Спирты

Гидроксипроизводными углеводородов называют производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные (OH) группы

Спирты - гидроксипроизводные углеводородов, у которых гидроксильная группа связана с насыщенным атомом углерода.

Спирты

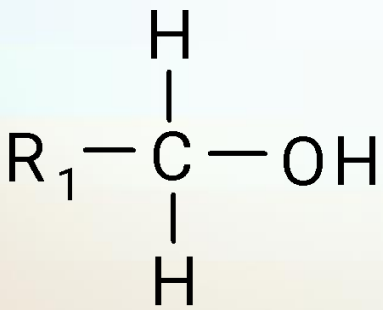
Классификация
1. По количеству гидроксильных групп

Одноатомные	Двухатомные	Трехатомные
CH_3-OH	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \vert \qquad \vert \\ OH \quad OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 - CH - CH_2 \\ \vert \qquad \vert \qquad \vert \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$
Метанол	**Этандиол-1,2 (этиленгликоль)**	**Пропантриол-1,2,3 (глицерин)**

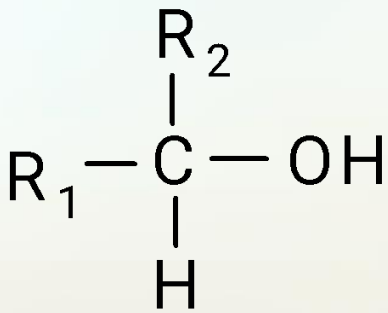
Спирты

Классификация

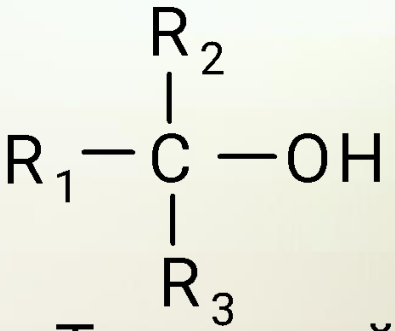
2.По природе углеродного атома, связанного с гидроксильной группой



Первичный



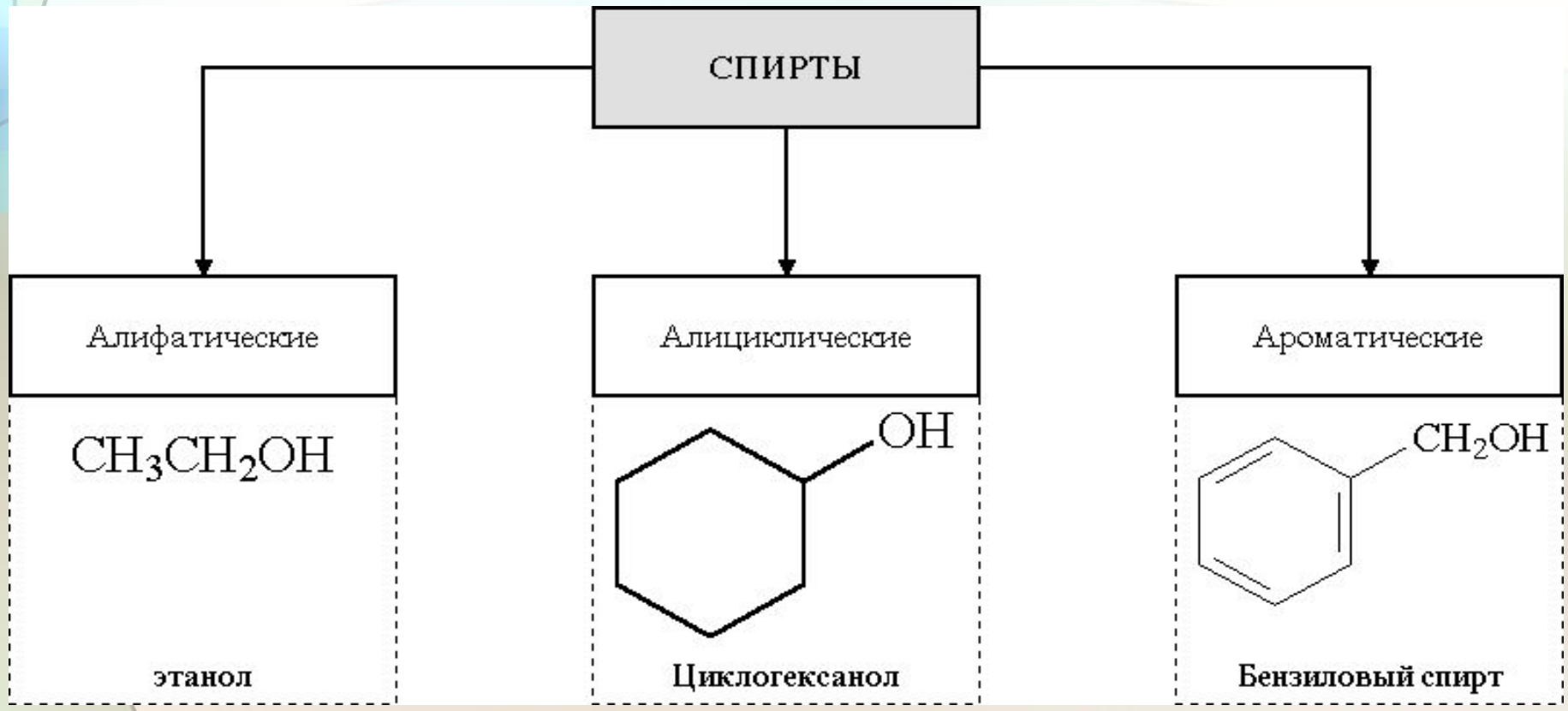
Вторичный



Третичный

Спирты

Классификация
3. По строению углеродной цепи



Спирты

Изомерия

1. Измерия положения гидроксильной группы

$CH_3CH_2CH_2OH$

Пропанол-1
(*н*-пропиловый спирт)

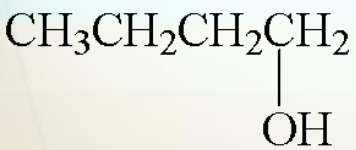
$$\begin{array}{c} CH_3CHCH_3 \\ | \\ OH \end{array}$$

Пропанол-2
(изопропиловый спирт)

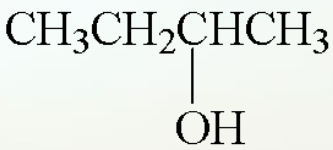
Спирты

2. Изомерия углеродного скелета

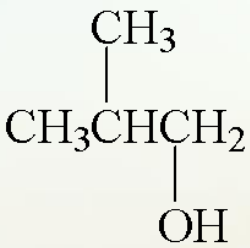
ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА



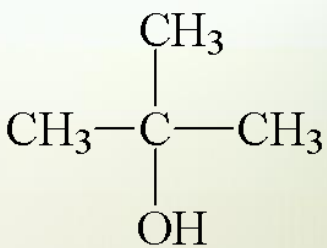
бутанол-1



бутанол-2



2-метилпропанол-1



2-метилпропанол-2

ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ

ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ

Спирты

Номенклатура

1.Рациональная номенклатура

2.Радикально-функциональная номенклатура

3.Заместительная номенклатура

Спирты

Номенклатура

1.По рациональной номенклатуре спирты называют как производные метанола (называется карбинол), у которого один или несколько атомов водорода заменены на углеводородные радикалы.

$CH_3CH_2CH_2OH$

этилкарбинол

$$\begin{array}{c} CH_3CHCH_3 \\ | \\ OH \end{array}$$

диметилкарбинол

Спирты

Номенклатура

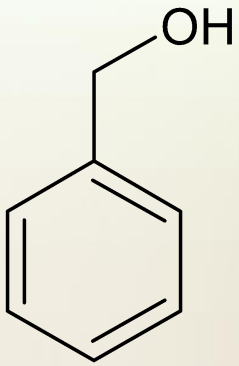
2.По радикально-функциональной номенклатуре перед названием класса соединения приводят название углеводородного радикала

$CH_3CH_2CH_2OH$

Пропиловый спирт

$CH_3CH(OH)CH_3$

Изопропиловый спирт



Бензиловый спирт

Спирты

Номенклатура

3.Для того, чтобы назвать спирты по заместительной номенклатуре нужно:

1) выбрать самую длинную цепь атомов углерода, содержащую гидроксильную группу,

2) пронумеровать с того конца, где ближе гидроксильная группа

3) перечислить заместители в алфавитном порядке

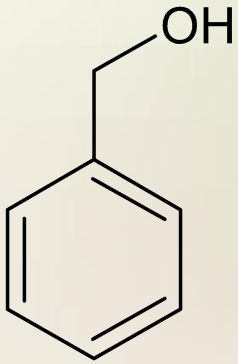
4) добавить суффикс «ол» к названию углеводорода с указанием положения гидроксильной группы

$CH_3CH_2CH_2OH$

пропанол-1

$CH_3CH(OH)CH_3$

пропанол-2



фенилметанол

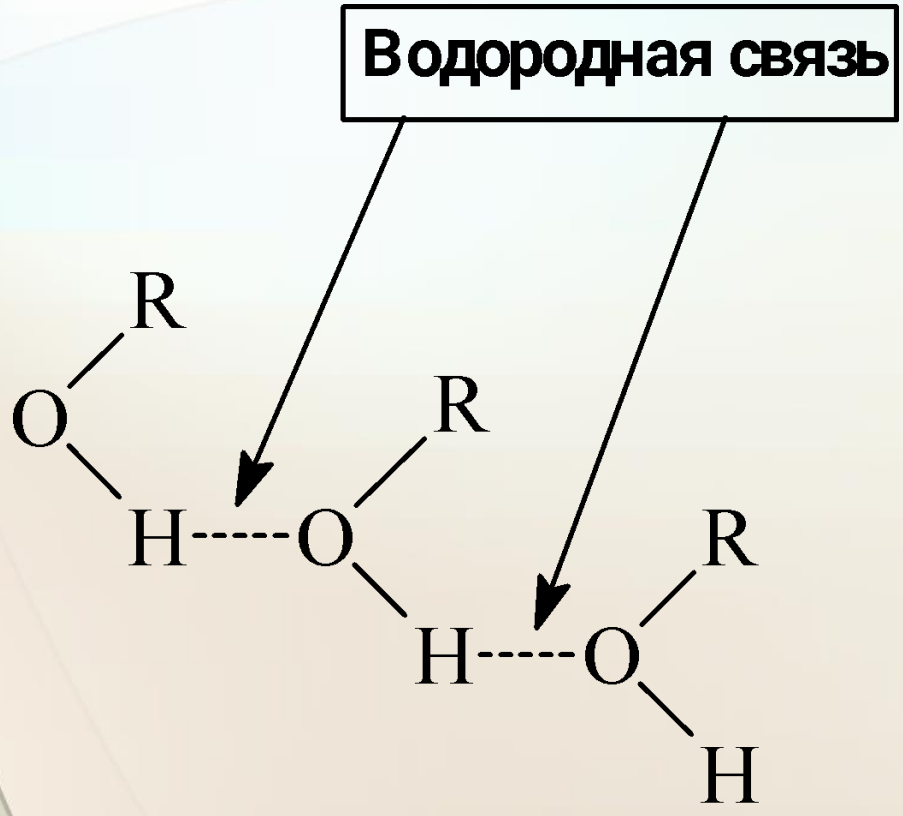
$H_2C{=}ÑÍ{-}CH_2{-}OH$

пропен-2-ол-1

Спирты

Физические свойства

Водородные связи



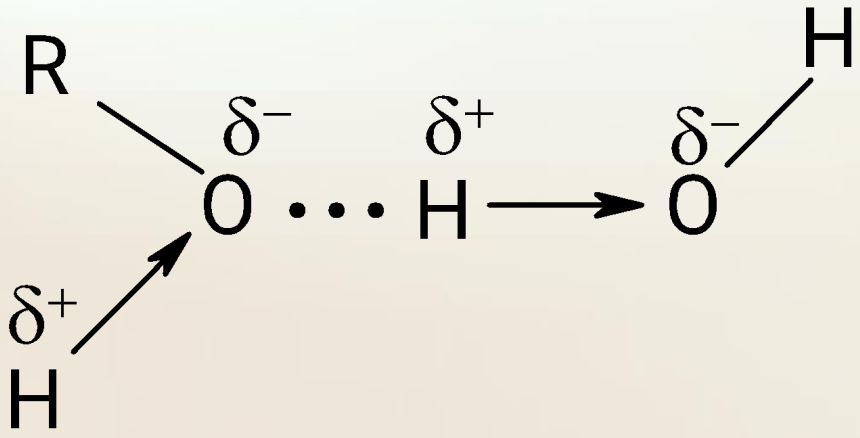
Водородной называется связь, обусловленная электростатическим притяжением между протонированным водородом одной молекулы и электроотрицательным атомом второй молекулы.

Спирты

Физические свойства

Водородные связи

Растворимость низших спиртов в воде обусловлена образованием водородных связей между молекулой спирта и молекулой воды.



Спирты

Способы получения

1. Гидратация алкенов (промышленный метод)

Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии кислых катализаторов (серная, фосфорная кислоты, оксид алюминия или другой носитель, обработанный кислотами). Реакция идет по механизму электрофильного присоединения (A_E), по правилу Марковникова

$$CH_2{=}CH-CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

Спирты

Способы получения

2. Брожение сахаров

Дрожжи сбраживают некоторые виды сахаров. Это сложный каталитический многостадийный распад на спирт и диоксид углерода

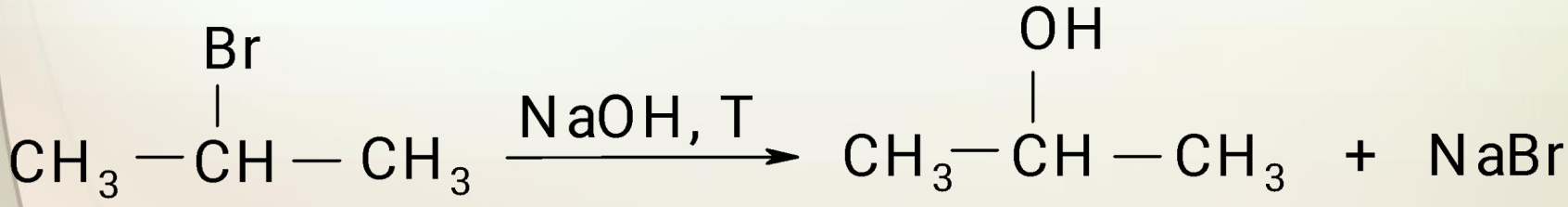
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Спирты

Способы получения

3. Гидролиз галогеналканов

Гидролиз галогеналканов проводят при нагревании с водным раствором щелочей. Реакция протекает по механизму S_N1 или S_N2 в зависимости от строения галогеналкана

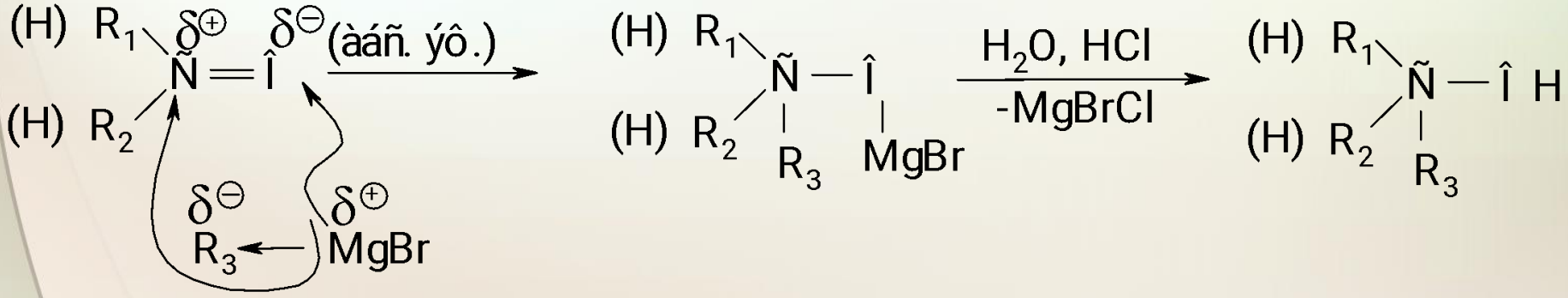


Спирты

Способы получения

4. Синтез с помощью реактива Гриньяра

Магнийорганические соединения (реактив Гриньяра) присоединяются к карбонильным соединениям по двойной связи углерод – кислород.



Спирты

Способы получения

4. Синтез с помощью реактива Гриньяра

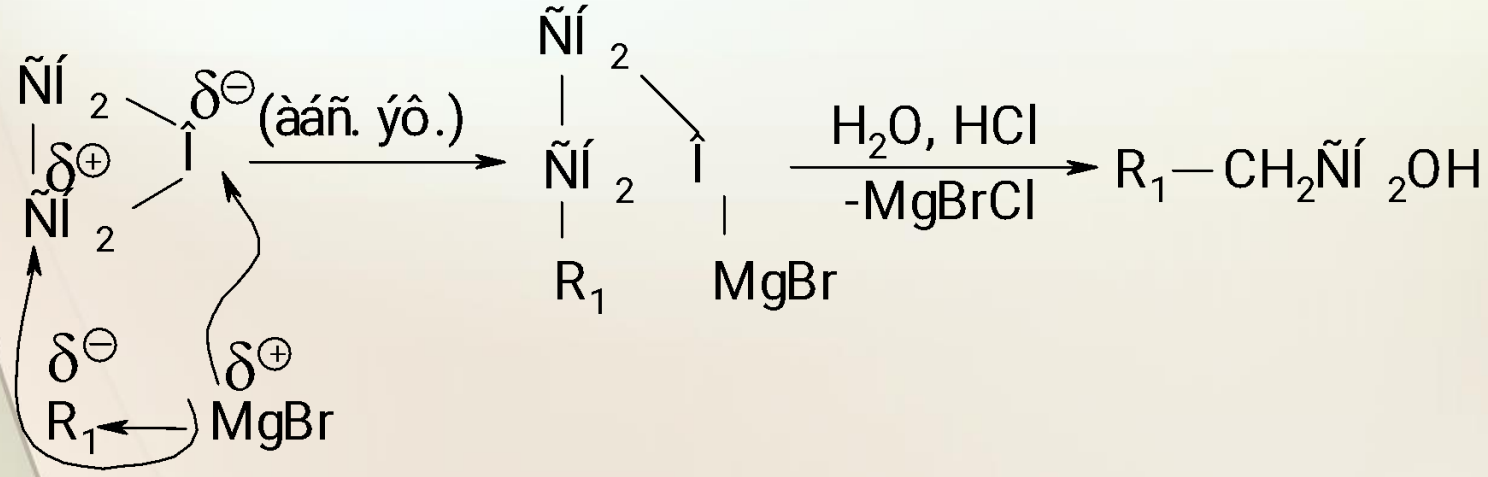
Для синтеза первичных спиртов используют в качестве карбонильного соединения муравьиный альдегид. Для получения вторичных спиртов в качестве карбонильного соединения используют соответствующий альдегид. В случае синтеза третичных спиртов исходное карбонильное соединение – кетон.

Спирты

Способы получения

4. Синтез с помощью реактива Гриньяра

Для получения первичных спиртов, содержащих на два атома углерода больше, чем в магнийорганическом исходном соединении, используют окись этилена

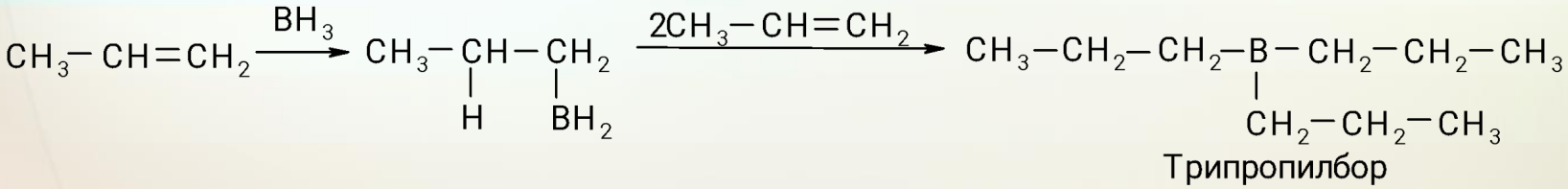


Спирты

Способы получения

5. Гидроборирование-окисление алкенов

Алкены взаимодействуют с дибораном B_2H_6 с образованием алкилборана. Диборан - димер гипотетического борана BH_3 - в рассматриваемой реакции действует как BH_3



Триалкилбораны затем окисляют гидропероксидом в присутствии щелочи

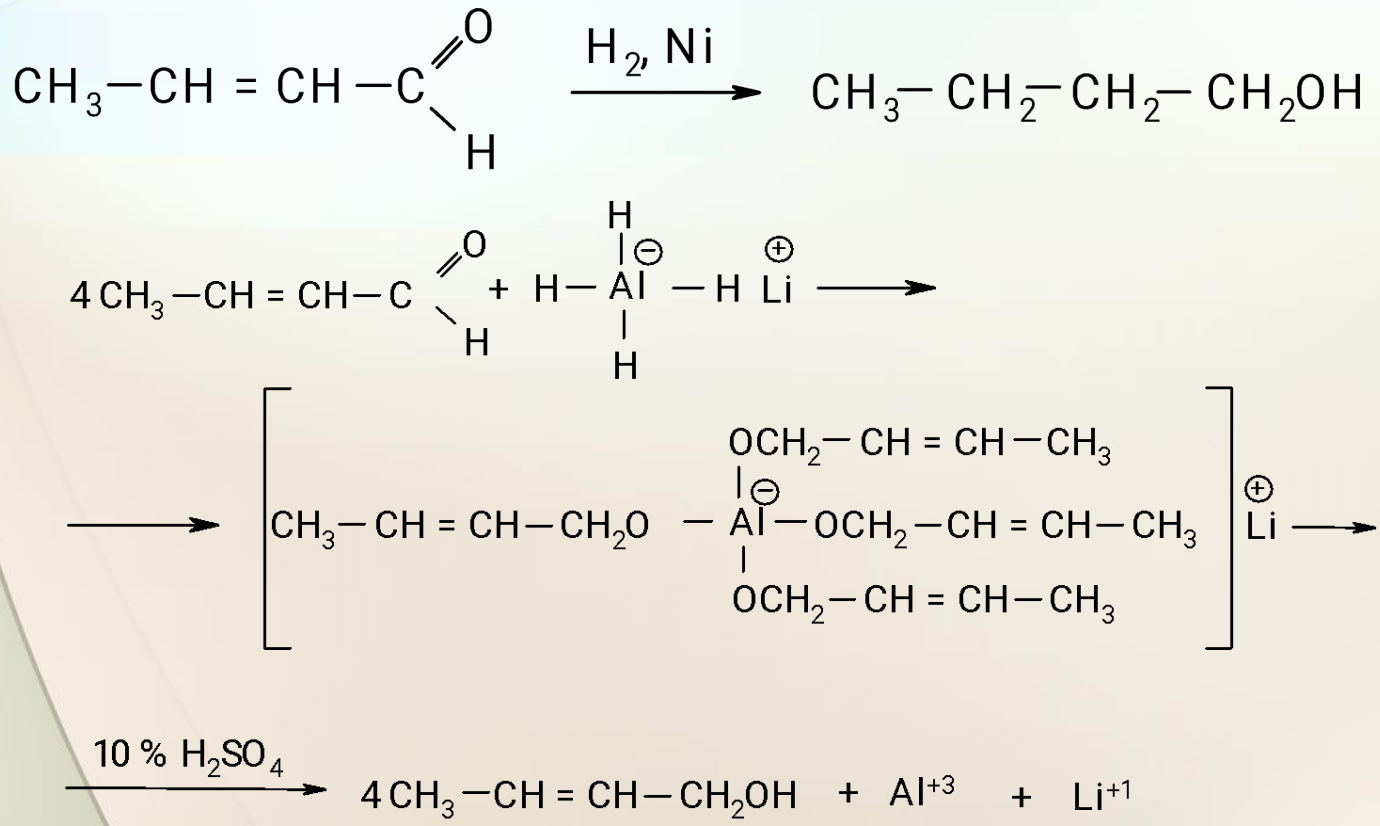
$$(CH_3-CH_2-CH_2)_3B \xrightarrow{H_2O_2,\ \overset{\ominus}{O}H} 3CH_3-CH_2-CH_2OH + B(OH)_3$$

Спирты

Способы получения

6. Восстановление карбонильных соединений

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, кетоны – во вторичные водородом (Ni) или с помощью алюмогидрида лития $LiAlH_4$, не затрагивая двойные углерод-углеродные связи.

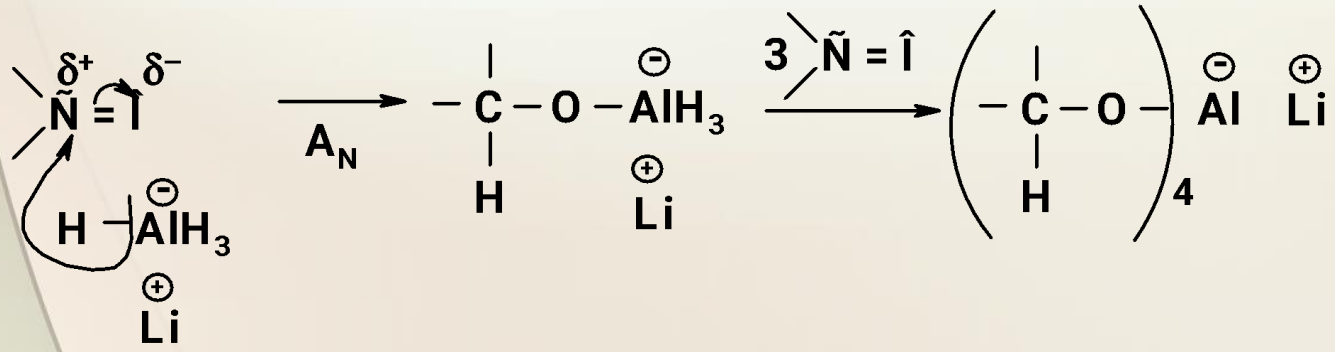


Спирты

Способы получения

6. Восстановление карбонильных соединений

Литийалюминийгидрид $LiAlH_4$ – удобный, но дорогой восстанавливающий агент, используют для синтеза спиртов, которые менее доступны, чем карбонильные соединения.
Эта реакция представляет собой нуклеофильное присоединение: нуклеофилом является водород, переносимый вместе с парой электронов $\ddot{H}^{\ominus}$ от металла на карбонильный углерод



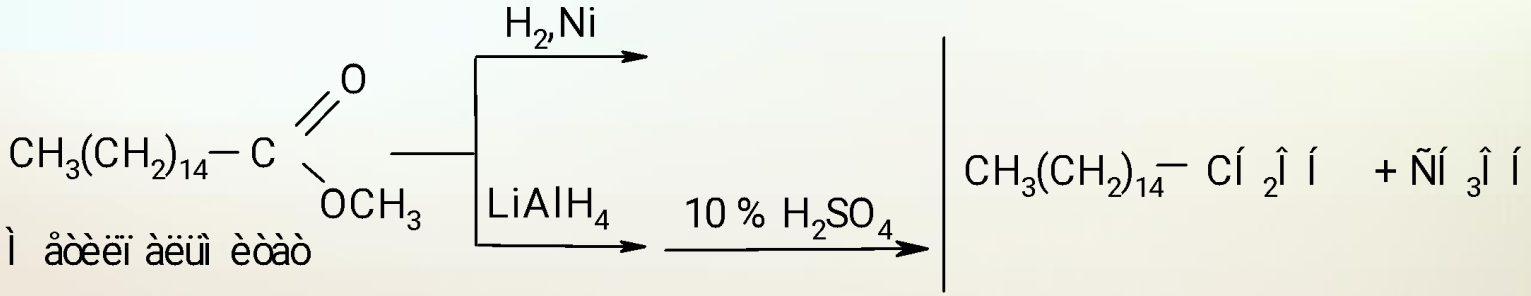
Образовавшийся таким образом комплексный алкоксид алюминия подвергается гидролитическому расщеплению

Спирты

Способы получения

7. Восстановление сложных эфиров

Первичные спирты также могут быть получены восстановлением сложного эфира, при этом оба фрагмента эфира превращаются в спирты.



Спирты

Химические свойства

1. Кислотность спиртов

В молекуле спирта содержится атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным кислородом, поэтому спирт проявляет заметную кислотность.

Спирты (кроме метанола) более слабые кислоты, чем вода: алкильная группа, проявляя электронодонорный индукционный эффект, подает электроны на кислород $R \rightarrow O^{\square}$, увеличивает на нем отрицательный заряд (по сравнению с зарядом на гидроксид-ионе) и делает алкоксид-ион $R \rightarrow O^{\square}$ (сопряженное основание) более сильным, а кислоту - более слабой.

Спирты

Химические свойства

1. Кислотность спиртов

Í —Î —Í ⇌ Í —Î ⊖ + Í ⊕

Á. ñèëüí àÿ êèñëîòà → Á. ñëàáî å î ñí î âàí èå

R → O — H ⇌ R → O ⊖ + H ⊕

Á. ñëàáàÿ êèñëîòà, ÷åì Í $_2$Î → Á. ñèëüí î å î ñí î âàí èå, ÷åì Î Í ⊖

Спирты

Химические свойства

1. Кислотность спиртов

Алкоксиды (алкоголяты) нельзя получить реакцией спирта с гидроксидами металлов, их синтезируют реакцией спирта с активным металлом (Na, K, Mg, Al и др.).

$$Na^{\oplus}\ {}^{\ominus}OH + RO{-}H \rightleftharpoons RO^{\ominus}\ Na^{\oplus} + HOH$$

Б. слабое основание | Б. слабая кислота | Б. сильное основание | Б. сильная кислота

$$RO\text{-}H + Na \longrightarrow RO^{\ominus}Na^{\oplus} + 1/2H_2$$

Спирты

Кислотность спиртов

Кислотность спиртов в водных растворах

$$R{-}OH \rightleftharpoons R{-}O^{-} + H^{+}$$

	pK_a
трет-Бутанол	18,0
Этанол	15,9
Метанол	15,5
Вода	15,7
FCH_2CH_2OH	13,9
CF_3CH_2OH	12,4
$(CF_3)_3COH$	5,0

$$K_a = \frac{[RO^-][H^+]}{[ROH]}$$

$$pK_a = -lgK_a$$

Спирты

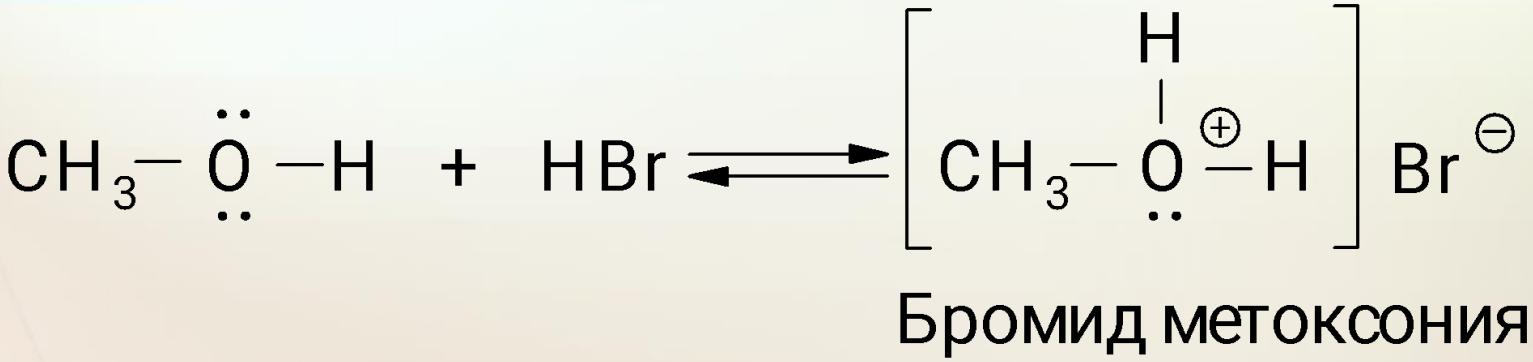
Кислотность спиртов

Кислотные свойства спиртов убывают в ряду

Спирты

Основность спиртов

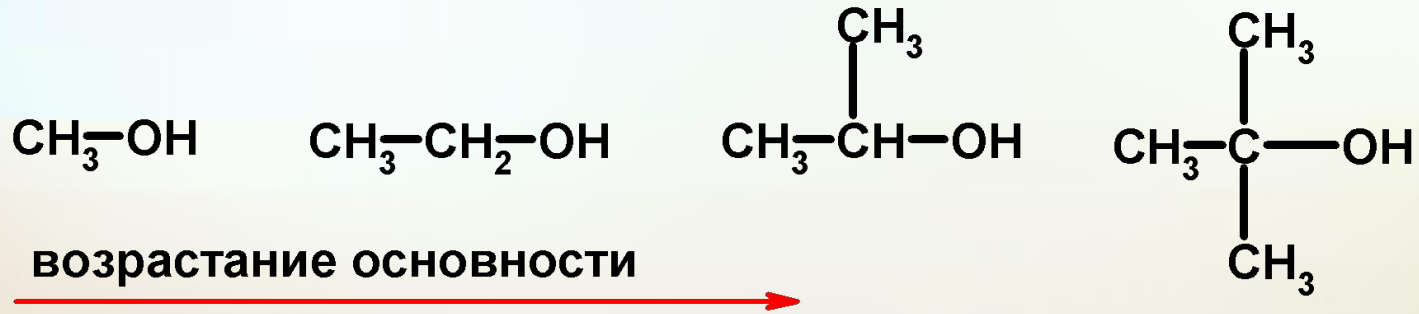
Спирты представляют собой основания, сравнимые по силе с водой. При действии сильных кислот они превращаются в соли



Бромид метоксония

Спирты

Влияние строения спиртов на кислотно-основные свойства



возрастание основности →

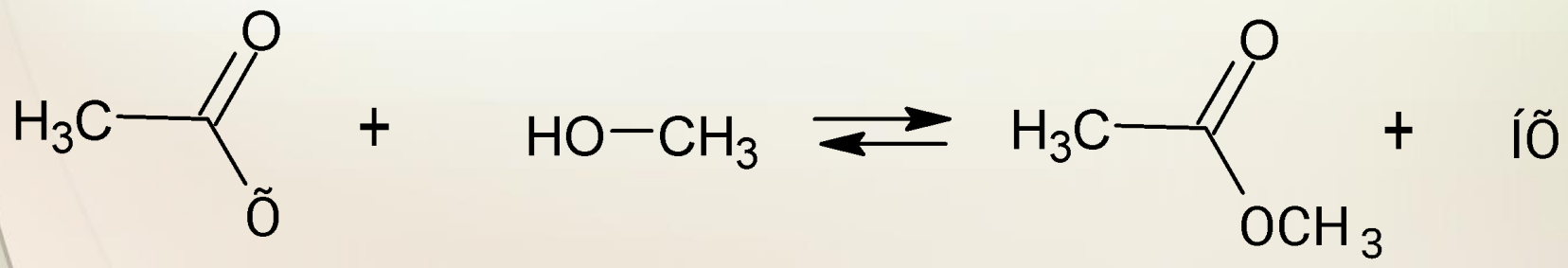
← возрастание кислотности

+/-эффект алкильных групп

Спирты

Реакция ацилирования

Благодаря наличию электронной пары на атоме кислорода спирт является нуклеофильным реагентом. В качестве нуклеофила он выступает в реакциях образования сложных эфиров. Спирт атакует электронодефицитный атом углерода карбонильной группы хлорангидридов, ангидридов кислот и кислот.

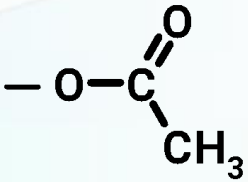


метилацетат

Спирты

Реакция ацилирования

X= -Cl



-OH

Хлорангидриды карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот

Карбоновые кислоты

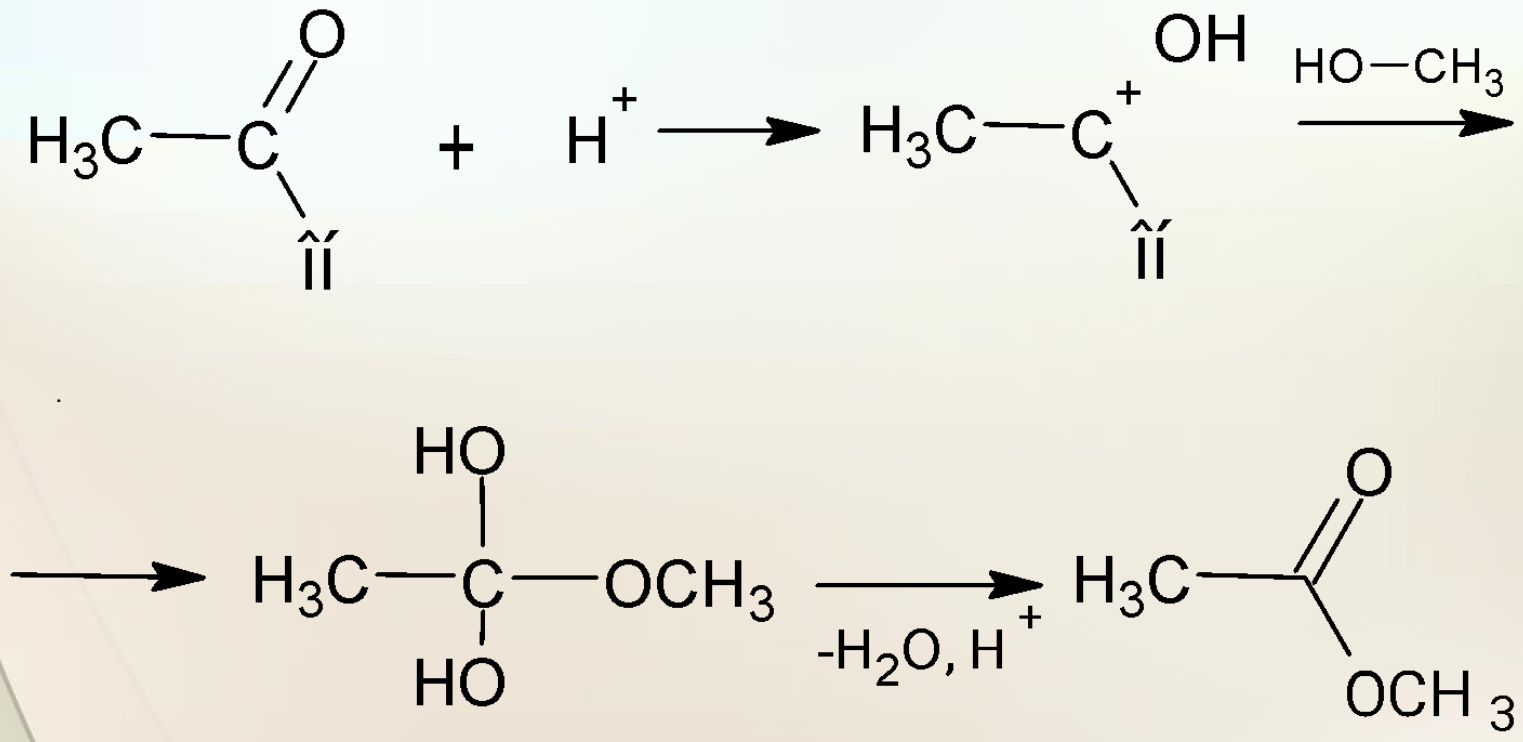
С карбоновыми кислотами спирты реагируют в присутствии кислотных катализаторов, которые увеличивают поляризацию, а, следовательно, и реакционную способность карбонильной групп, Эта реакция называется **реакцией этерификации**

Это реакция нуклеофильного замещения (S_N), протекающая через стадии нуклеофильного присоединения и отщепления (Ad_N, E).

Спирты

Реакция с участием связи R–OH

Это реакция нуклеофильного замещения (S_N), протекающая через стадии нуклеофильного присоединения и отщепления



Спирты

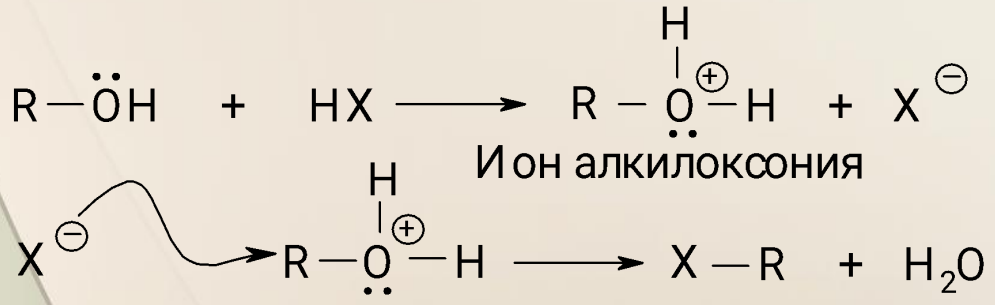
Реакции нуклеофильного замещения

Реакции с галогеноводородами, образование алкилгалогенидов

Спирты легко реагируют с галогеноводородами (HCl, HBr, HI). Реакционная способность падает в ряду HI > HBr > HCl.

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт или спирт нагревают с концентрированным раствором галогеноводорода. Реакция катализируется кислотами. Спирт, присоединяя протон, превращается в ион алкилоксония, который гораздо легче отщепляет нейтральную молекулу воды (“хорошая” уходящая группа), чем спирт – ион $OH^{\ominus}$ (“плохая” уходящая группа).

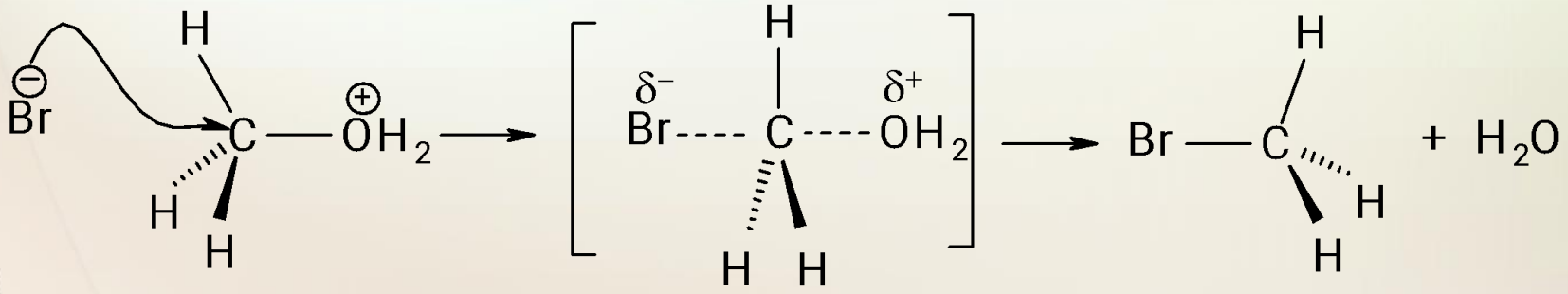


Спирты

Химические свойства

Первичные спирты S_N2

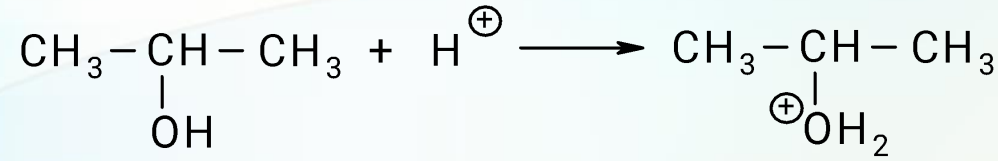
$$CH_3OH + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3\overset{\oplus}{O}H_2$$

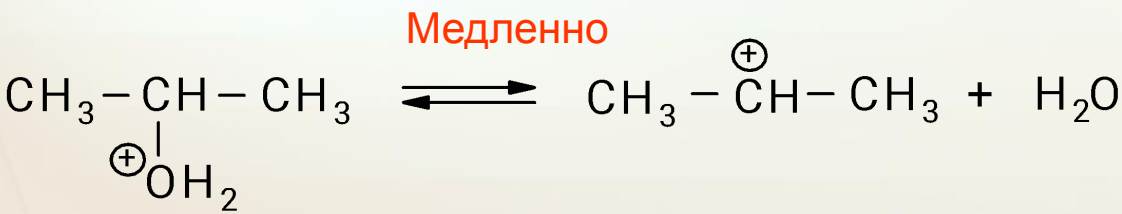


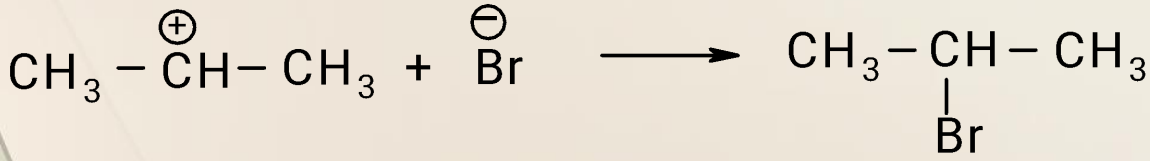
Спирты

Химические свойства

Вторичные и третичные спирты S_N1







Спирты

Химические свойства

Вторичные и третичные спирты S_N1

Поскольку реакции замещения у вторичных и третичных спиртов протекают через стадию образования карбониевого иона, возможна *перегруппировка.*

Спирты

Химические свойства

Реакционная способность *спиртов по отношению к галогенводородам изменяется следующим образом:*

Бензиловый, аллиловый > трет- > втор- > первичный < метанол

S_N1 ← → S_N2

Устойчивость карбока-тионов увеличивается, реакционная способность возрастает

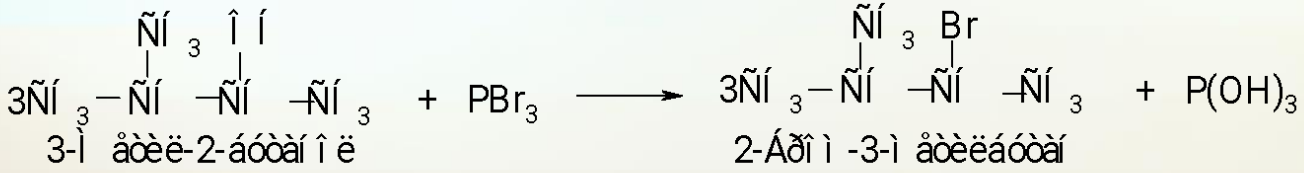
Пространственные препятствия для атаки реакционного центра уменьшаются, реакционная способность увеличивается

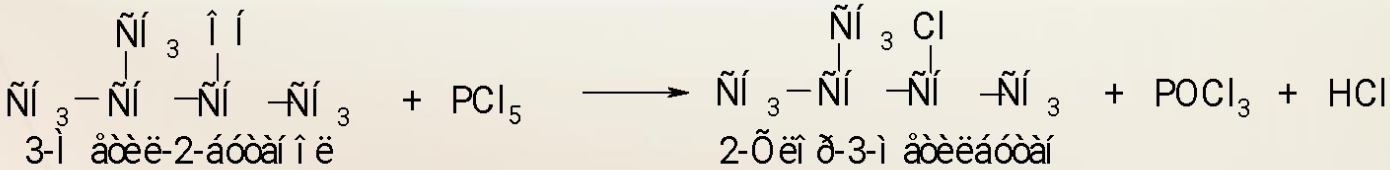
Спирты

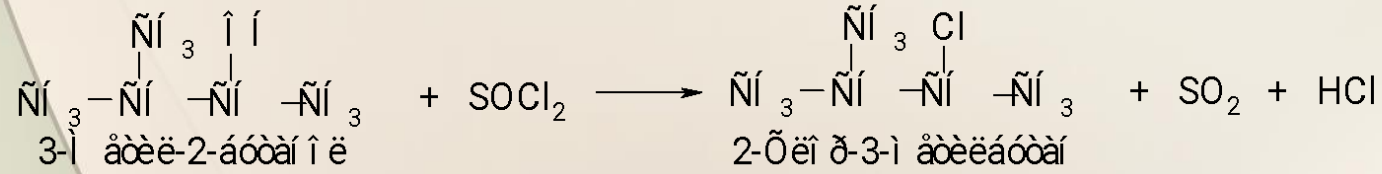
Реакции нуклеофильного замещения

Реакция с галогенидами фосфора PCl_5, PCl_3, PBr_3, PI_3, тионилхлоридом $SOCl_2$.

Для получения алкилгалогенидов используют реакции спиртов с галогенидами фосфора и тионилхлоридом, они не сопровождаются перегруппировками







Спирты

Реакции нуклеофильного замещения

Межмолекулярная дегидратация спиртов. Получение простых эфиров

$$CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O$$

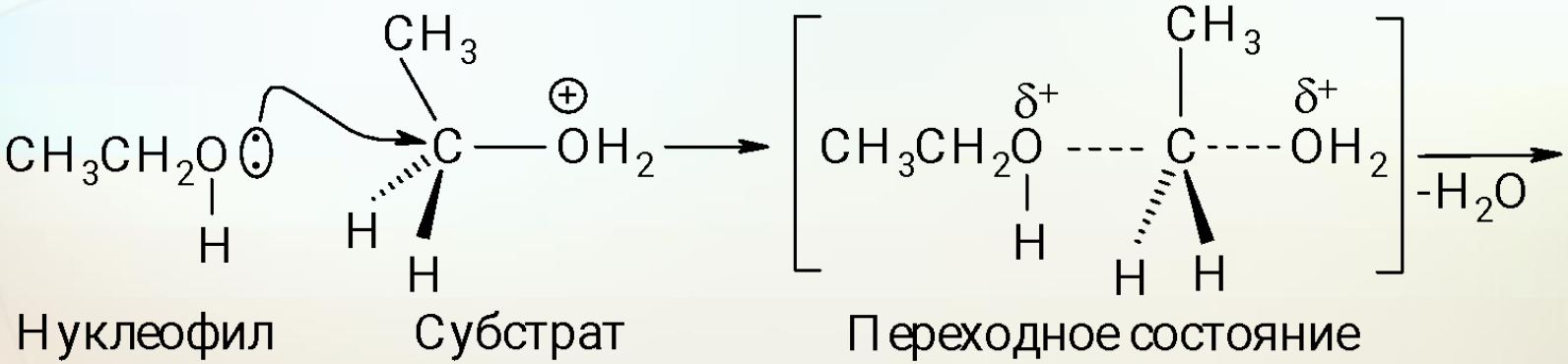
Диэтиловый эфир

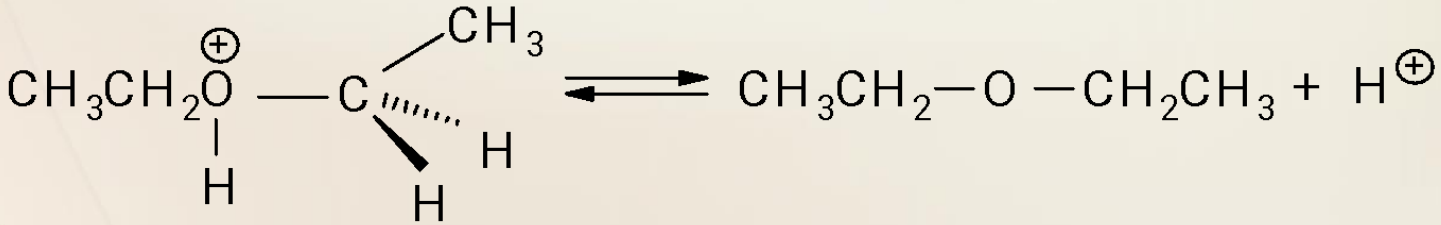
Межмолекулярная дегидратация спиртов в присутствии каталитических количеств кислоты служит примером нуклеофильного замещения, в котором субстратом является протонированная молекула спирта, а другая молекула ROH служит нуклеофилом

Спирты

Межмолекулярная дегидратация. Первичные спирты S_N2

$$CH_3CH_2OH + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{\oplus}{O}H_2$$





Применение этой реакции ограничено получением симметричных эфиров, т.к. при использовании различных спиртов получается смесь трех эфиров

Спирты

Получение простых эфиров. Синтез А.Вильямсона.

Важным методом получения простых эфиров является реакция алкоголятов с алкилгалогенидами (*синтез Вильямсона)* или алкилсульфатами $ROSO_2OR$.

$$\text{Ñ}_2\text{Í}_5\text{Î}^{\ominus}\,\text{Na}^{\oplus} + CH_3I \xrightarrow{S_N2} C_2H_5OCH_3 + NaI$$

Ì åòèëýòèëî âû é ýô è ð

$$C_6H_5\text{-}O^{\ominus}\,Na^{\oplus} + H_3C\text{-}OSO_2O\text{-}C_6H_4CH_3\text{-}\textit{п} \longrightarrow C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + \text{п-}CH_3C_6H_4SO_2O^{\ominus}\,Na$$

Спирты

Образование алкенов – внутримолекулярная дегидратация

Спирт превращается в алкен при температуре ~ 200 °С в присутствии серной или фосфорной кислоты, либо при пропускании паров спирта над окисью алюминия (Al_2O_3 - кислота Льюиса) при температуре 300-350 °С.

Спирты

Образование алкенов – внутримолекулярная дегидратация

Механизм дегидратации E1

Первая стадия

$$CH_3-CH_2\ddot{O}H + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3-CH_2\overset{H^{\oplus}}{\ddot{O}}H$$

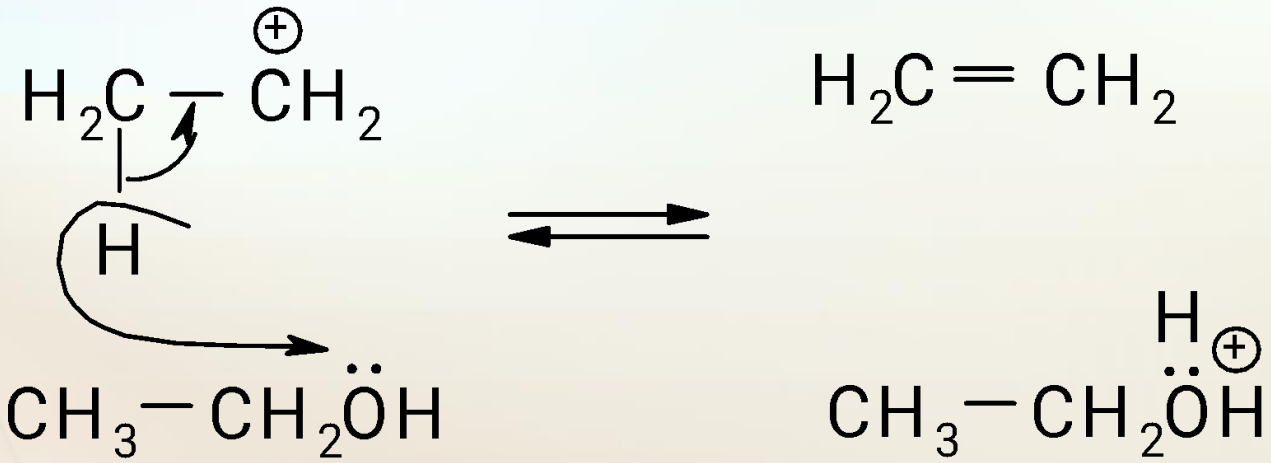
Протонированный спирт
оксоний-ион

$$CH_3-CH_2\overset{H^{\oplus}}{\ddot{O}}H \xrightleftharpoons{\text{Медленно}} CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2O$$

Спирты

Образование алкенов – внутримолекулярная дегидратация

Вторая стадия



Спирты

Образование алкенов – внутримолекулярная дегидратация

В отличие от галогеналканов, которые подвергаются элиминированию в основном по E2-механизму, спирты реагируют только по механизму E1. Элиминирование E2 требует присутствия сильного основания для отщепления протона, но кислая среда, необходимая для протонирования спирта, и сильное основание не совместимы.

Спирты

Образование алкенов – внутримолекулярная дегидратация

Ориентация. Элиминирование спиртов происходит с образованием более устойчивого, т.е. более алкилированного алкена (правило Зайцева).

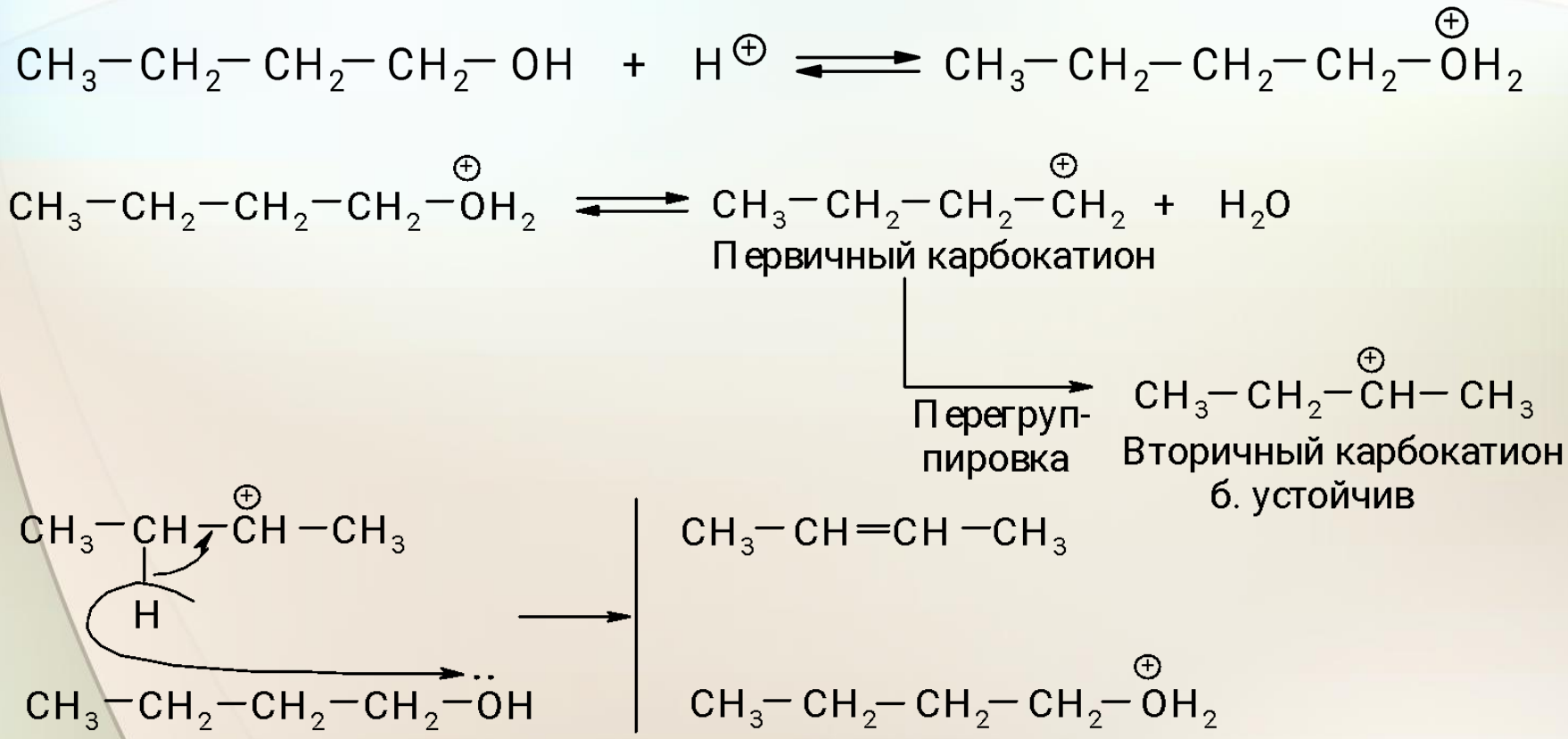
$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4,\ T} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O$$

2-Бутен
(основной продукт)

Спирты

Образование алкенов – внутримолекулярная дегидратация

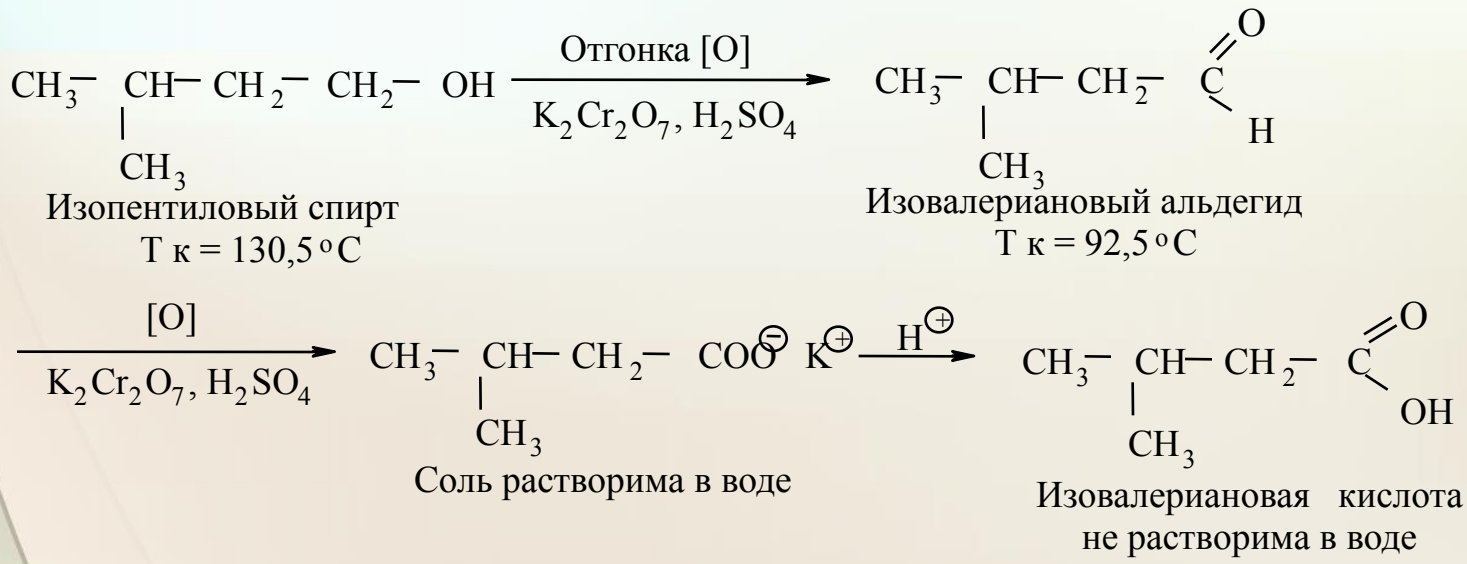
Перегруппировка.



Спирты

Реакции окисления

Первичные **спирты можно окислить до альдегидов действием $K_2Cr_2O_7$, если одновременно с окислением вести отгонку легко окисляющихся альдегидов, которые кипят при более низкой температуре, чем исходные спирты**

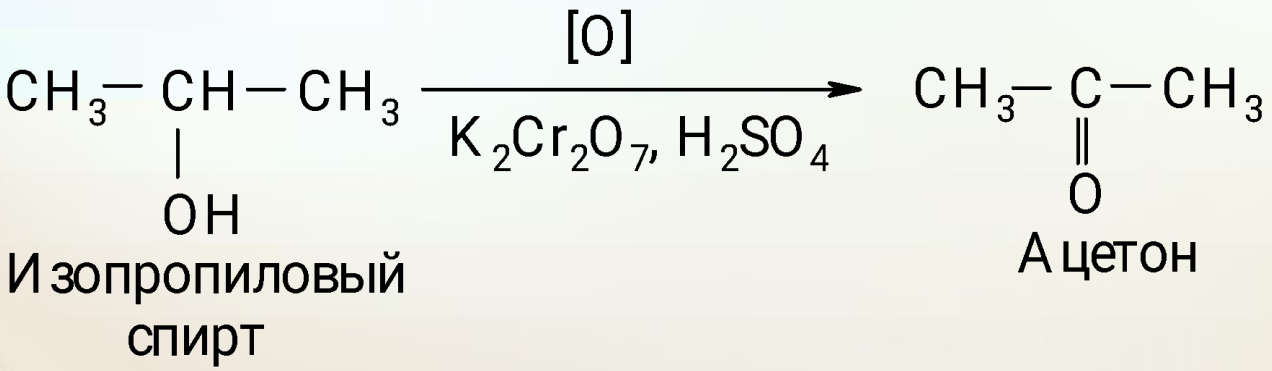


При нагревании первичных спиртов с водным раствором перманганата калия получают карбоновые кислоты.

Спирты

Реакции окисления

Вторичные **спирты окисляются до кетонов действием перманганата калия или хромовой кислотой.**



Дальнейшее окисление кетона возможно только в жестких условиях, т.к. при этом происходит разрыв углерод-углеродной связи.

Спирты

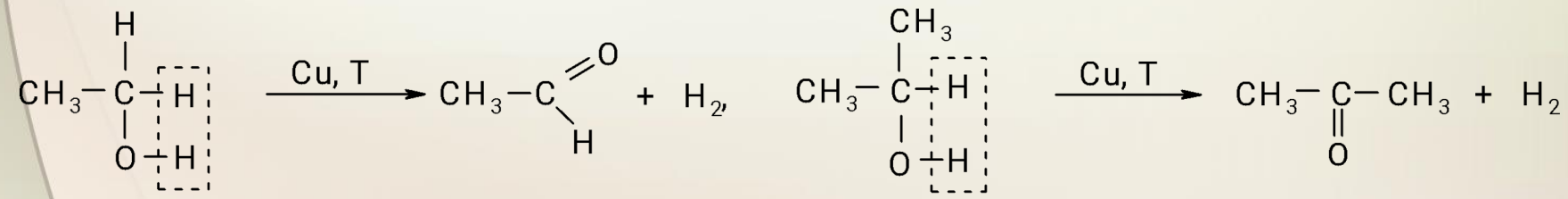
Реакции окисления

Третичные **спирты в присутствии кислот превращаются в алкены, которые далее легко окисляются. В щелочной и нейтральной средах третичные спирты не окисляются.**

Спирты

Дегидрирование

Превращение первичных спиртов в альдегиды, вторичных – в кетоны можно осуществлять, нагревая пары спирта до температуры 200-300 °С, над медным катализатором – реакция *дегидрирования*.



Спирты

Замещение гидроксигруппы на водород

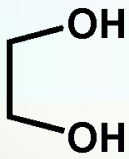
Спирты устойчивы к действию химических восстановителей. Они не восстанавливаются и водородом над катализаторами. Поэтому они часто используются в качестве растворителей при восстановлении. Методы непрямого восстановления спиртов основаны на превращении спиртов в соединения других классов, способных восстанавливаться до углеводородов

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2/\ Pt} CH_3CH_2CH_3$$

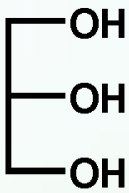
$$R\text{-}OH \xrightarrow{HI} R\text{-}I \xrightarrow{HI} R\text{-}H + I_2$$

Спирты

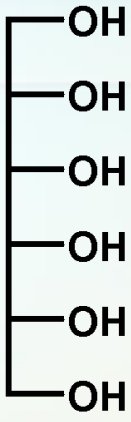
Многоатомные спирты



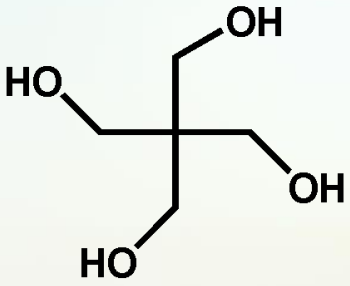
этиленгликоль



глицерин



сорбит



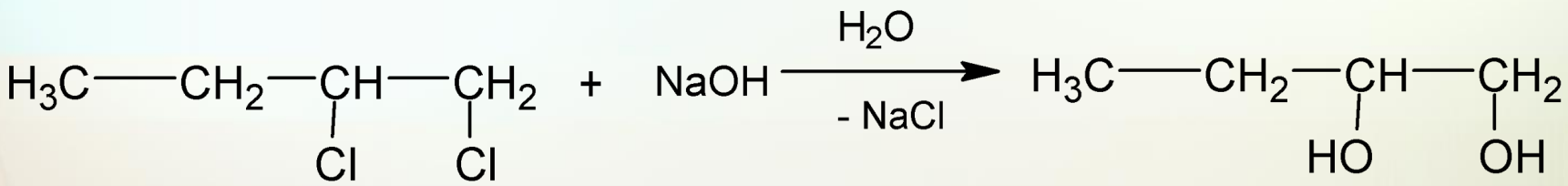
пентаэритрит

Спирты

Многоатомные спирты

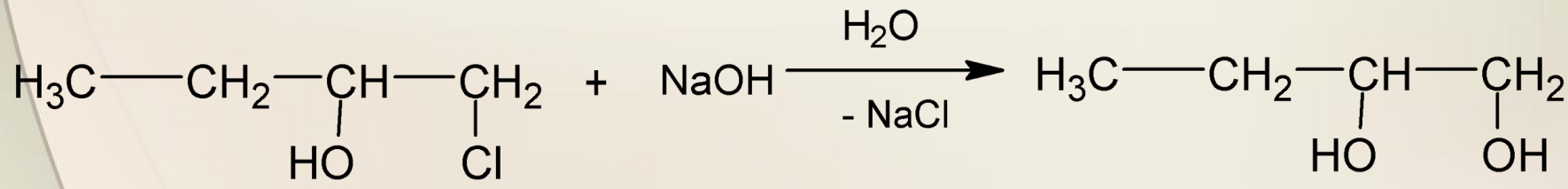
Способы получения

1.Гидролиз дигалогенопроизводных предельных углеводородов и хлоргидринов



1,2-дихлорбутан

бутандиол-1,2



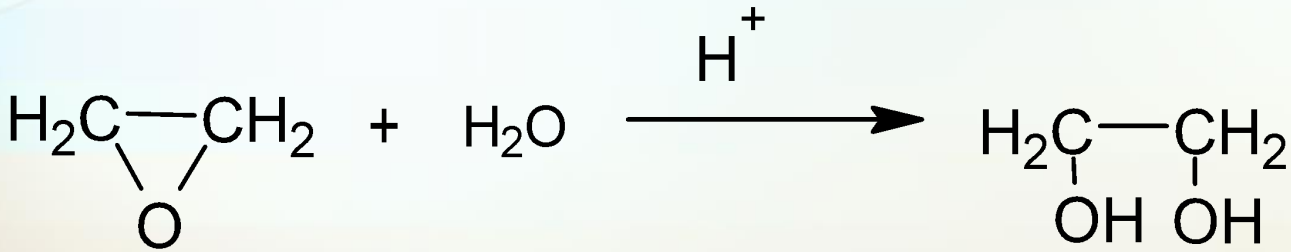
1-хлорбутанол-2

Спирты

Многоатомные спирты

Способы получения

2.Гидратация окисей алкенов



этиленоксид

этиленгликоль

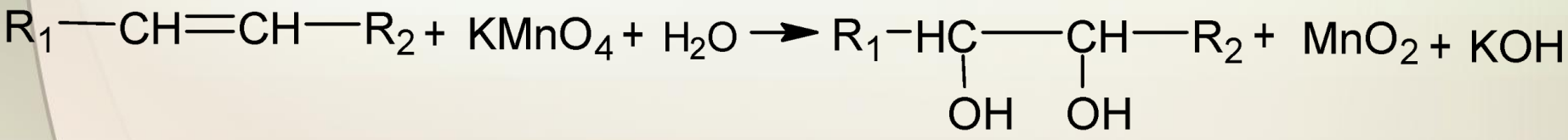
Спирты

Многоатомные спирты

Способы получения

3.Окисление алкенов по Вагнеру

Под действием холодного разбавленного раствора (5-10%) перманганата калия из алкенов получают гликоли

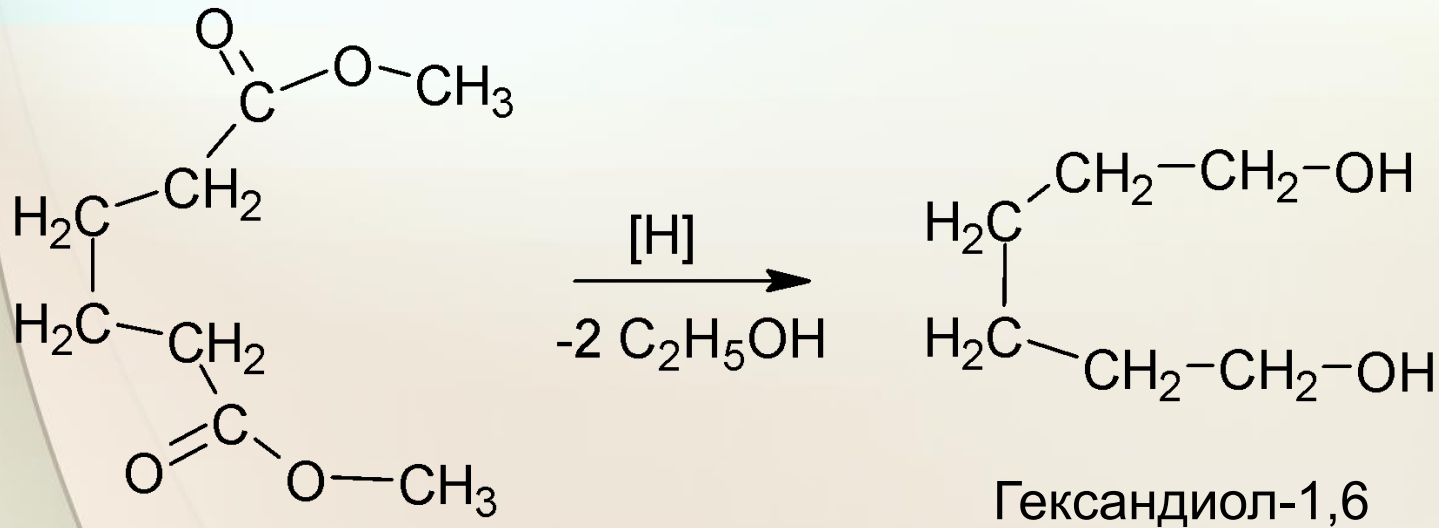


Спирты

Многоатомные спирты

Способы получения

4.Восстановление эфиров двухосновных кислот каталитическим гидрированием либо литийалюмогидридом



Диэтиловый эфир адипиновой кислоты

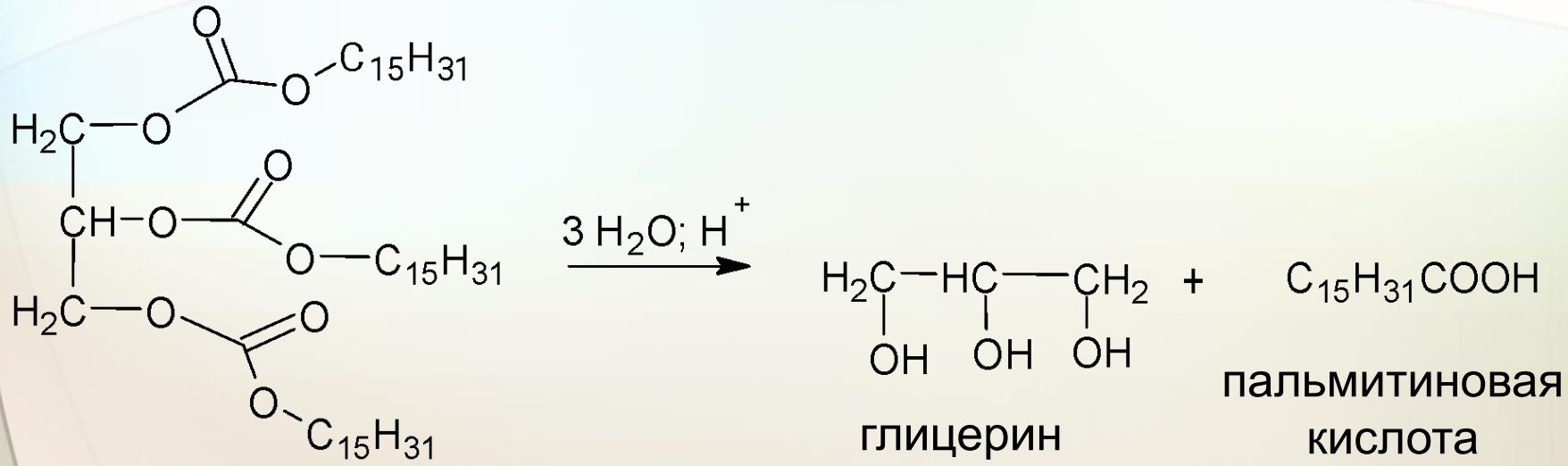
Гександиол-1,6

Спирты

Многоатомные спирты

Способы получения

5.Получение глицерина гидролизом жиров



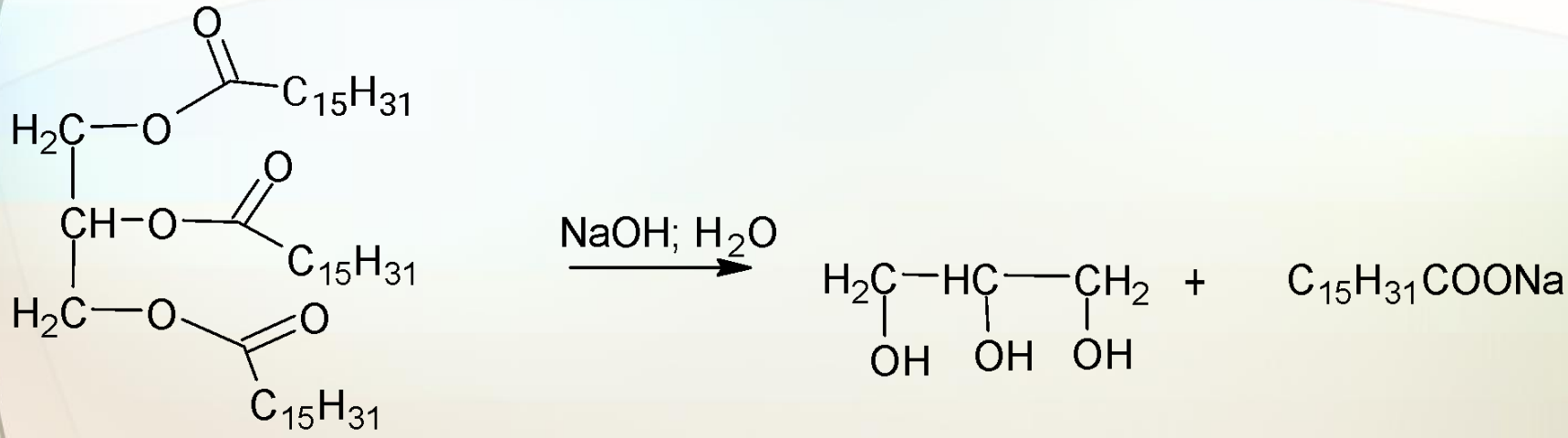
трипальмитат глицерина

Спирты

Многоатомные спирты

Способы получения

5.Получение глицерина гидролизом жиров



трипальмитат глицерина

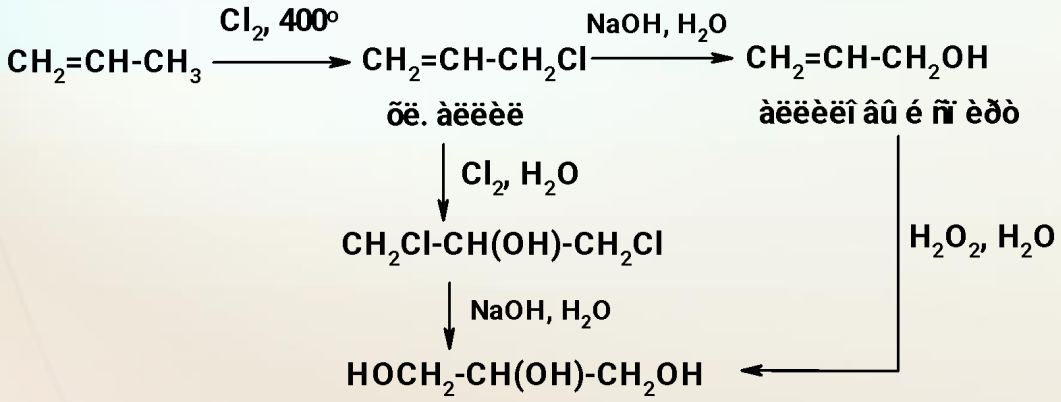
глицерин

натриевая соль пальмитиновой кислоты

Спирты

Многоатомные спирты

Получение синтетического глицерина из пропилена



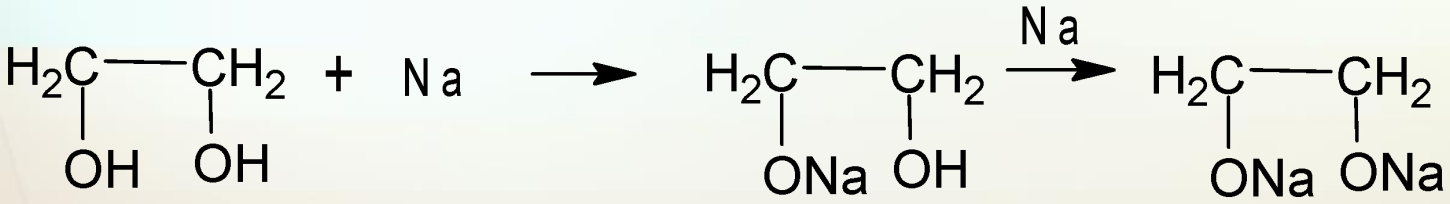
Глицерин используется в пищевой и парфюмерной промышленности, для получения полимеров и др.

Спирты

Многоатомные спирты. Химические свойства

Образование солей с металлами

Со щелочными металлами гликоли и глицерин образуют полные и неполные гликоляты и глицераты. Например, этиленгликоль:

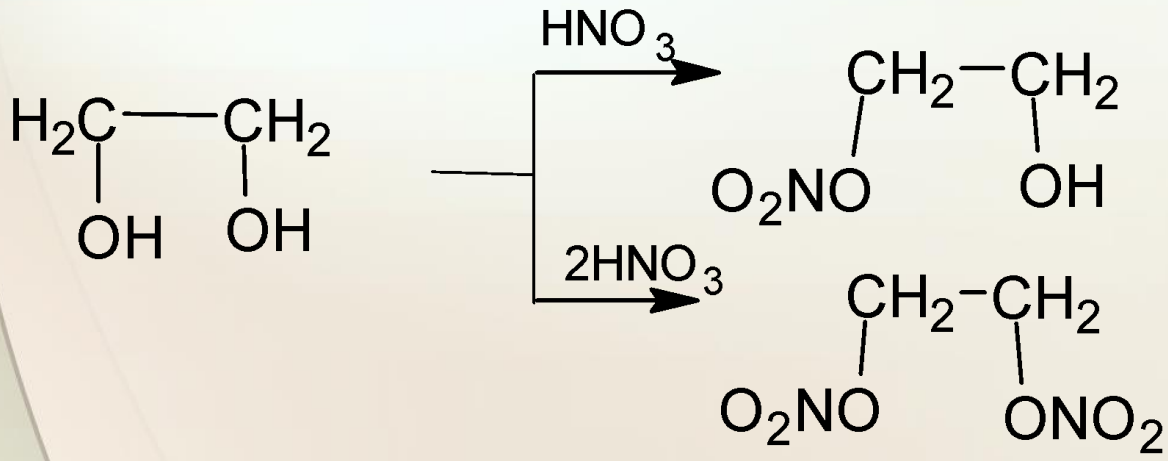


Спирты

Многоатомные спирты. Химические свойства

Образование сложных эфиров с минеральными и карбоновыми кислотами.

В образовании сложных эфиров могут участвовать одна или несколько гидроксильных групп, при этом образуются полные и неполные эфиры



Мононитрат этиленгликоля

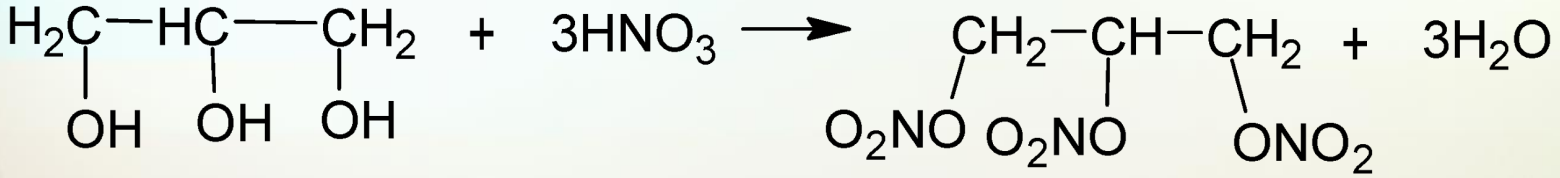
Динитрат этиленгликоля

Спирты

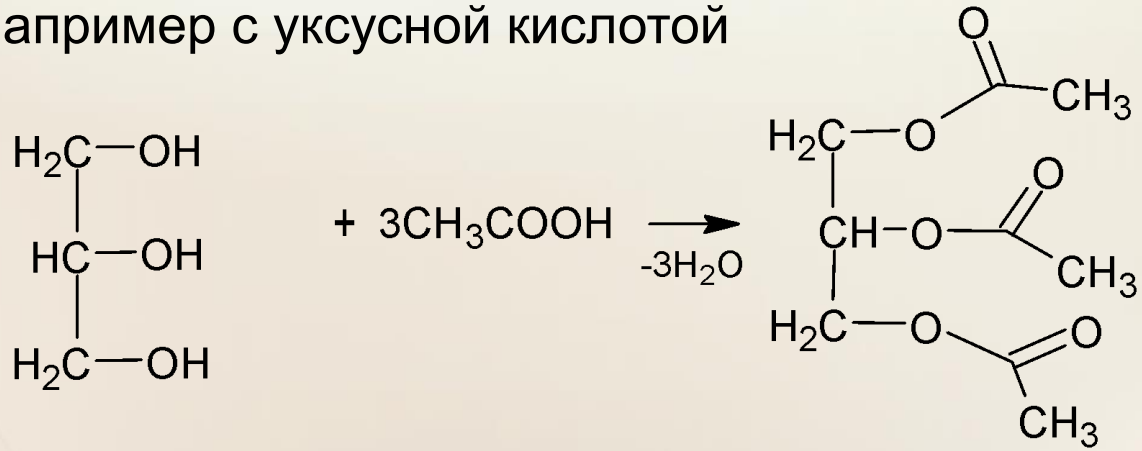
Многоатомные спирты. Химические свойства

Образование сложных эфиров с минеральными и карбоновыми кислотами.

Полный азотнокислый эфир глицерина – глицеринтринитрат (тривиальное название – тринитроглицерин)



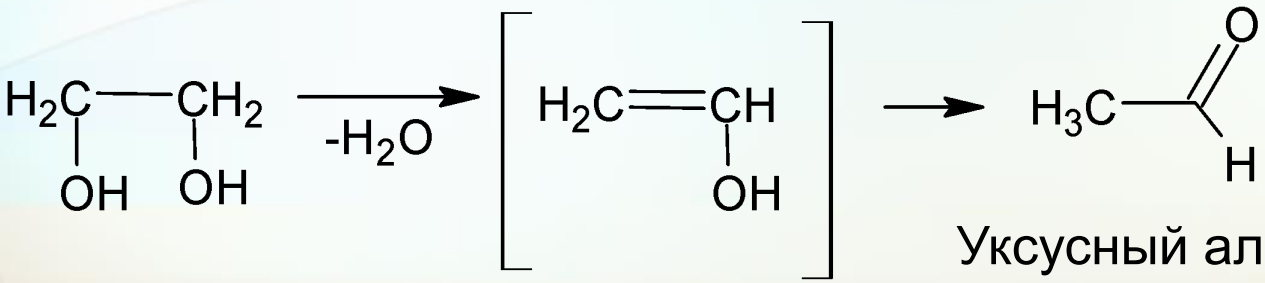
С карбоновыми кислотами также образуются полные и неполные эфиры, например с уксусной кислотой



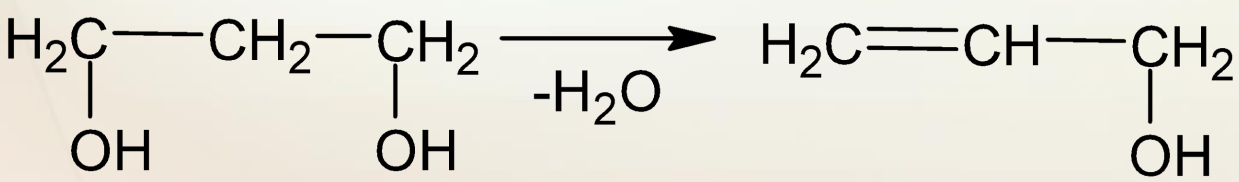
Спирты

Многоатомные спирты. Химические свойства

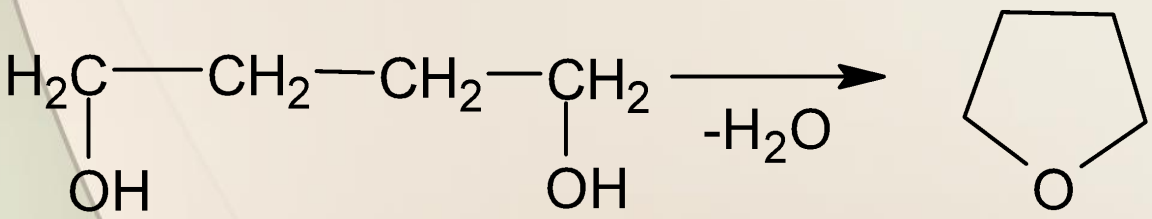
Дегидратация. Примеры внутримолекулярной дегидратации:



Уксусный альдегид



аллиловый спирт

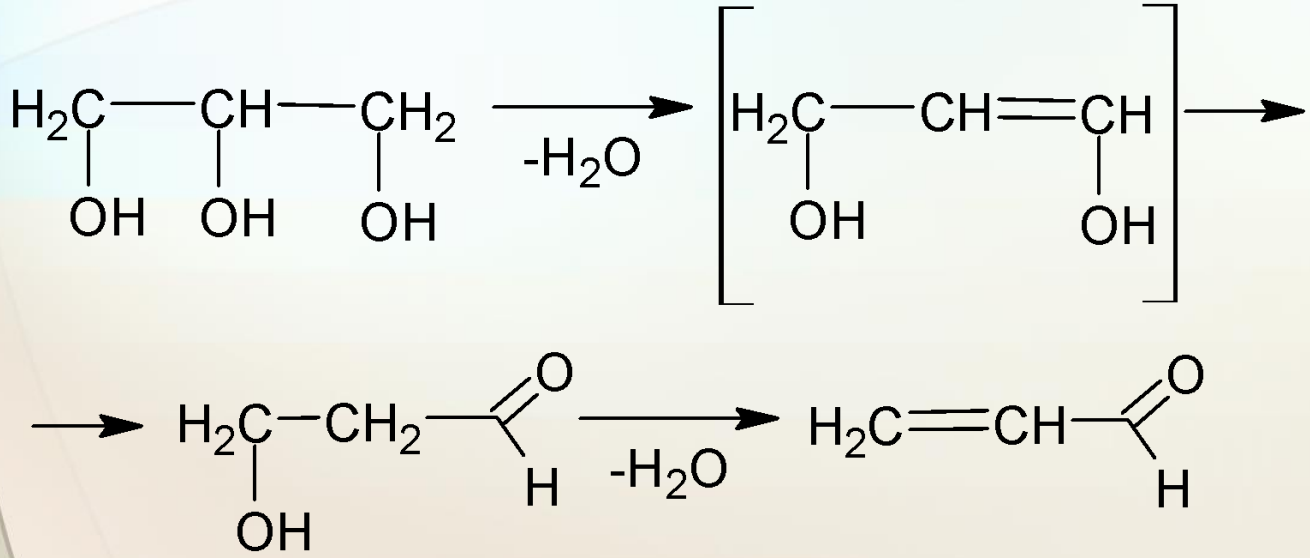


тетрагидрофуран

Спирты

Многоатомные спирты. Химические свойства

Дегидратация. Примеры внутримолекулярной дегидратации:

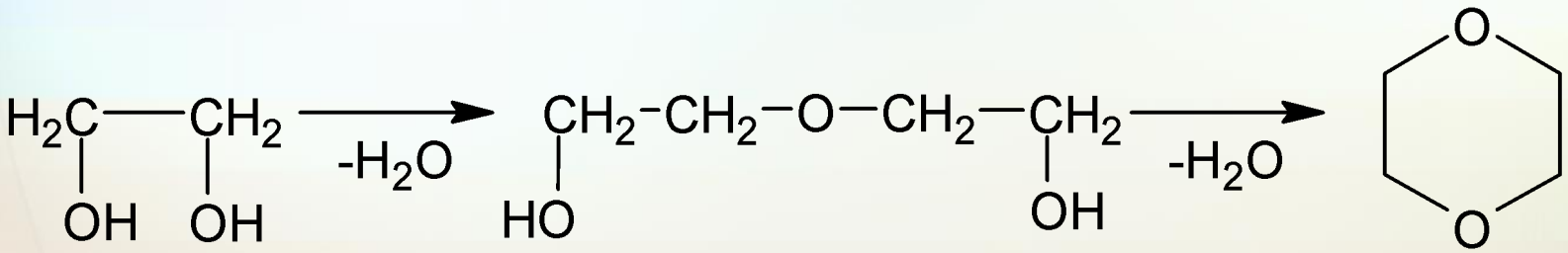


акролеин

Спирты

Многоатомные спирты. Химические свойства

Дегидратация. При межмолекулярной дегидратации диолов образуются ациклические и циклические эфиры:



диэтиленгликоль

1,4-диоксан