки излъчват канцерогенен фенол, докато светят, но според производителите количеството е минимално и не представлява заплаха за човешкото здраве. Някои производни на фенола се отличават с по-добри дезинфекционни свойства.