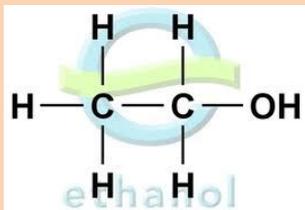




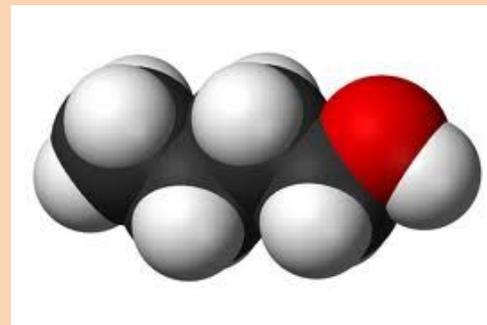
ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ



Лекция
**Гидроксисоединения.
Карбонильные соединения.**

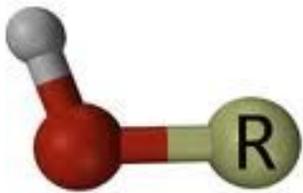
1. Спирты.
2. Фенолы.
3. Альдегиды и кетоны.

Лектор: Ганзина Ирина Викторовна
кандидат биологических наук, доцент

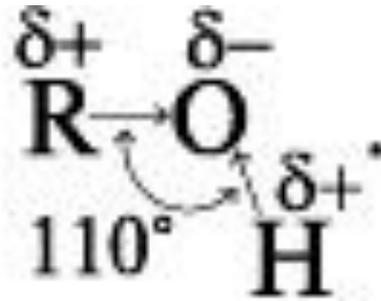


Спирты

- Гидроксисоединения – это вещества, которые в своем составе содержат –ОН группы. К ним относят спирты, фенолы, нафтолы и др. вещества.
- Спирты- это **гидроксисоединения**, в молекулах которых –ОН группы связаны с насыщенным атомом углерода, находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации.



мая форм



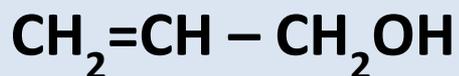
атов **R-OH**

Классификация:

I. В зависимости от строения радикала различают *предельные, непредельные, ароматические спирты*

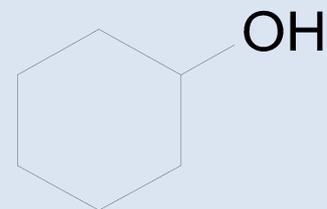


метанол

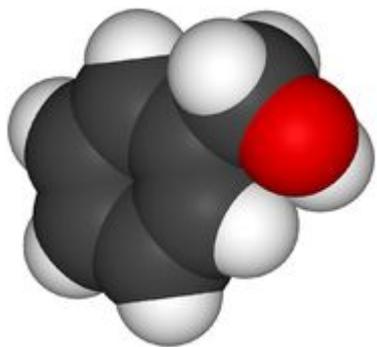


пропен-2-ол-1

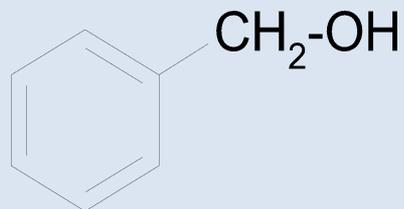
(аллиловый спирт)



циклогексанол



ароматический

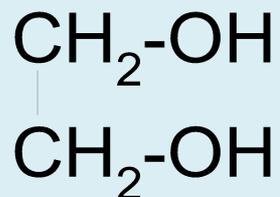
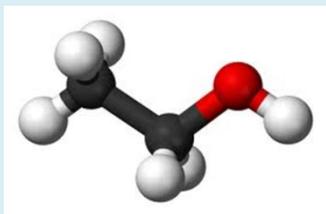


спирт

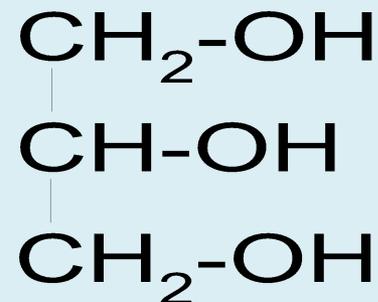
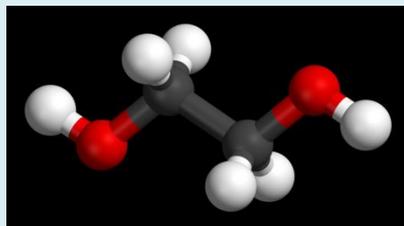
II. По числу гидроксильных групп различают: *одноатомные и многоатомные спирты*



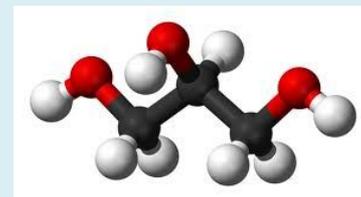
Этанол

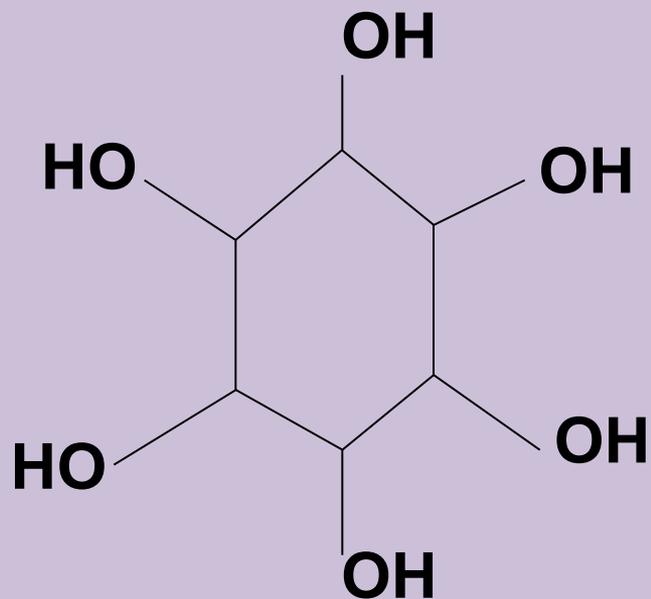


этандиол-1,2
(этиленгликоль)



пропантриол-1,2,3
(глицерин)

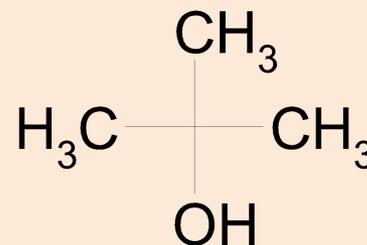
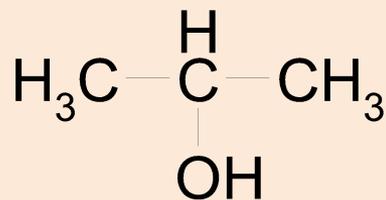




Инозит (является структурным компонентом липидов мозгового вещества)

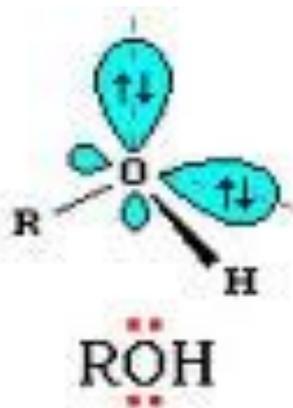


III. По характеру углеродного звена, с которым связана – OH группа различают *первичные, вторичные, третичные спирты:*

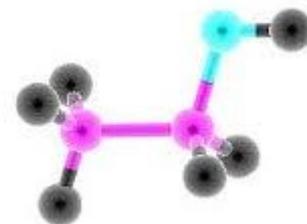


В молекуле спиртов можно выделить несколько реакционных центров:

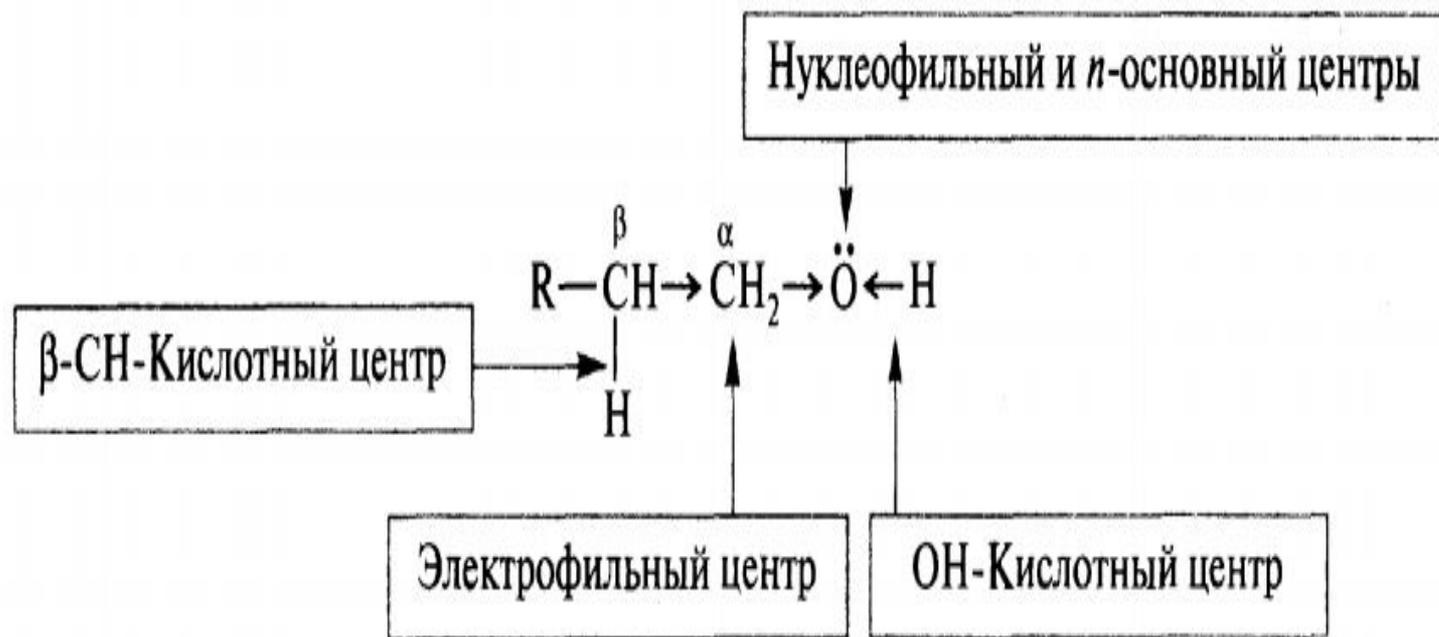
- О-Н кислотный центр за счет полярности связи способный к отщеплению протона**
- Основной нуклеофильный центр-атом кислорода, имеющий неподеленную пару электронов.**



O



- электрофильный центр — α -атом углерода, на котором дефицит электронов вызван $-I$ -эффектом соседней гидроксильной группы;
- β -СН-Кислотный центр, в котором поляризация связи С—Н также обусловлена электроноакцепторным влиянием гидроксильной группы.

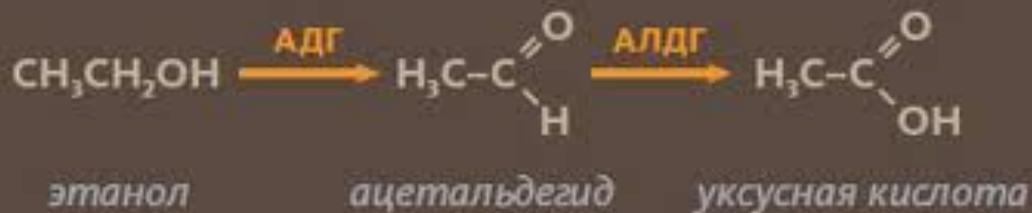


Химические свойства спиртов

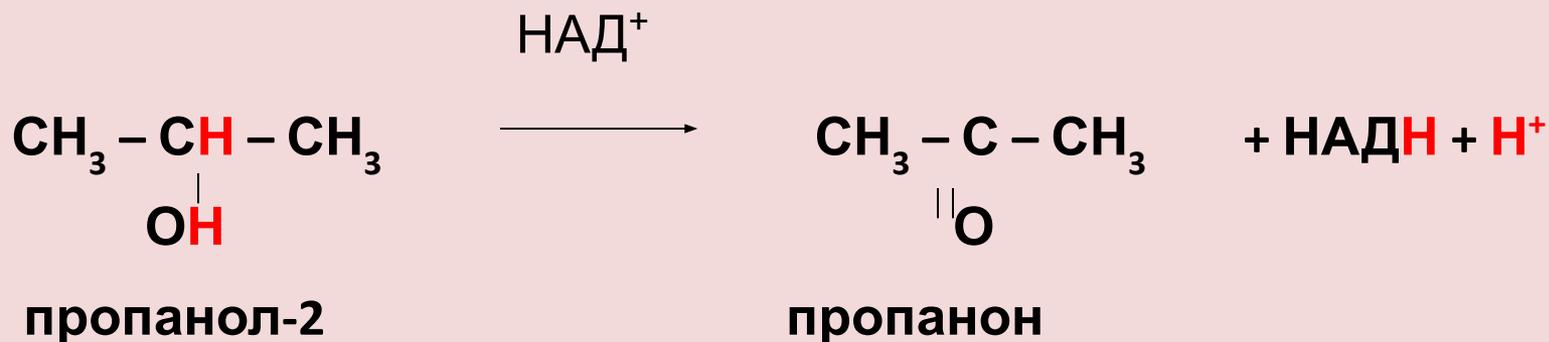
I. Реакции окисления

- Внутри организма (in vivo) эти реакции протекают с участием ферментов *дегидрогеназ*
- Кофермент дегидрогеназы - НАД⁺ (никотинамиддинуклеотид окисленный) служит акцептором гидрид-иона (H⁻) при биологическом дегидрировании субстрата.
- НАД⁺ превращается при этом в восстановленную форму фермента-НАДН.

- При окислении **первичных спиртов** образуются **альдегиды**:

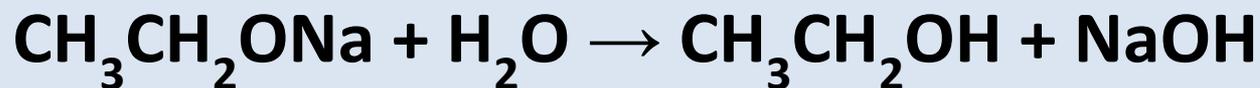
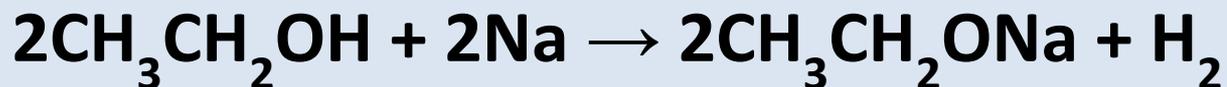


- При окислении **вторичных спиртов** образуются **кетоны**:



2. Спирты проявляют **слабые кислотные и слабые основные свойства**, то есть являются амфолитами.

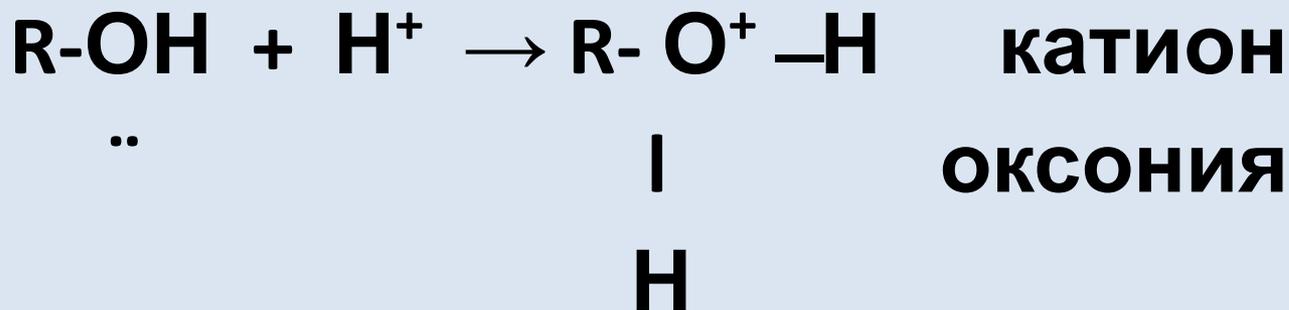
- Спирты как кислоты реагируют со щелочными металлами, образуя алкоголяты, которые в растворах гидролизуются:



По кислотным свойствам спирты уступают



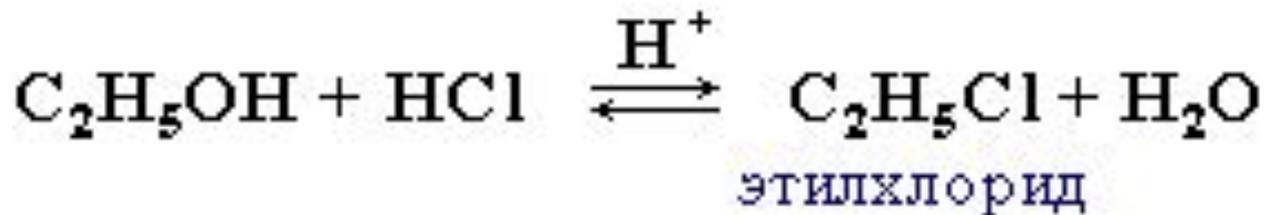
- Основные свойства спиртов обусловлены наличием на атоме кислорода гидроксильной группы неподеленной пары электронов, способной присоединять протон.



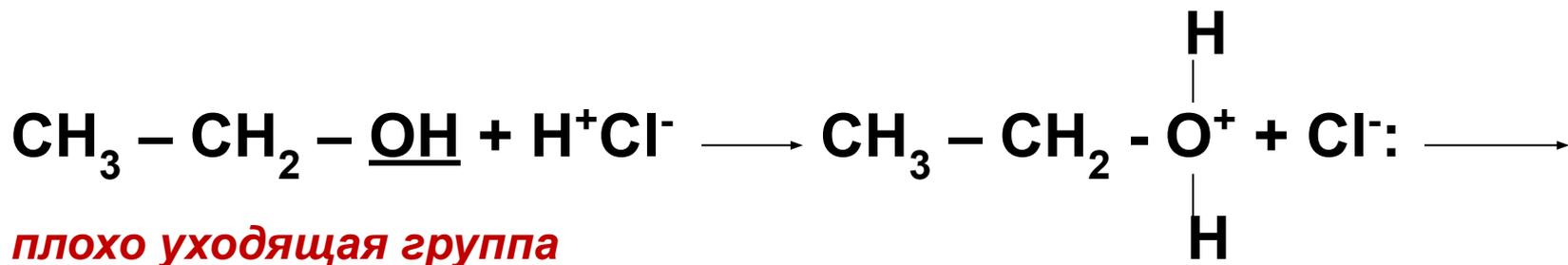
3. Реакция нуклеофильного замещения (S_N)

- Реакции S_N гидроксильной группы протекают по месту гетеролитического разрыва полярной связи С-ОН.
- Поскольку ОН-группа является плохо уходящей группой, то прямое нуклеофильное замещение на галоген невозможно.
- Поэтому ОН-группу в присутствии кислотного катализатора-ионов H^+ - переводят в оксониевую группировку, с образованием промежуточного иона алкилоксония.

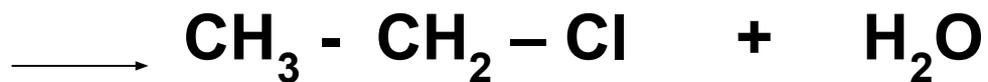
- Тем самым плохоходящая группа –ОН превращается в легкоходящую группу атомов, которая затем отделяется в виде молекулы воды (нуклеофуг).
- Реагент – нуклеофил (Cl^-) присоединяется к атому углерода, образуя продукт.



- **Получение хлорэтана из этанола**



катион этилоксония



хлорэтан

хорошо уходящая группа

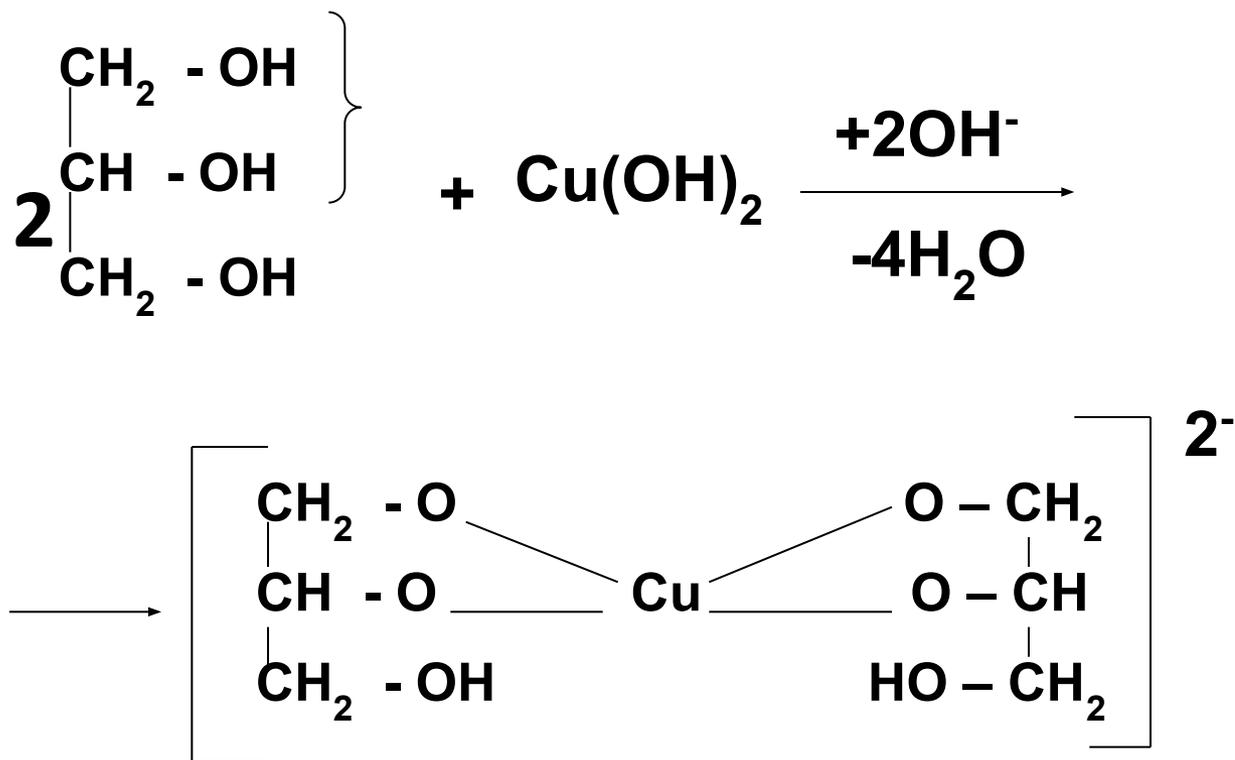
Хлорэтан в медицинской практике используется для ингаляционного наркоза.

4. Реакция хелатообразования

- Многоатомные спирты, проявляют более выраженные кислотные свойства по сравнению с одноатомными спиртами

При взаимодействии с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде образуют растворимый хелатный комплекс ярко синего цвета.

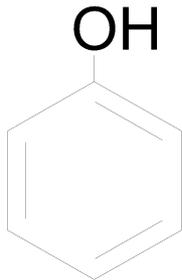
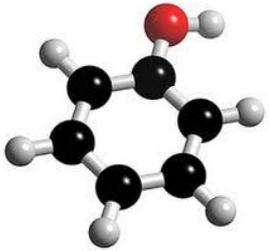
- Данная реакция используется для качественного обнаружения многоатомных спиртов. В реакцию при этом вступает ***α -диольный фрагмент*** структуры (две $-\text{OH}$ группы в соседних звеньях).



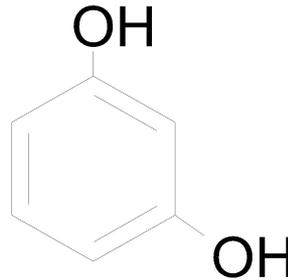
***анионный хелатный комплекс
глицерат меди (II)
раствор синего цвета***

Фенолы

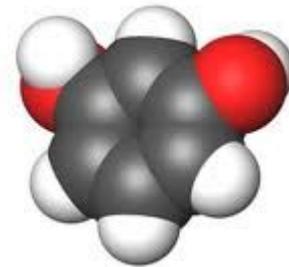
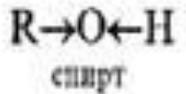
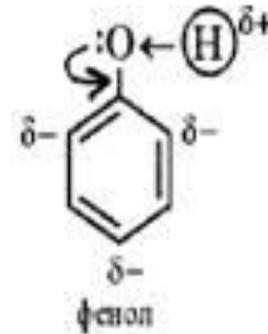
- Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых – OH группы непосредственно связаны с атомами углерода бензольного кольца.
- По количеству – OH групп они делятся на одноатомные и многоатомные



фенол



резорцин



• Фенол(раствор-карболовая кислота)
применяется в медицине как антисептическое средство, используется для приготовления лекарственных веществ, красителей и др



• Резорцин(1,3дигидроксибензол)
применяется в виде водных и спиртовых растворов для лечения кожных и инфекционных заболеваний. Смесь насыщенного резорцина и формалина (40% раствор) применяется в стоматологии для пломбирования корневых зубных



Рис. 832

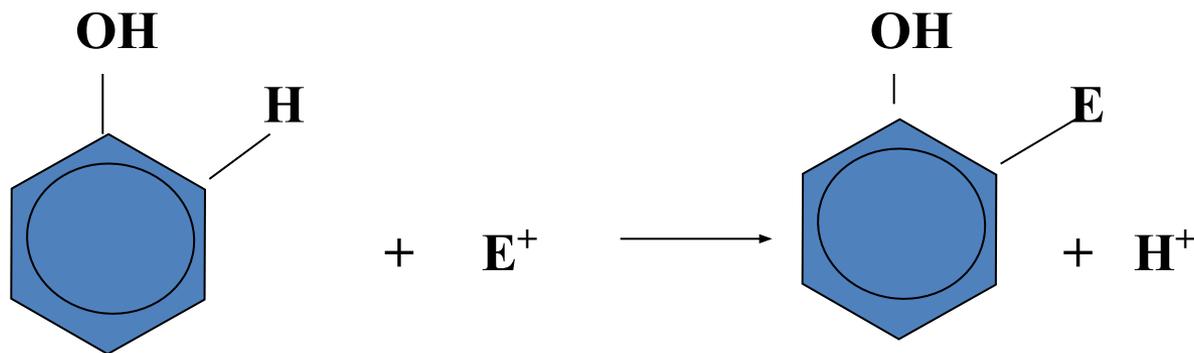
Рис. 833

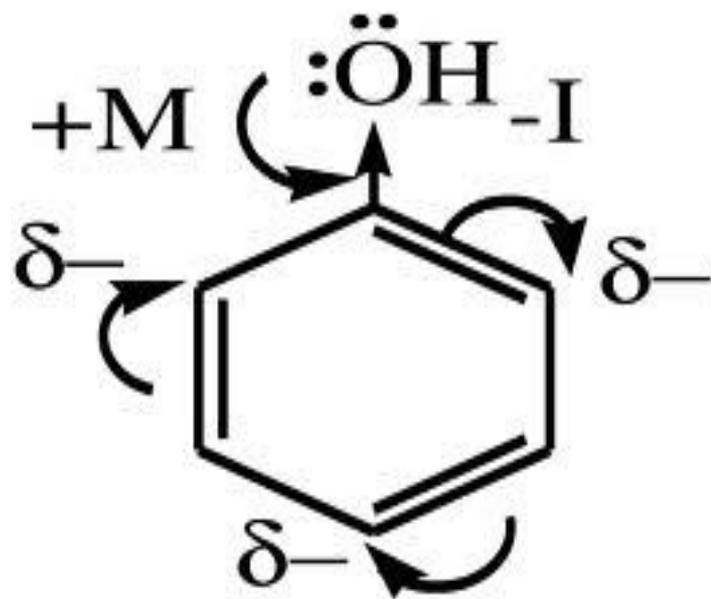


Химические свойства фенолов

I. Электрофильное замещение (S_E) в бензольном кольце

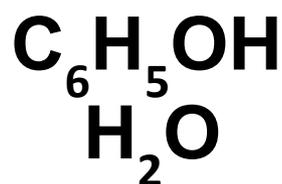
В общем виде:





- К реакциям электрофильного замещения относятся реакции нитрования, сульфирования фенола и другие.

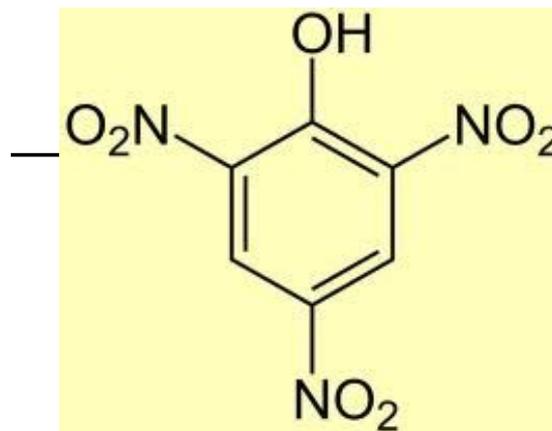
Реакция нитрования фенола:



фенол

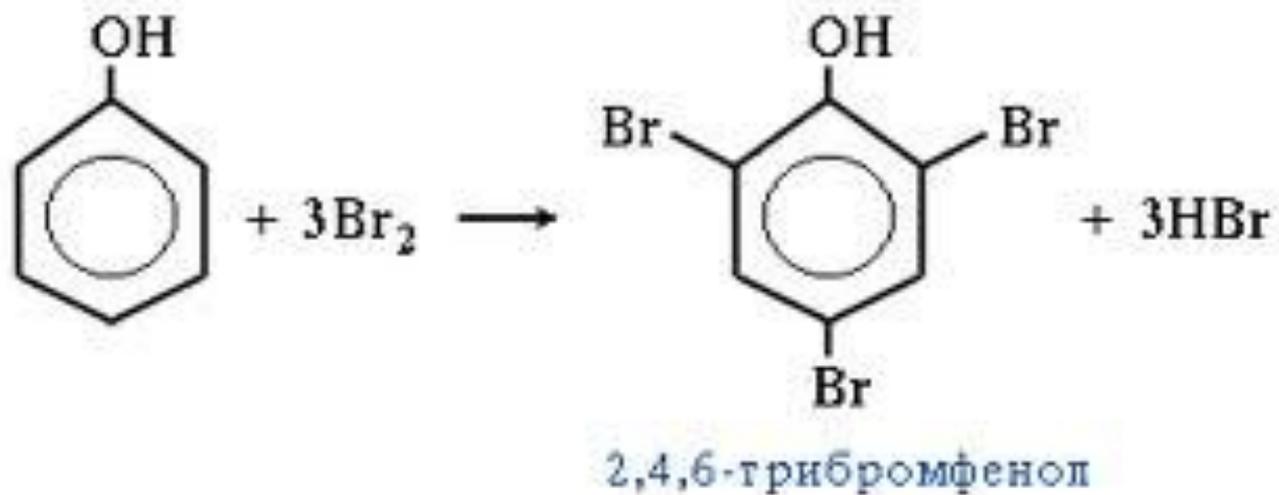
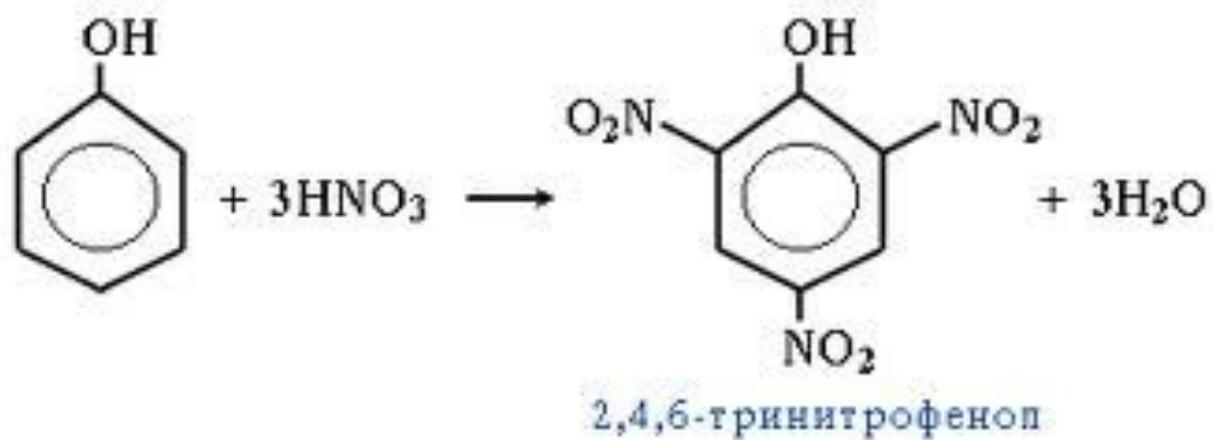


реагент
электрофил

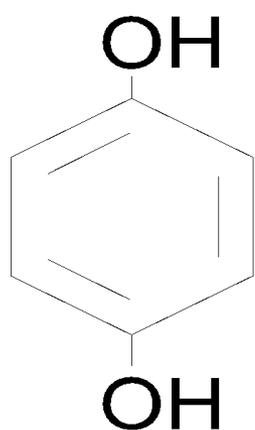


+ 3

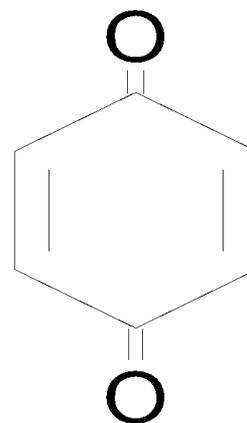
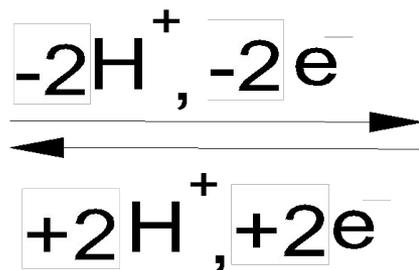
2,4,6-тринитрофенол



2. Окисление фенолов

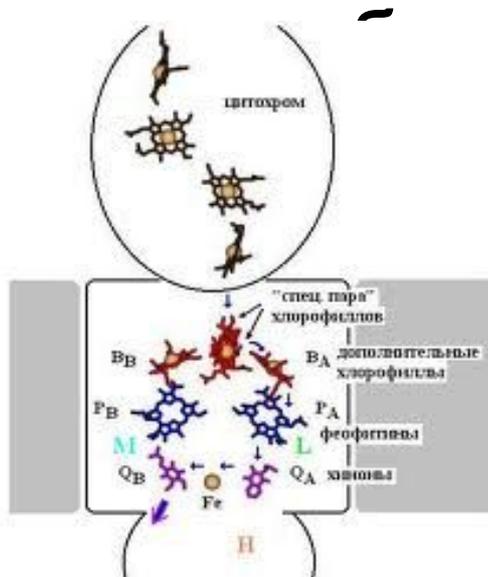


ГИДРОХИНОН



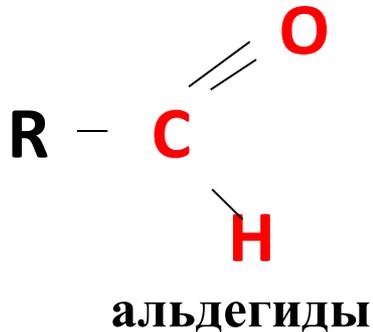
ХИНОН

- Система хинон-гидрохинон *in vivo* участвует в переносе электронов от субстрата к кислороду через систему цитохромов.
- Хиноны широко распространены в природе и играют роль стимуляторов роста растений.

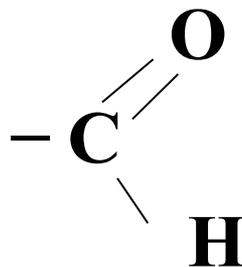
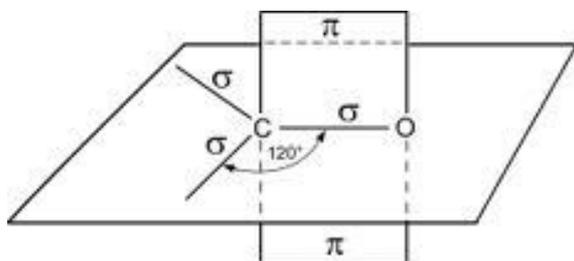


Карбонильные соединения

- Карбонильные соединения - соединения, содержащие карбонильную группу .
- В зависимости от характера связанных с ней заместителей делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

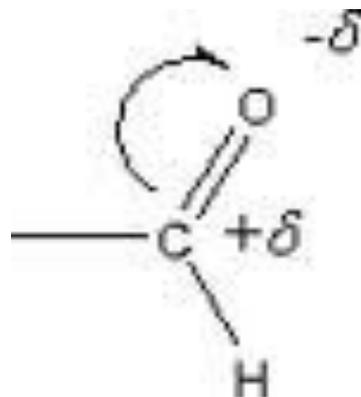


Электронное строение карбонильной группы:



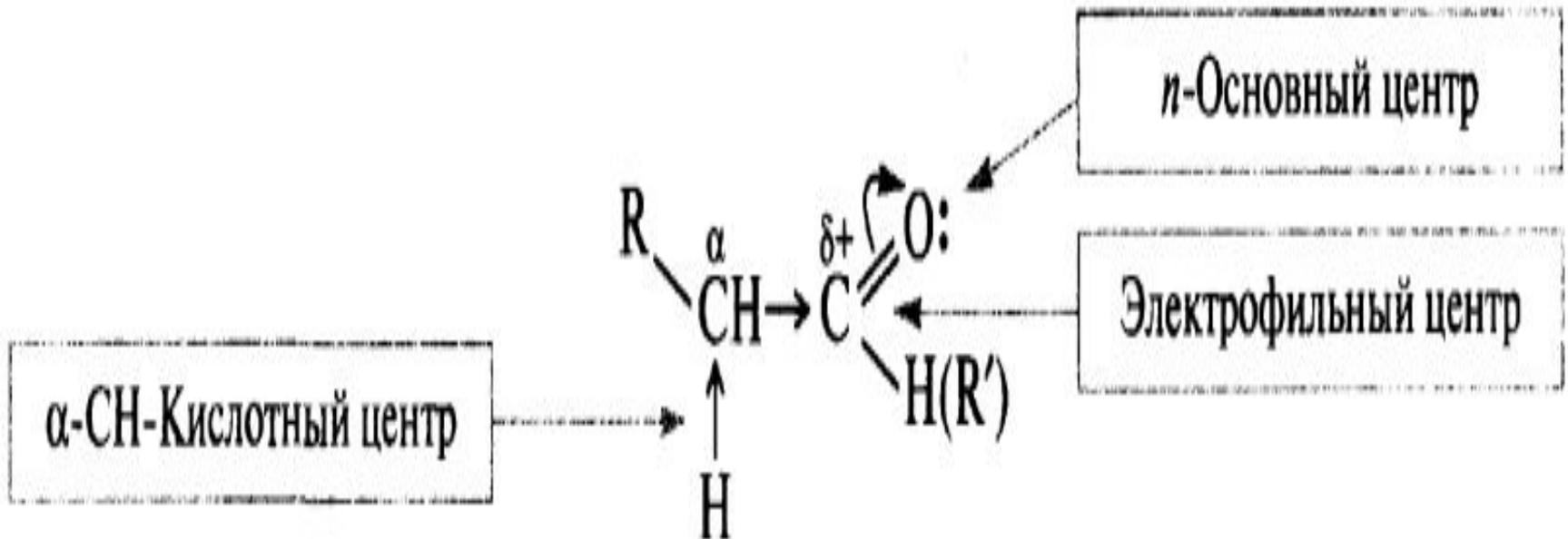
- Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Гибридные орбитали располагаются в одной плоскости, валентный угол составляет 120° .
- Атом углерода соединен с атомом кислорода двумя ковалентными связями (σ - и π -связи).

- **π -связь сильно поляризована, её электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому кислорода, на котором возникает частичный отрицательный заряд.**
- **На атоме углерода при этом наблюдается недостаток электронной плотности.**

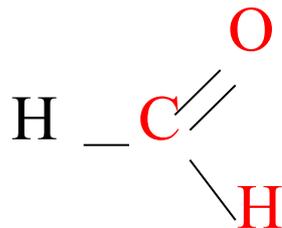


Классификация. Номенклатура. Реакционные центры

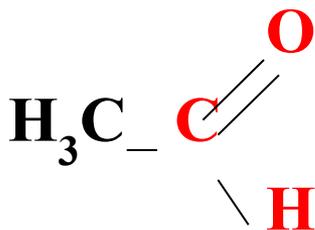
- В молекулах альдегидов и кетонов выделяют следующие реакционные центры:



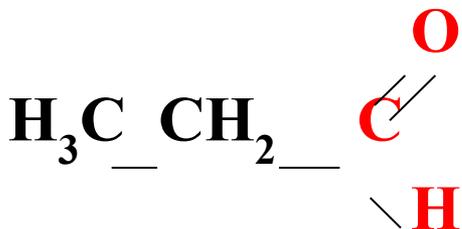
Отдельные представители альдегидов



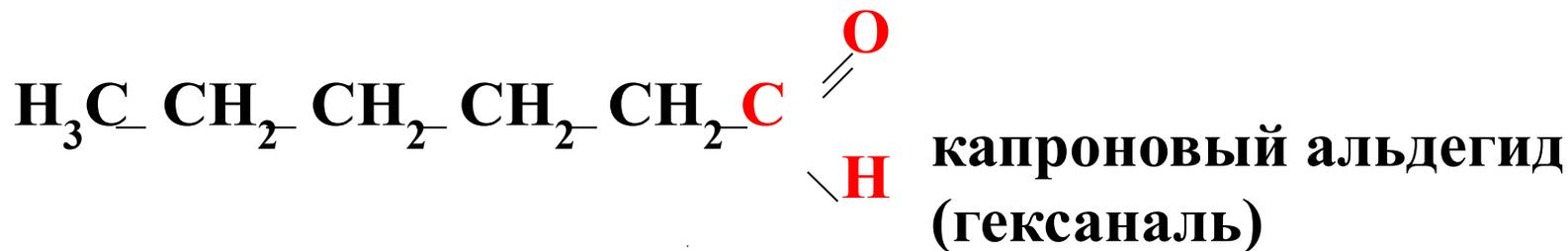
формальдегид (метаналь)



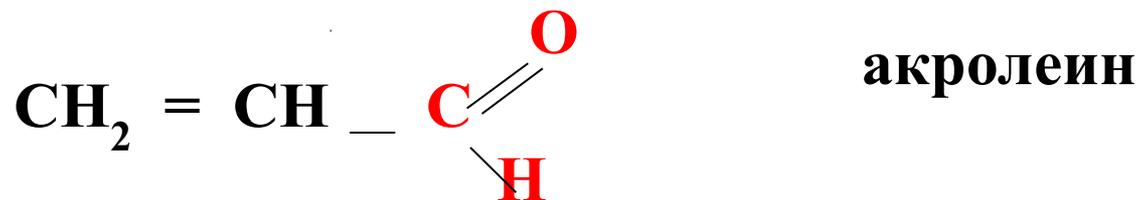
ацетальдегид (этаналь)

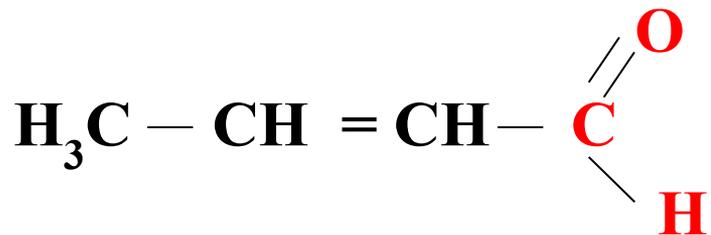


пропионовый альдегид (пропаналь)

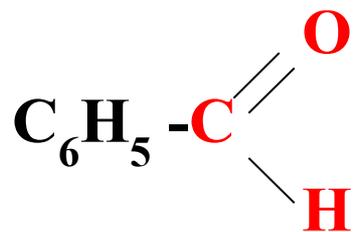


• **Непредельные альдегиды**

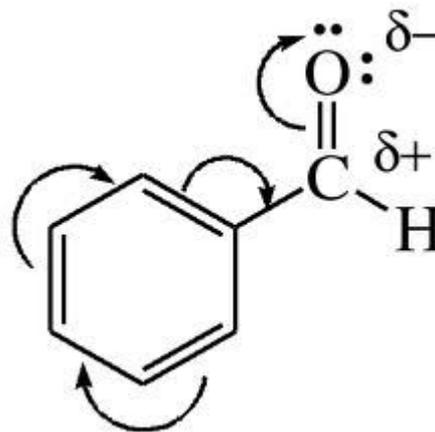




критоновый альдегид



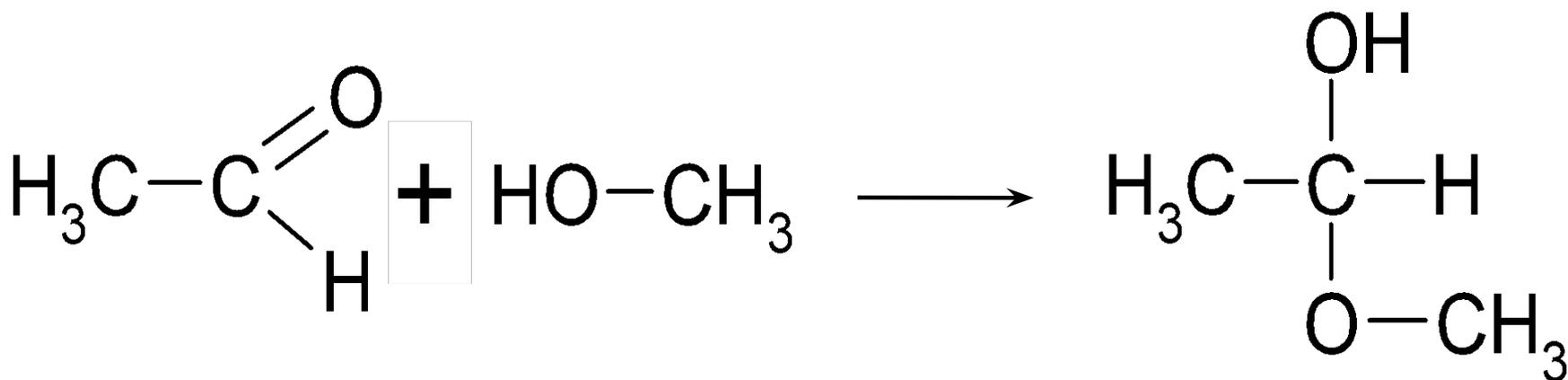
бензальдегид



Химические свойства:

1. Реакции нуклеофильного присоединения (A_N)

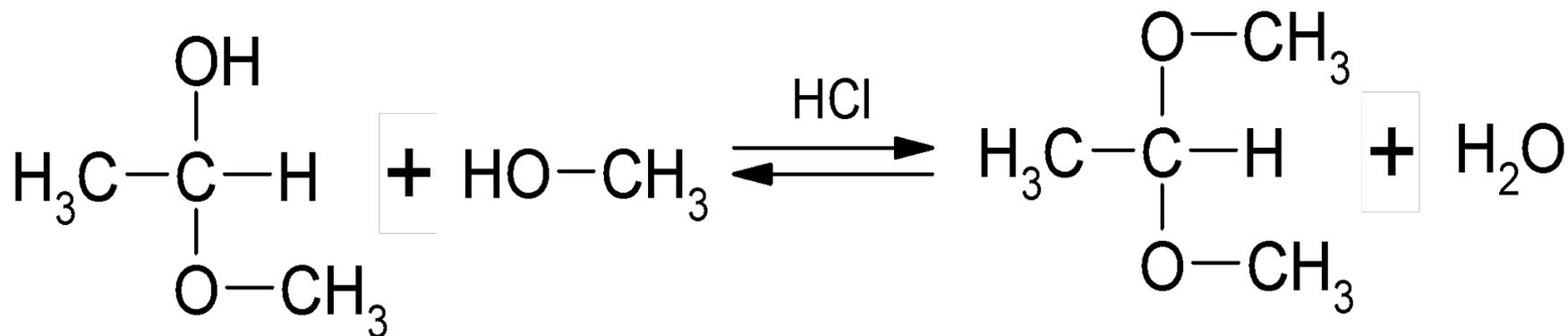
Присоединение спиртов (реакция ацетализации) приводит к образованию полуацеталей:



(1 - метоксиэтанол - 1)

полуацеталь

В избытке спирта полуацетали превращаются в ацетали:

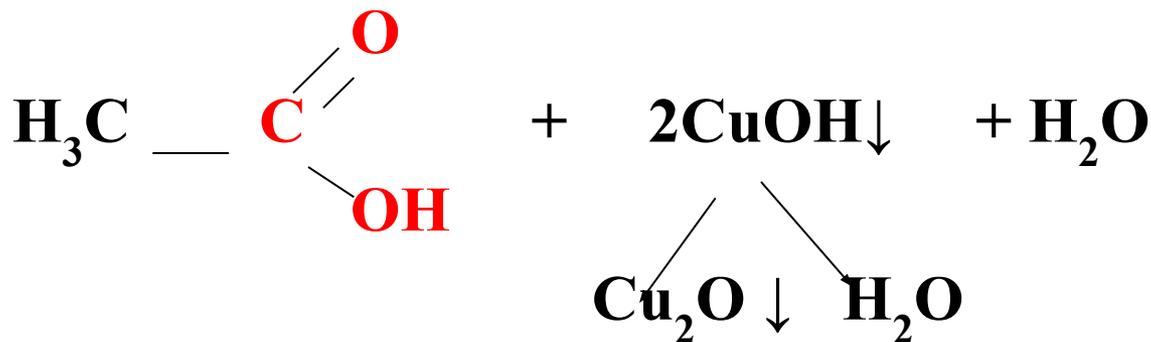


1,1 - диметоксиэтан

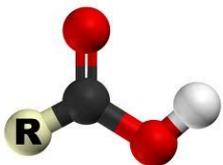
2. Окисление альдегидов до карбоновых кислот



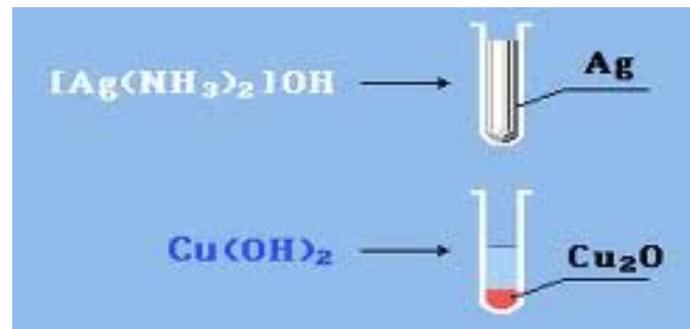
ацетальдегид



уксусная
кислота



кирпично-
красный
осадок



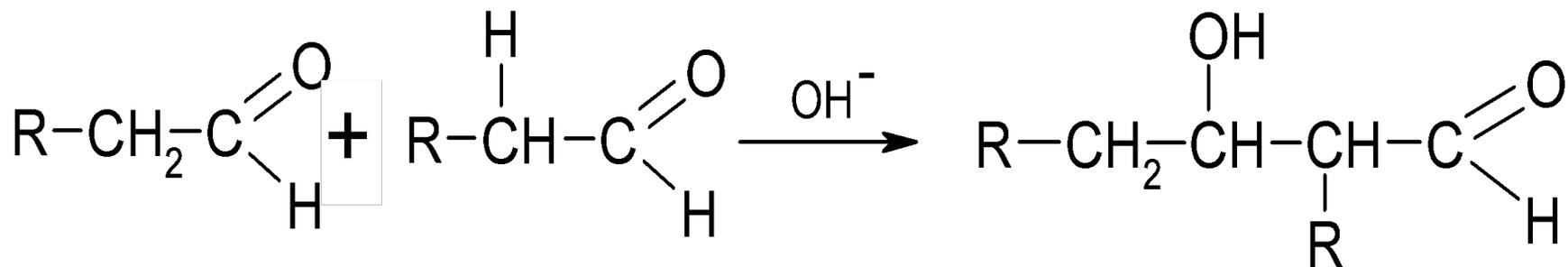
3. Альдольная и кротоновая конденсация

- Под влиянием основных катализаторов альдегиды реагируют с образованием продуктов, имеющих удвоенную молекулярную массу по сравнению с исходной молекулой.

В организме реакции конденсации происходят в присутствии ферментов альдолаз по механизму A_N

- Некоторые кетоны тоже способны к этой реакции, только в более жестких условиях.

Общая схема альдольной конденсации:

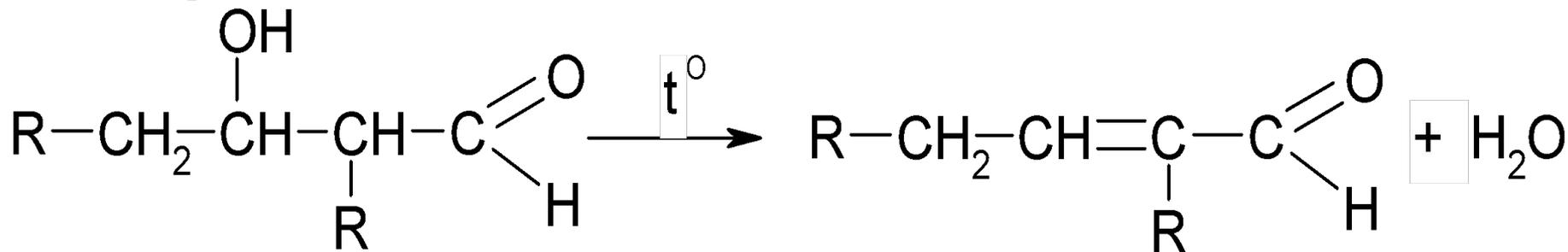


карбонильная
компонента

метиленовая
компонента

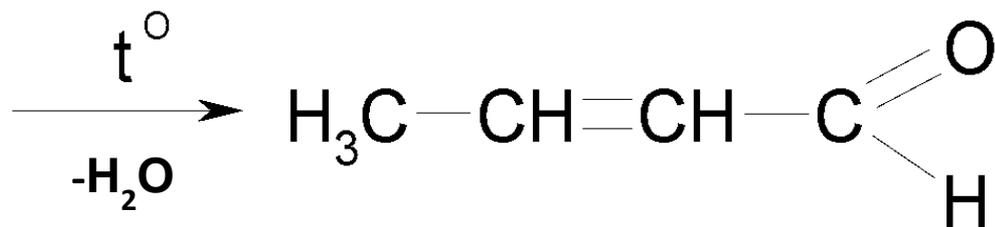
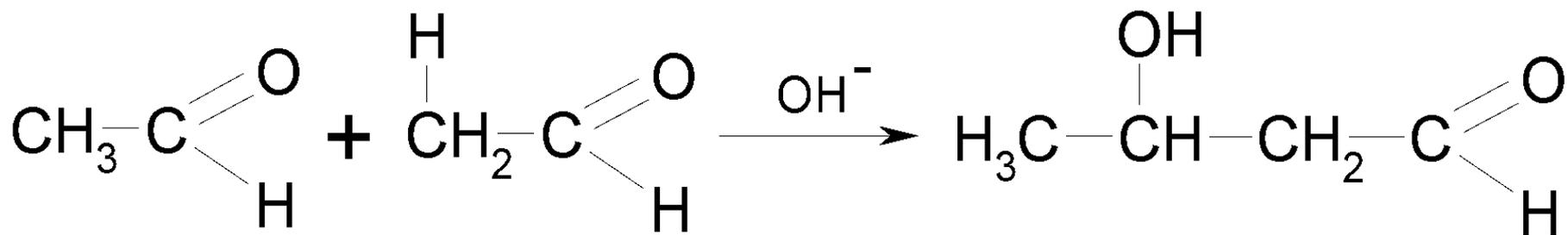
альдоль

Альдоли неустойчивы, при нагревании легко отщепляют воду (кратоновая конденсация) с образованием α,β -непредельных альдегидов:



Альдольная и кротоновая конденсация

Например – альдольная конденсация этанала:



кротоновый альдегид

бутен - 2 - аль

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ