

СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

СПИРТЫ

Спирты – соединения общей формулы



где **R** – углеводородный радикал; **ОН** – гидроксигруппа.

Соединения, в которых **ОН** – группа связана с ароматическим радикалом, называются фенолами:



СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

1. По характеру радикала R: **насыщенные и ненасыщенные:**

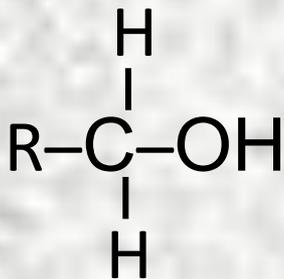


этиловый спирт

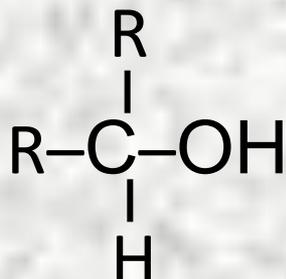


пропен-2-ол

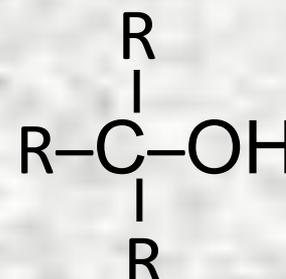
2. По характеру углерода, с которым соединена OH – группа: **первичные, вторичные и третичные спирты:**



первичный



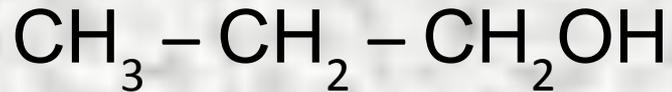
вторичный



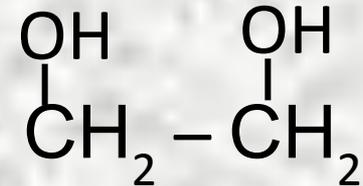
третичный

КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

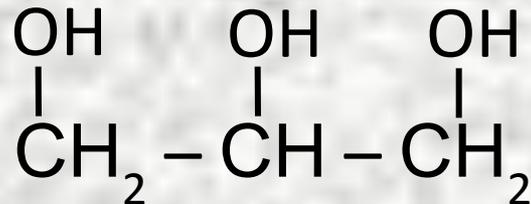
3. По числу гидроксильных групп в молекуле:
одноатомные, двухатомные, трехатомные, поли-
атомные:



пропанол



этиленгликоль



глицерин

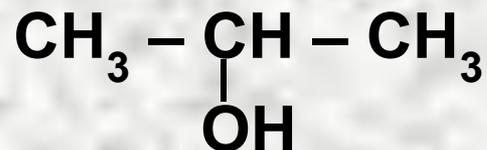
СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

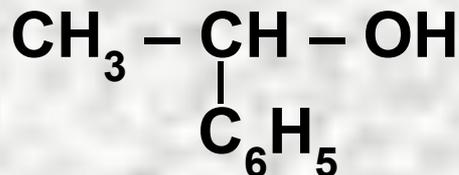
1. Рациональная номенклатура: спирты называют по радикалу, связанному с OH – группой:



метиловый спирт



изопропиловый спирт



a - фенилэтиловый спирт

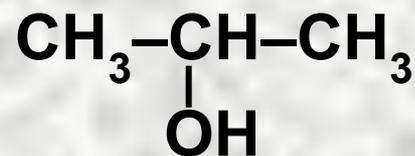


аллиловый спирт

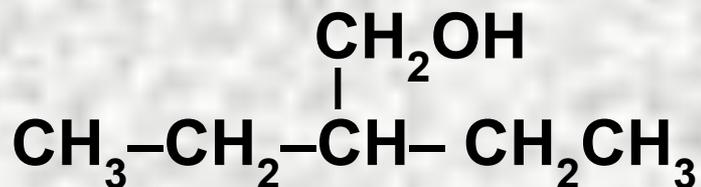
СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

2. **Заместительная номенклатура:** названия спиртов образуются прибавлением суффикса **-ол** к названиям соответствующих углеводородов:



пропанол-2

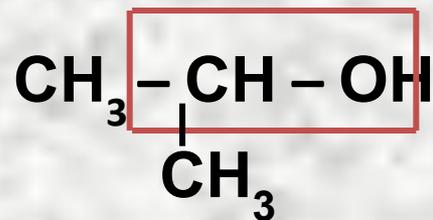


2-этилбутанол-1

СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

3. Карбинольная номенклатура: в этом случае спирты рассматривают как производные карбинола (метанола):



диметилкарбинол

СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

	<u>мол. масса</u>	<u>Т. кип., °С</u>
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	30	- 88,5
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	50,5	- 24,2
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	31	- 6,7
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	32	+ 64,7

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Влияние водородной связи на температуру кипения:

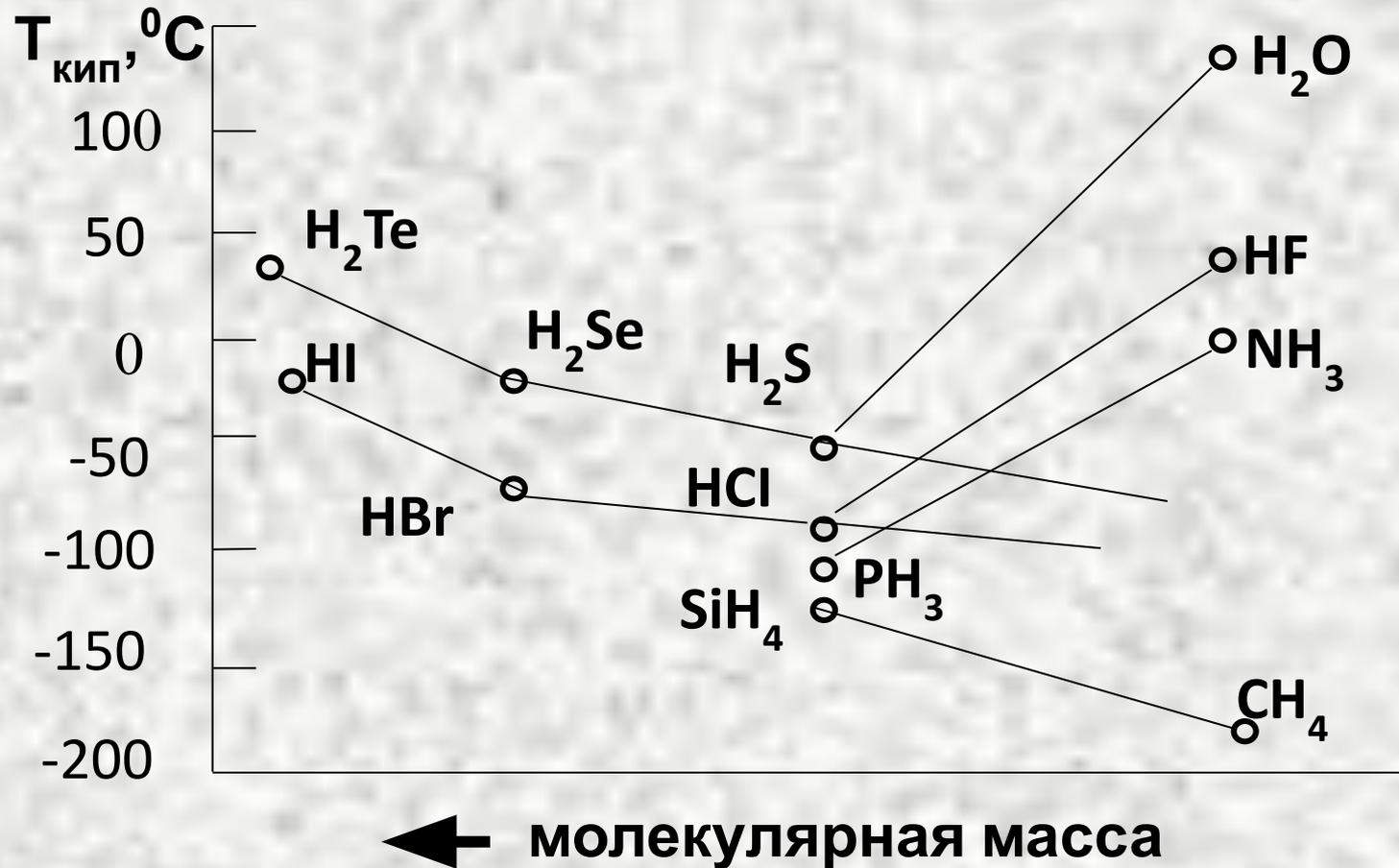
Общее правило гласит:

«В группах периодической системы уменьшение молекулярной массы в ряду однотипных соединений сопровождается понижением температуры кипения».

Исключения из правила:

Водородные соединения F, O, N, такие как HF, H₂O, NH₃ имеют аномальные температуры кипения:

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ



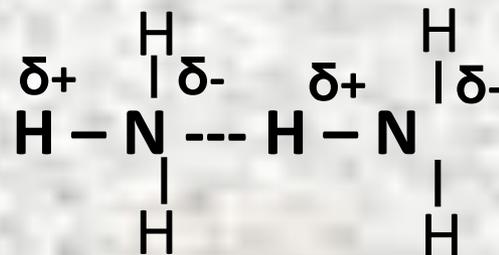
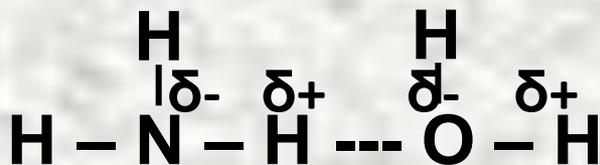
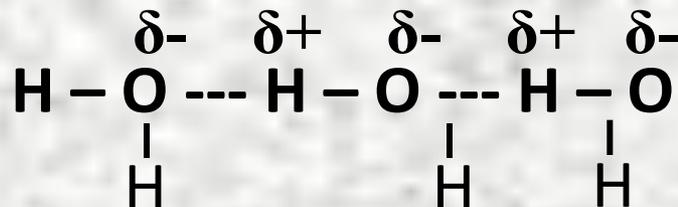
Для объяснения этих аномалий было предложено понятие водородная связь.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Атом водорода служит мостиком между двумя электроотрицательными атомами, причем с одним из них он связан ковалентной связью, а с другим – электростатическими силами притяжения.

Водородные связи обычно изображают пунктирными линиями:

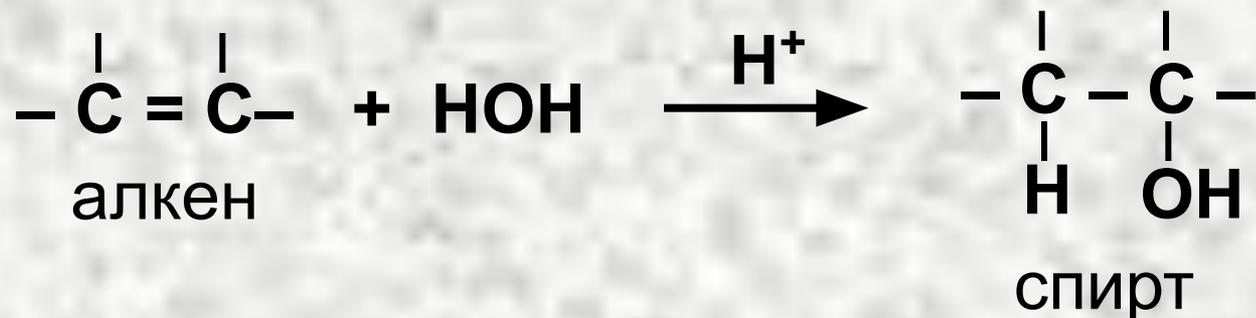


СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

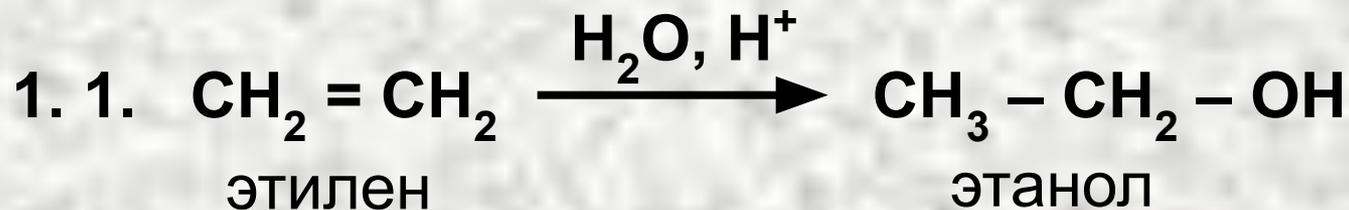
ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

1. Гидратация алкенов (имеет пром. значение):

Общая схема:



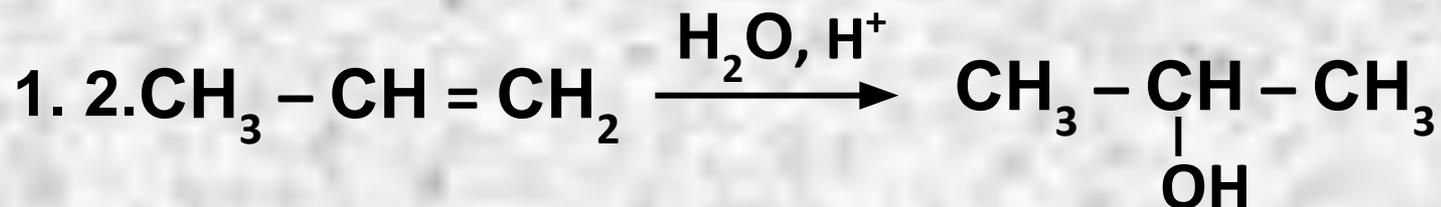
Примеры



ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

1. Гидратация алкенов

(по правилу Марковникова)

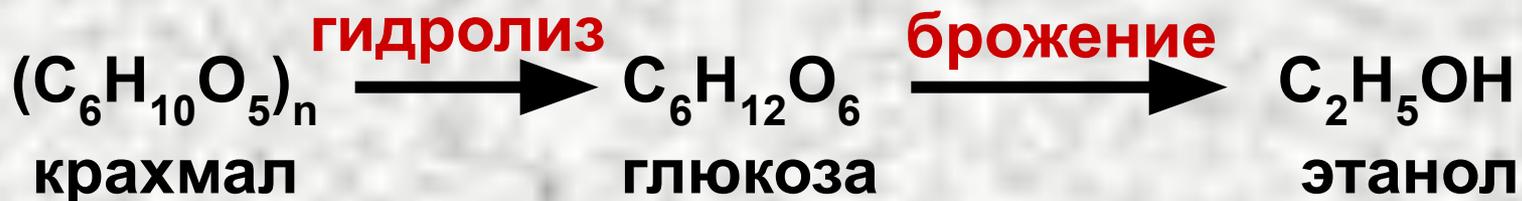


2*. Ферментативный гидролиз углеводов:



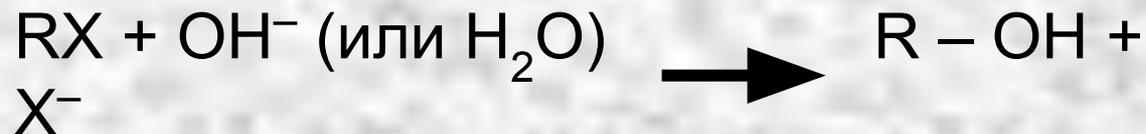
Источником глюкозы служит крахмал из зерен злаков, картофеля и др.

ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

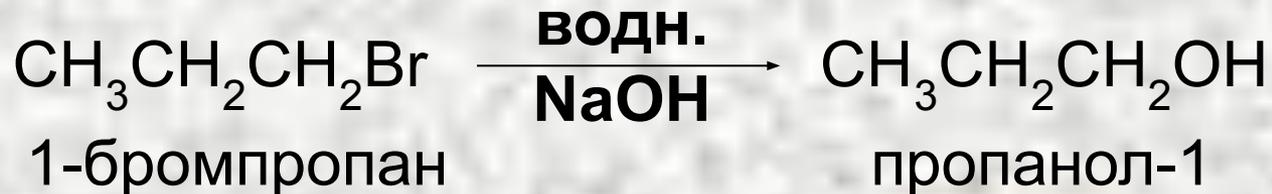


способ имеет промышленное значение !

3*. Гидролиз галогенпроизводных:



Пример:



ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

Условия реакции галогенпроизводных с NaOH:

- 1) водный ра-р NaOH – замещение
- 2) спиртовой ра-р NaOH – отщепление

способность к отщеплению растёт



первичный – вторичный – третичный

RX

RX

RX

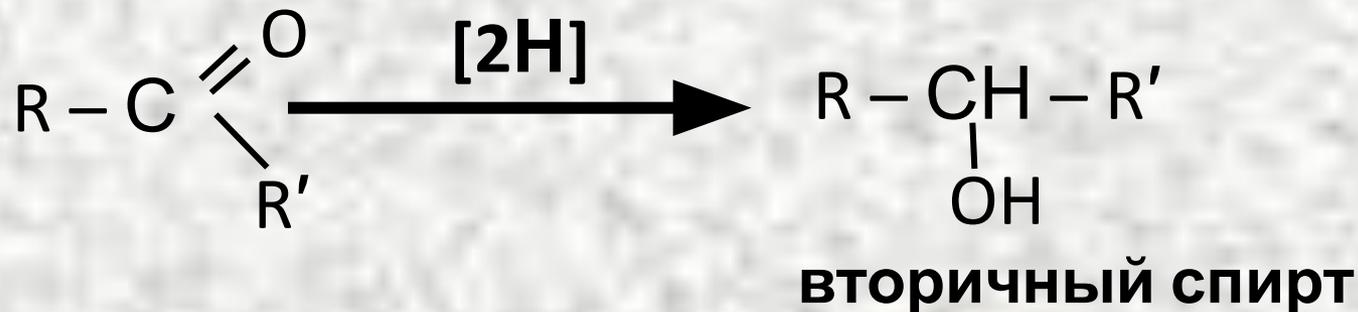
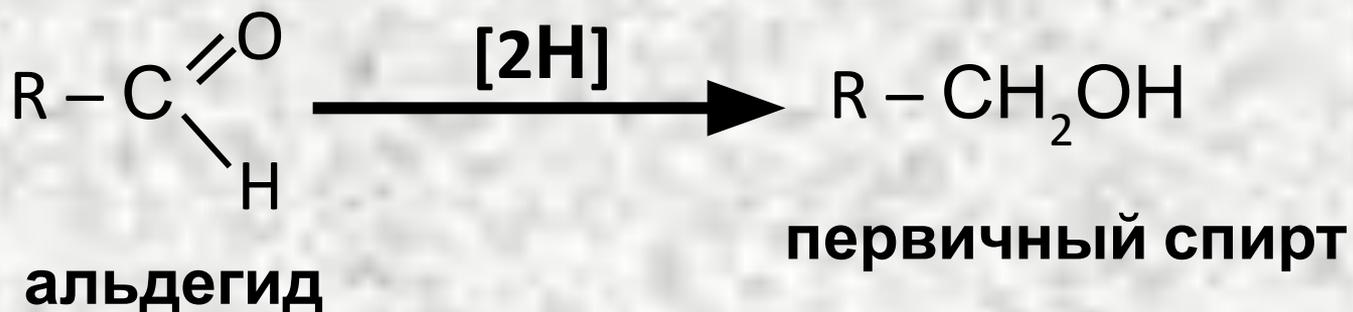


способность к замещению растёт

ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

4. Восстановление карбонильных соединений:

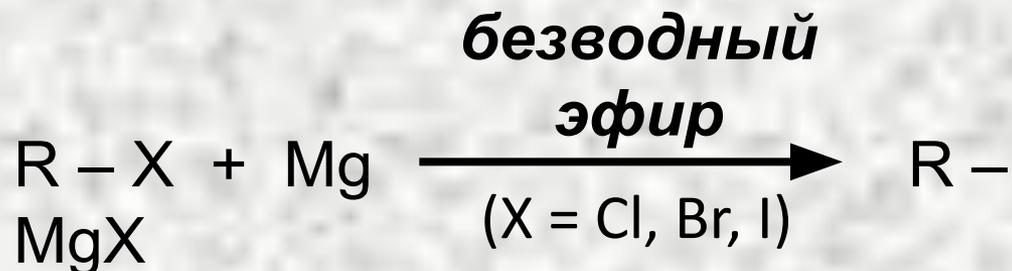
Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, кетоны дают вторичные спирты.



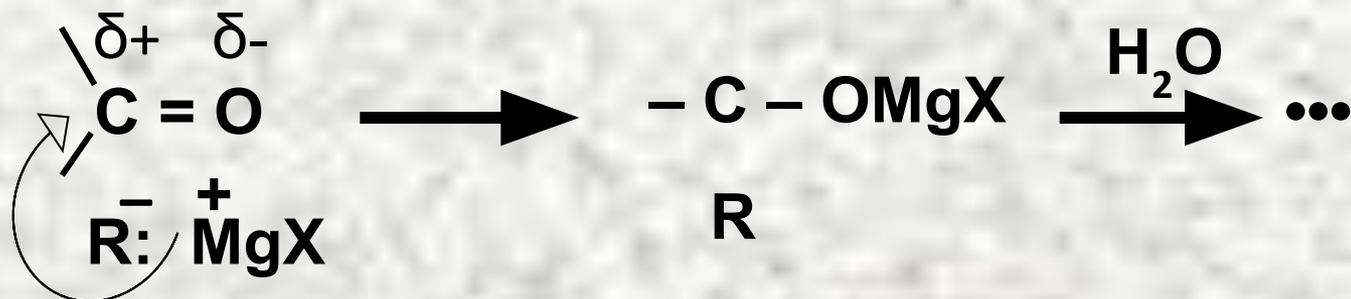
ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

Синтез спиртов с помощью магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра R – MgX)

Реактив Гриньяра RMgX получают по схеме:

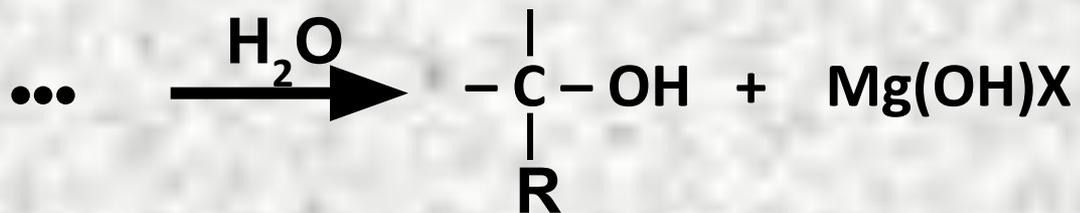


Спирты синтезируют из альдегидов, кетонов или сложных эфиров по схеме:

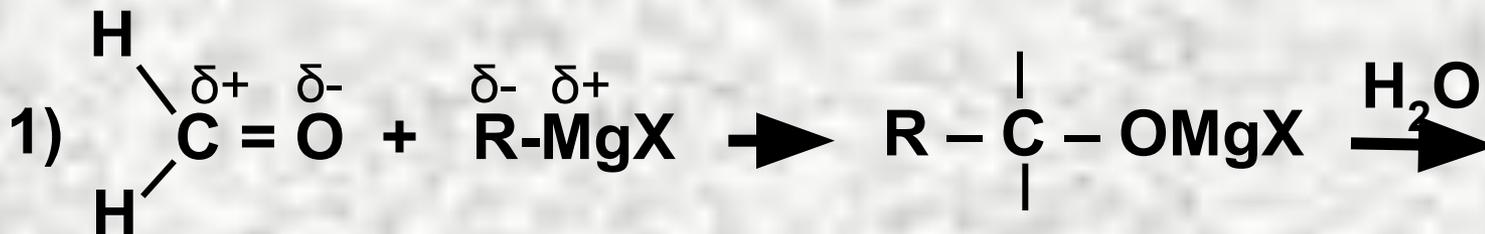


ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

Синтез спиртов с помощью магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра R – MgX)



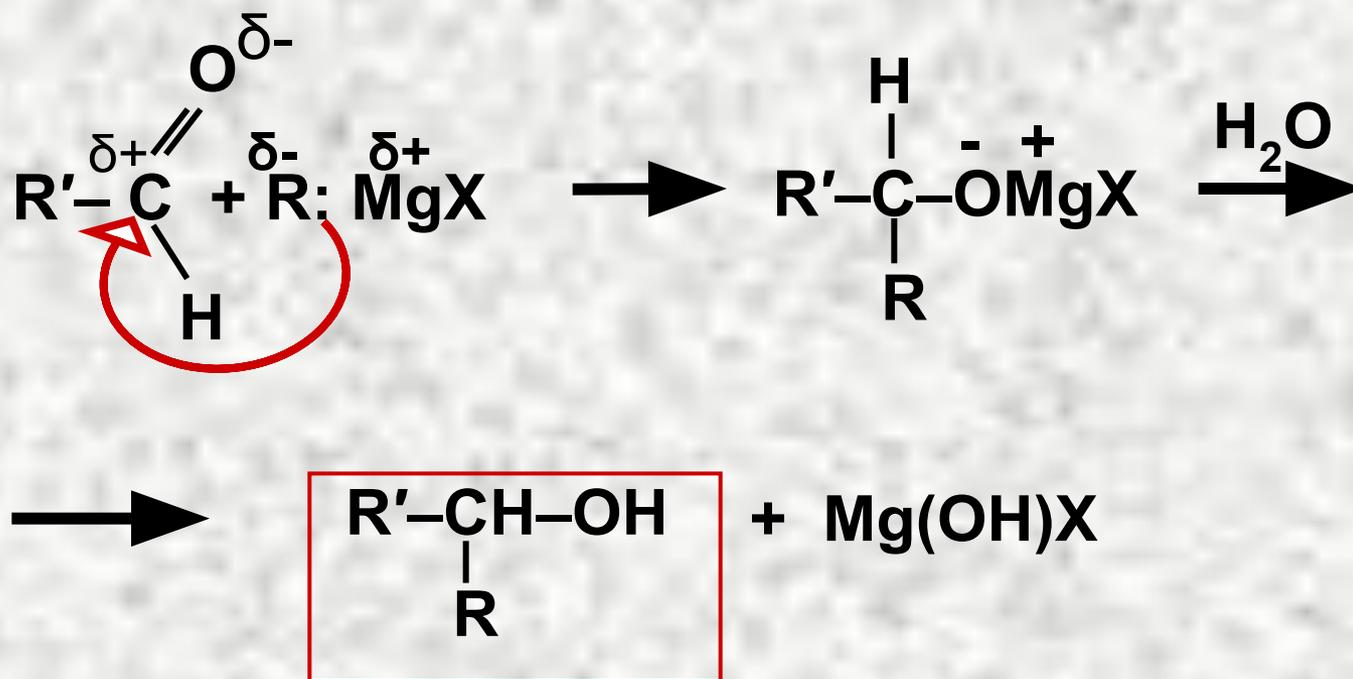
Альдегид или кетон + RMgX \longrightarrow Спирт



первичный
спирт

СИНТЕЗ СПИРТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКТИВОВ Гриньяра R – MgX

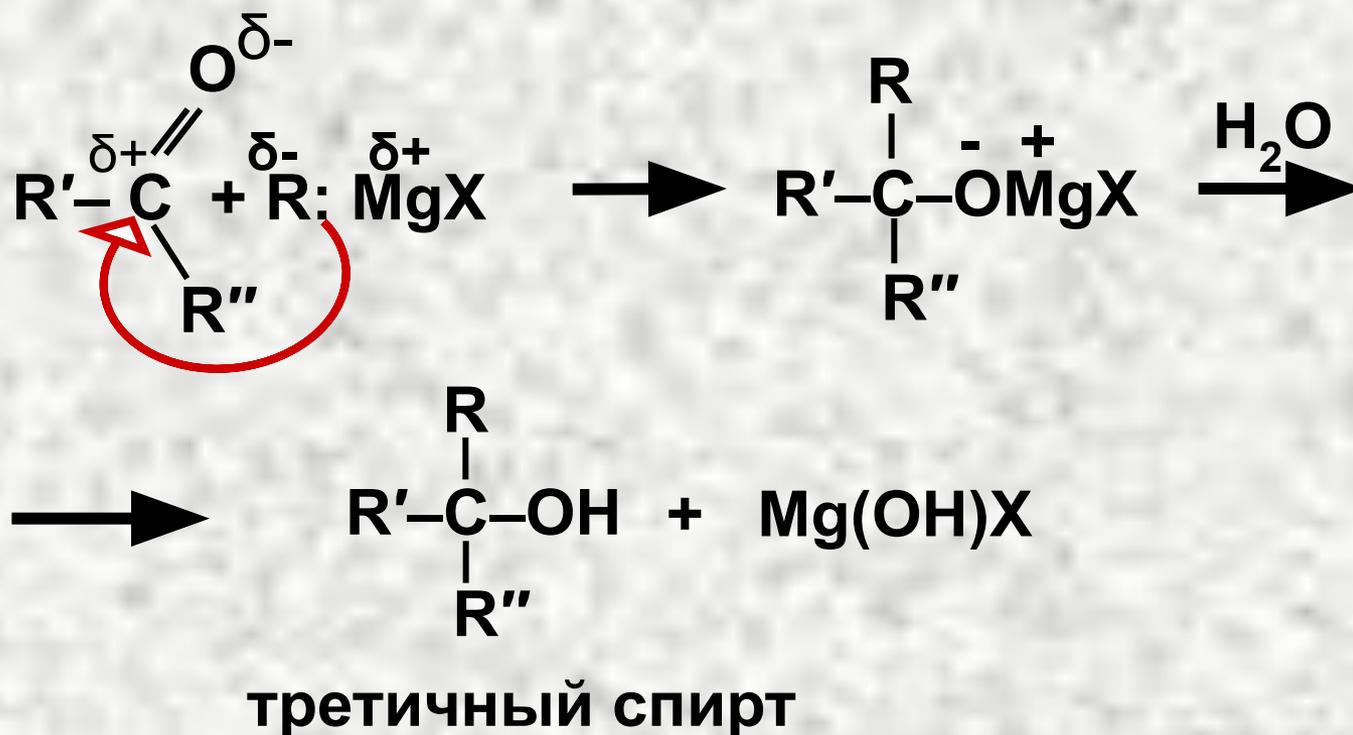
2) Из других альдегид образуются вторичные спирты:



вторичный спирт

СИНТЕЗ СПИРТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКТИВОВ Гриньяра R – MgX

2) Из кетонов образуются третичные спирты:



СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Предложите схему возможного в лаборатории синтеза приведенных ниже соединений, исходя из **н – бутилового спирта**, и, используя любые необходимые неорганические реагенты.

а) н-октан

б) октин-3

в) *цис*-октен-3

г) октанол-4

д) октанон-4

е) 5-(*н-пропил*)нонанол – 5

ж) н-бутиловый эфир масляной кислоты

СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Химия спиртов определяется их функциональной группой – **гидроксильной группой ОН**.

Для спиртов характерны две группы реакций:

1. Реакции с разрывом связи **О – Н**.
2. Реакции с разрывом связи **С – О**.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

АЛКОГОЛЯТЫ

Алкоголяты легко разлагаются водой, что указывает на то, что спирты – более слабые кислоты, чем вода!



ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КИСЛОТНОСТЬ СПИРТОВ



Относительная основность сопряж. оснований:



Кислотные свойства спиртов убывают в следующем порядке. Почему?:



ОЦЕНКА КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ:



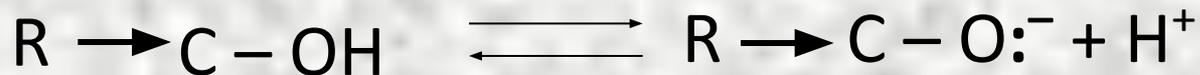
Кислотность кислоты **АН** зависит от того, насколько хорошо сопряженный ей анион **:A⁻** может распределить отрицательный заряд, т. е. от **его устойчивости**.

Устойчивость иона определяется присутствием электронодонорных или электроноакцепторных заместителей.

ОЦЕНКА КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ СПИРТОВ

Влияние заместителей

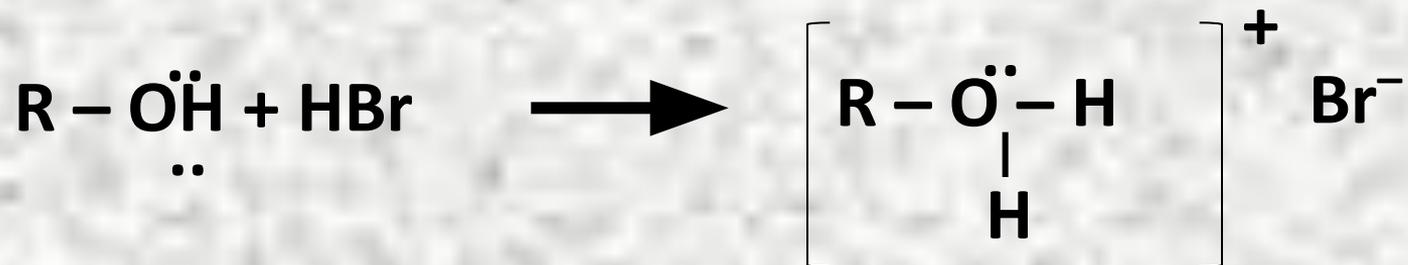
Алкильная группа R – электронодонорная группа, она будет увеличивать отрицательный заряд на атоме кислорода, следовательно делать алкоголят-анион менее устойчивым:



R подает электроны,
дестабилизирует ион,
уменьшает к. св.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Спирты, как вода, проявляют и основные свойства:



бромид алкилоксония



бромид оксония

H_3O^+ – ион оксония

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

2. Образование простых эфиров R–O – R'

При взаимодействии алкоголятов (вернее алкогольт-ионов) с алкилгалогенидами получают **простые эфиры R – O – R'**:



Реакция протекает по S_N1 или S_N2 – механизму. Нуклеофил **RO**:⁻ вытесняет галогенид ион **:Br**⁻.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры – химически малоактивные соединения. Разбавленные кислоты, щелочи, Na, на холоду на них не действуют. Но многие из них подвергаются самоокислению (аутоокислению) при контакте с воздухом с образованием взрывоопасных пероксидных соединений.

Важнейшим представителем простых эфиров является диэтиловый эфир:



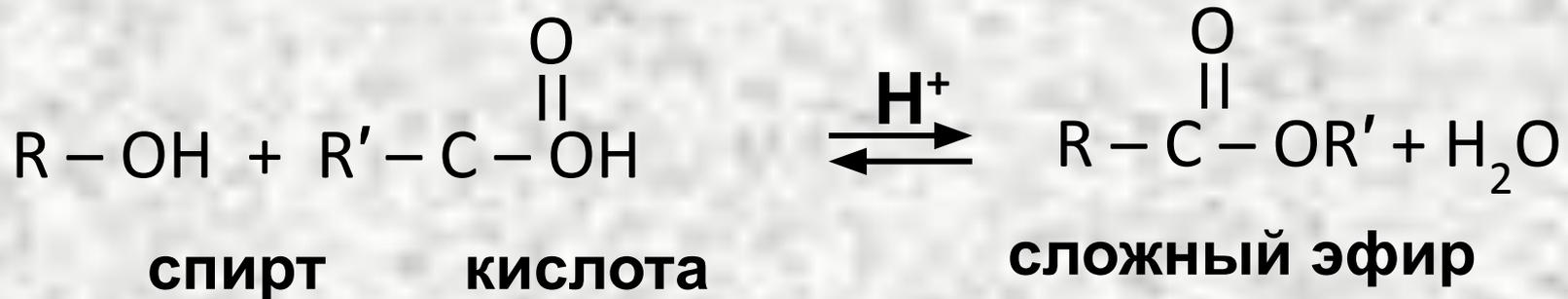
применяется в медицине, как растворитель органических веществ.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

3. Образование сложных эфиров

Для спиртов характерна реакция с кислотами с образованием сложных эфиров (реакция этерификации).

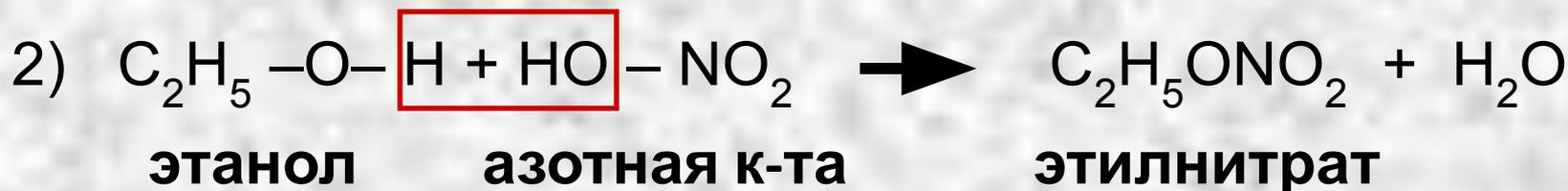
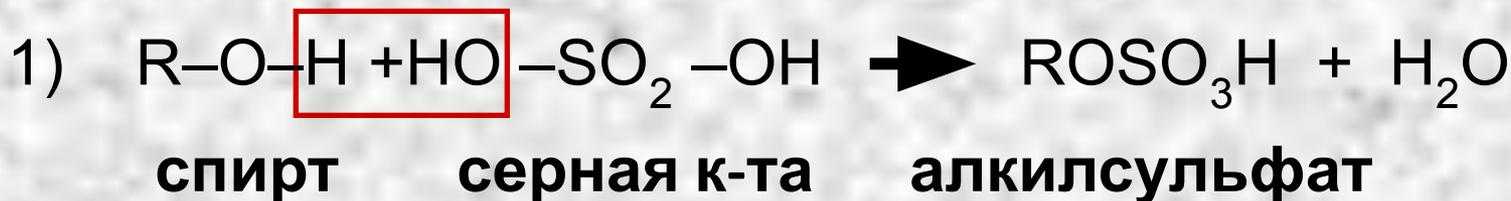
Схема:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

3. Образование сложных эфиров

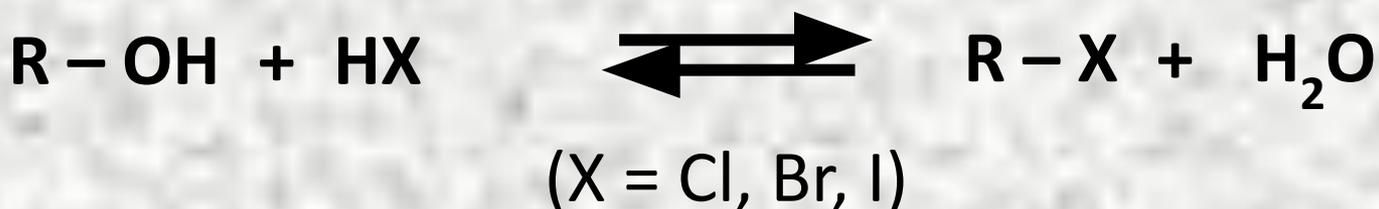
Примеры:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Реакции с разрывом связи C – O:

4. Замещение OH – группы галогеном:



Замещение OH – группы на галоген может происходить не только под действием галогеноводородов HX, но и таких реагентов как галогениды фосфора (PCl₃, PCl₅, PBr₃, PBr₅) и тионилхлорид (SOCl₂).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Механизм взаимодействия спиртов с галогеноводородами:

факты:

1. Реакция катализируется кислотами
2. Порядок изменения реакционной способности спиртов (ROH) по отношению к HX следующий:

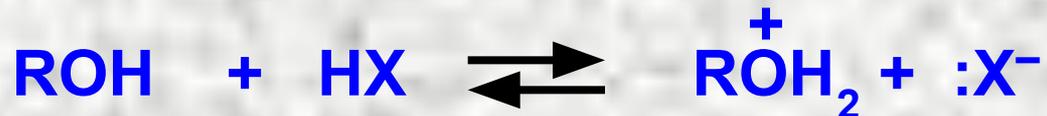
Третичный > вторичный > первичный > CH₃OH

эти данные легко объясняются, если предположить, что замещение OH – группы на галоген происходит по S_N – механизму:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

1. По S_N1 – механизму: для всех спиртов исключая метанол и первичные спирты.

Реакции предшествует предварительная стадия – стадия **протонирования спирта**



1. Диссоциация протонированного спирта:



2. Нейтрализация карбокатиона галогенид - ионом:

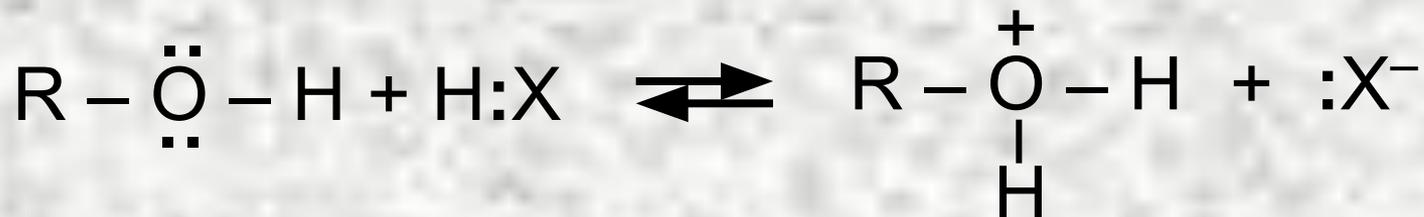


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

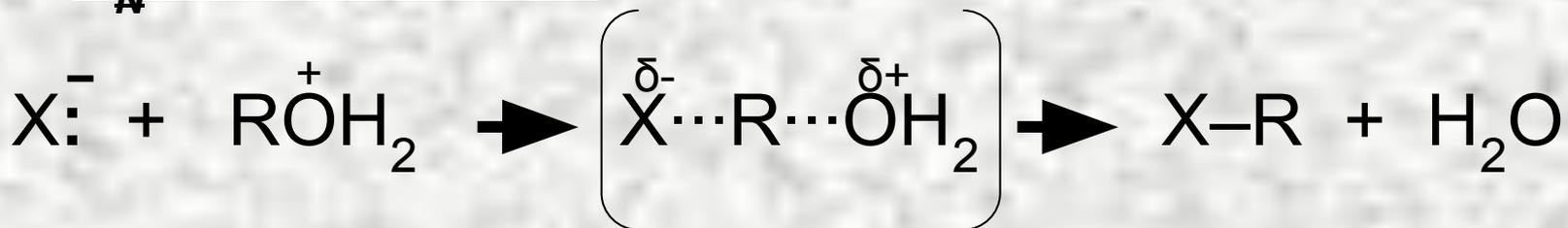
механизм реакций замещения

S_N2 – механизм: характерен для метанола и большинства первичных спиртов.

Предварительная стадия:



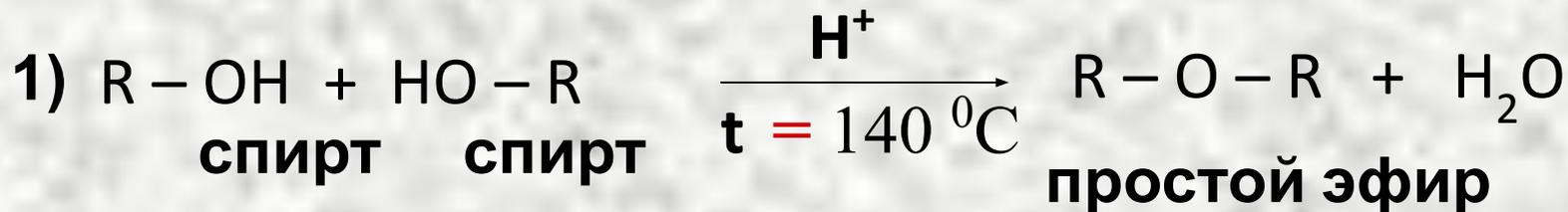
S_N2 – замещение



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

5. Дегидратация спиртов:

При действии на спирты водоотнимающих средств (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.) происходит **межмолекулярное** или **внутримолекулярное** отщепление воды:

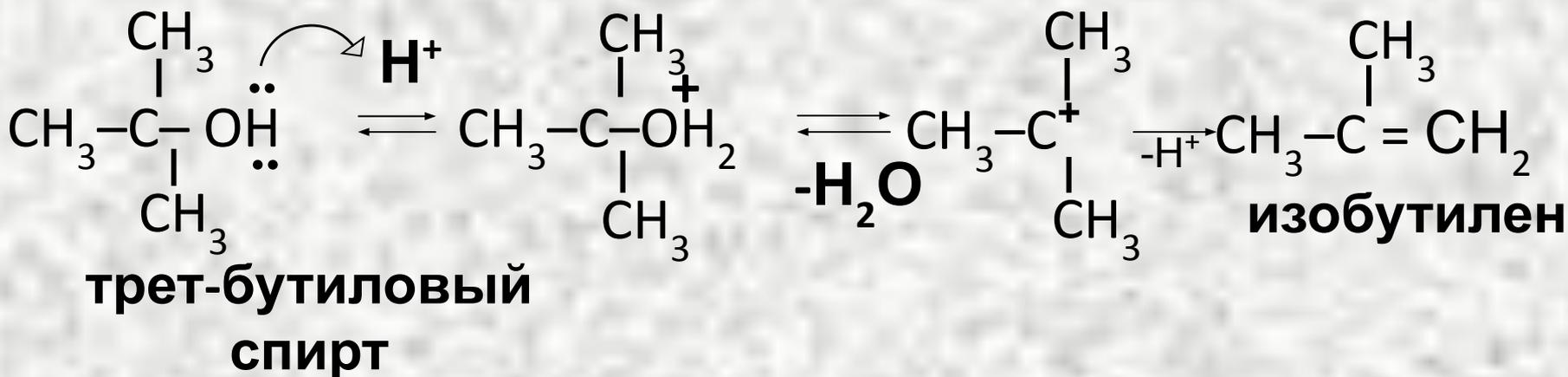


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Реакционная способность и механизм дегидратации:

третичный > вторичный > первичный

Механизм дегидратации:



Внутримолекулярная дегидратация проходит на тех же катализаторах, что и межмолекулярная, но при более высокой температуре. **Отщепление H₂O идет по правилу Зайцева!**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

6. Окисление спиртов:

Спирты легко окисляются при действии обычных лабораторных окислителей: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
при этом:

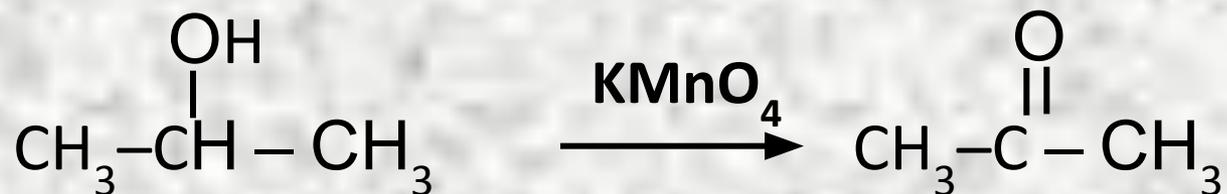
1. первичные спирты $\xrightarrow{[\text{O}]}$ альдегиды $\xrightarrow{[\text{O}]}$ кислоты



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

6. Окисление спиртов:

2. Вторичные спирты образуют кетоны

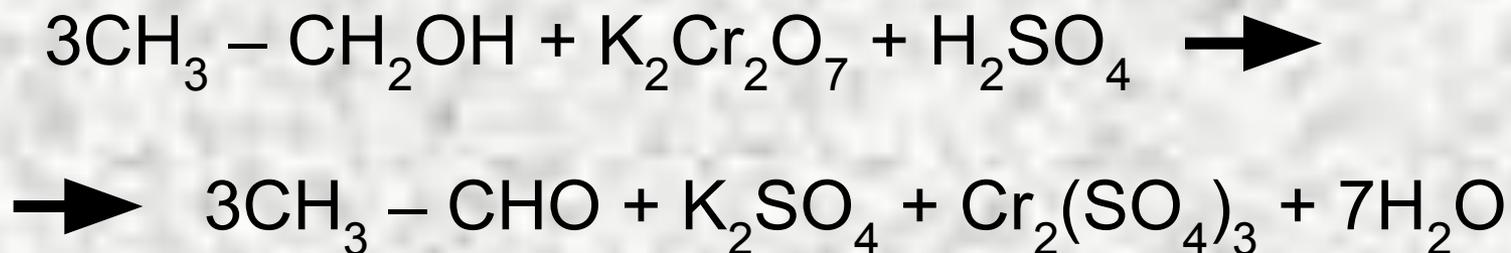


3. Третичные спирты устойчивы к окислению, но в жестких условиях происходит разрыв углерод-углеродной связи с образованием кетонов и кислот, содержащих меньшее число атомов углерода, чем исходный спирт.

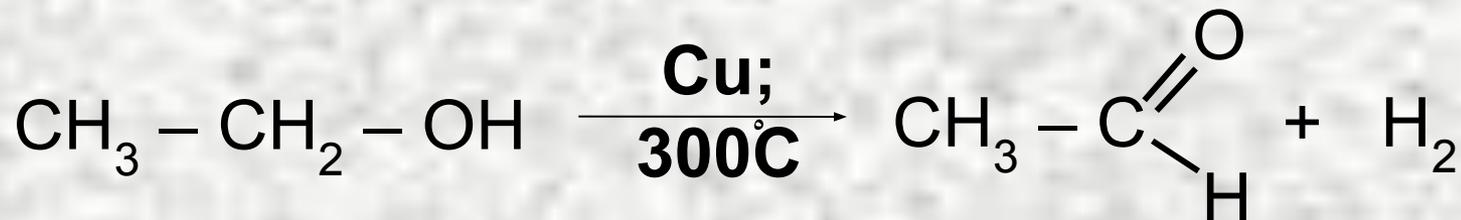
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

6. Окисление спиртов:

Пример:

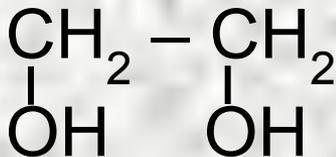


4. Дегидрирование спиртов:

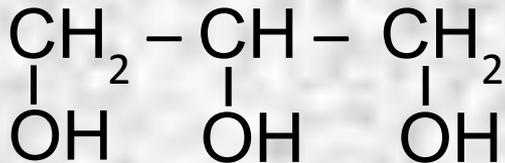


СПИРТЫ. ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ



Этиленгликоль – представитель
двухатомных спиртов –гликолей
(диолов)
(Т. кип. 197 °С)



Глицерин
(пропантриол – 1, 2, 3)
(Т. кип. 290 °С)

МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ

Гликоли (диолы) – спирты с двумя гидроксильными группами при разных углеродных атомах.

Общая формула



Триолы содержат три гидроксильные группы при разных углеродных атомах.

Общая формула

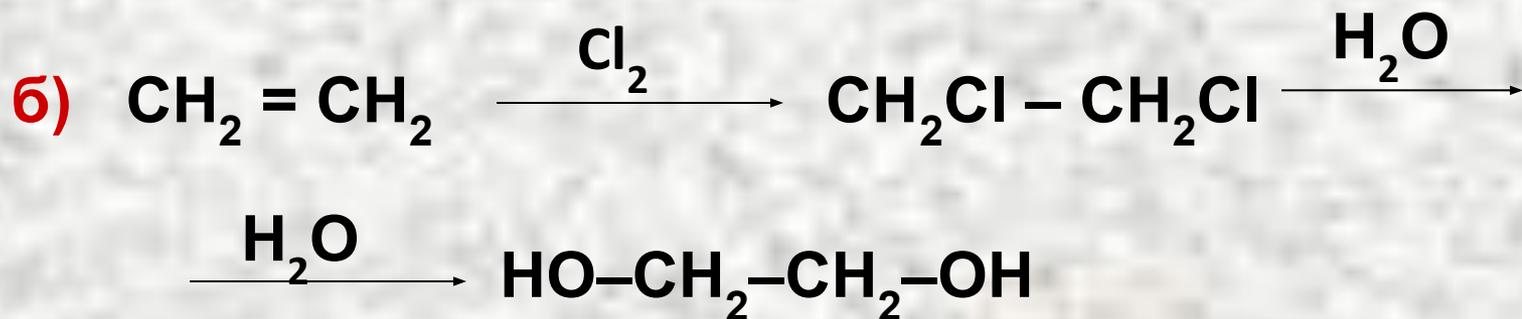
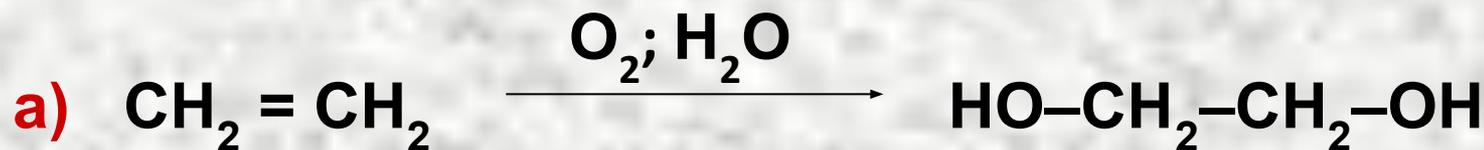


МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Многоатомные спирты хорошо растворимы в воде, но плохо – в органических растворителях; они имеют высокие температуры кипения.

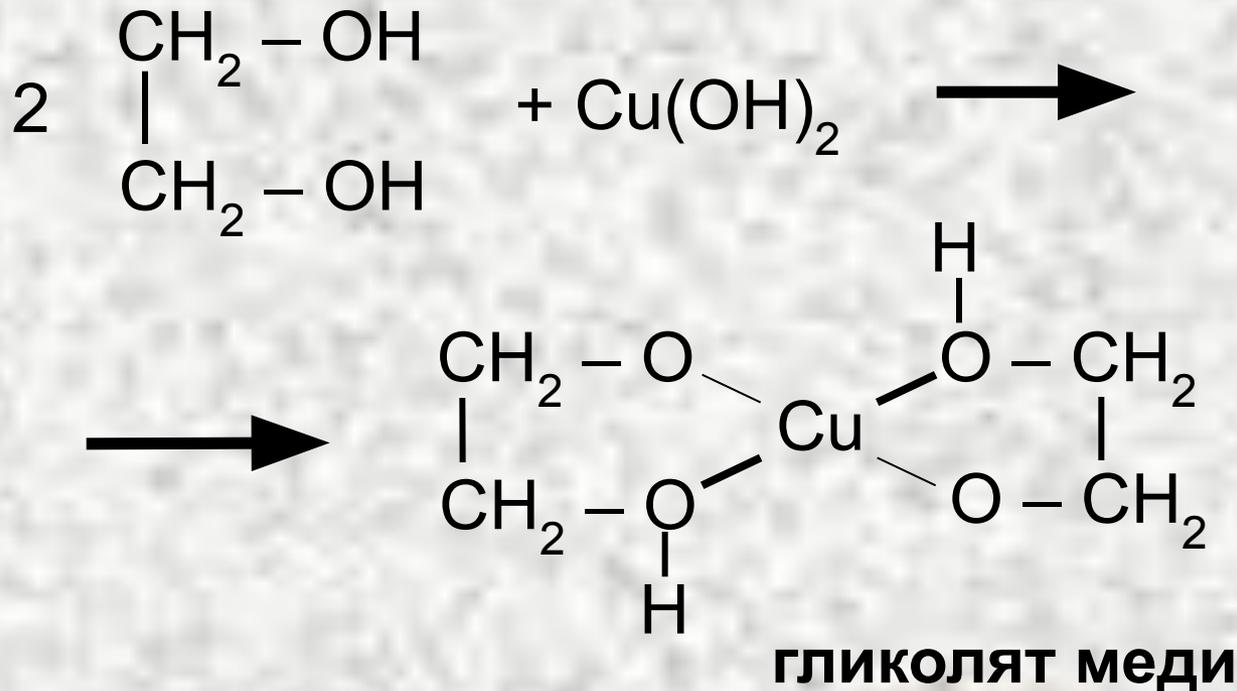
Гликоли получают способами, аналогичными получению одноатомных спиртов.

этиленгликоль получают из этилена:



МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ

Химические свойства гликолей аналогичны свойствам одноатомных спиртов. Кислотные свойства гликолей выражены сильнее: они дают гликоляты не только со щелочными металлами, но и с $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Водный 50%-й раствор этиленгликоля используют в качестве **антифриза**.

(Т. замерз. -34°C); 60%-й (-49°C)

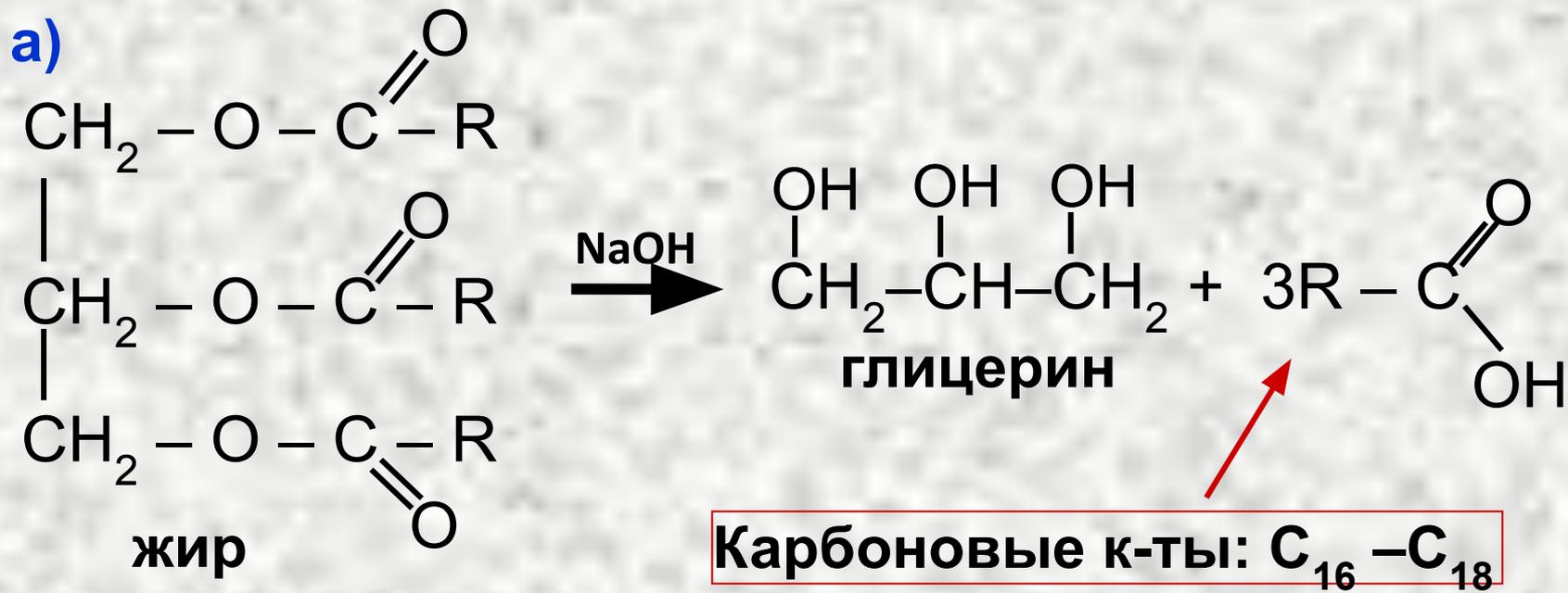
Этиленгликоль применяют для синтеза полимерных материалов (**волокно лавсан**), **взрывчатых веществ**.

ГЛИЦЕРИН

Вязкая бесцветная жидкость, хорошо смешивается с водой. **Получают глицерин:**

- а)** из жиров;
- б)** или из пропилена или ацетилена:

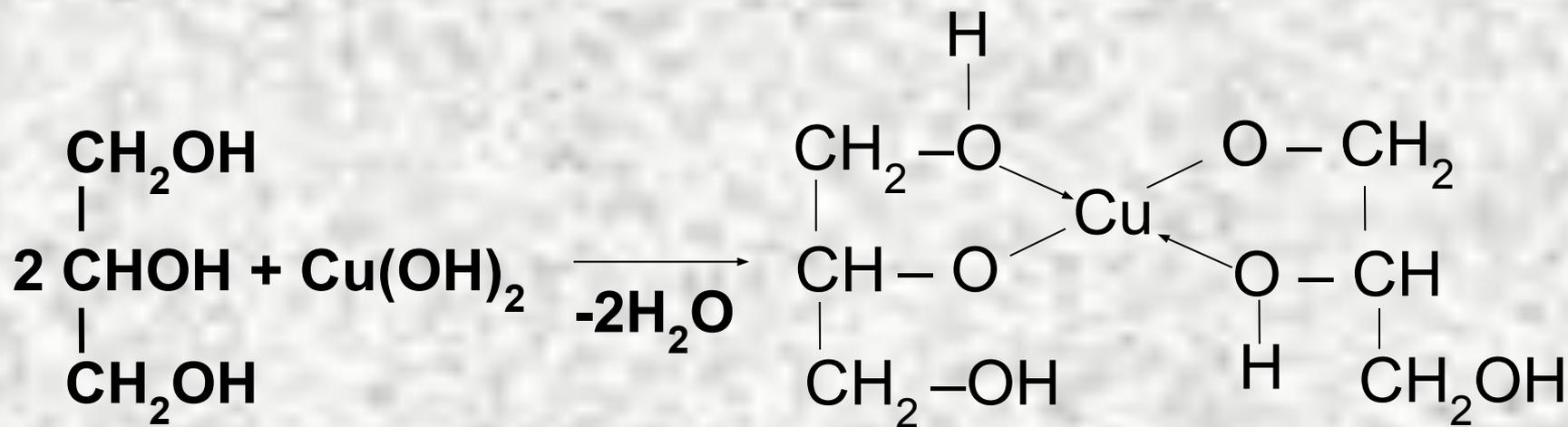
МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ. ПОЛУЧЕНИЕ



МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ. ГЛИЦЕРИН

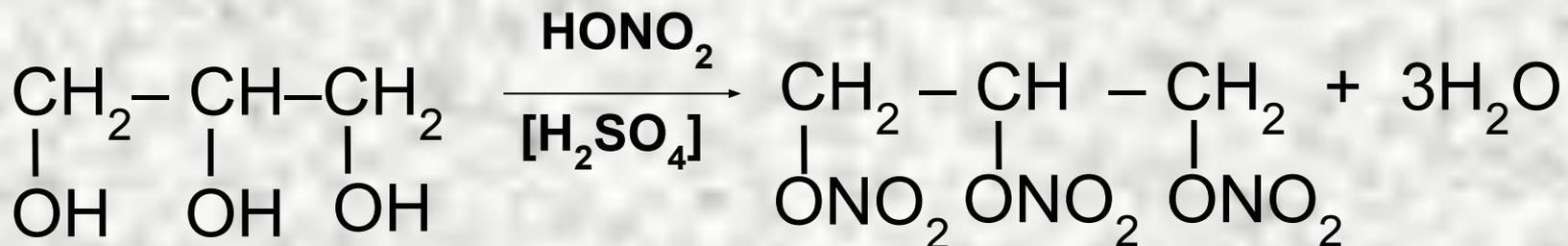
По химическим свойствам глицерин подобен этиленгликолю: образует глицераты, эфиры:

Образование глицератов



диглицерат меди

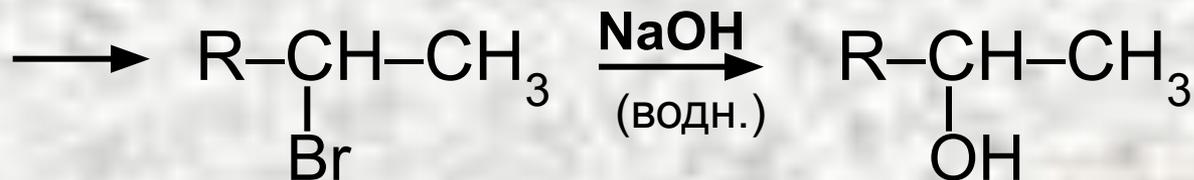
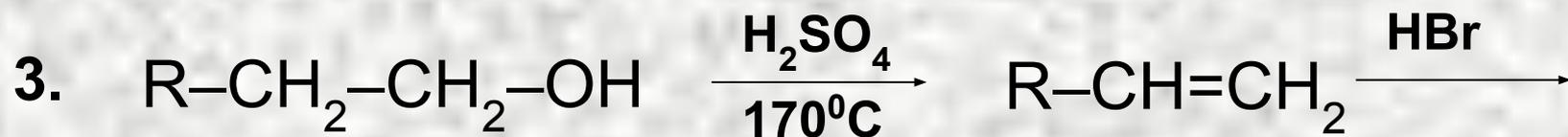
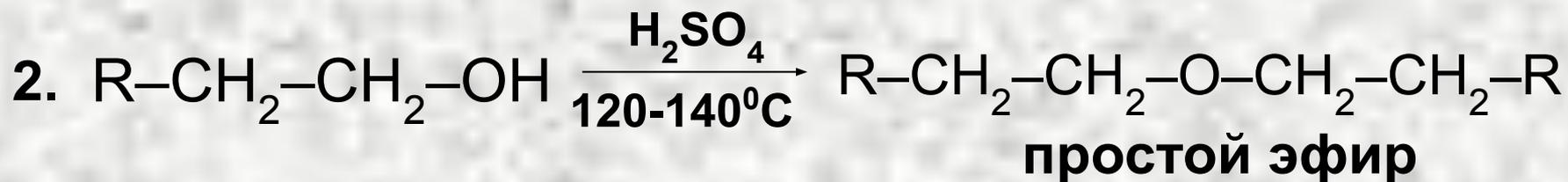
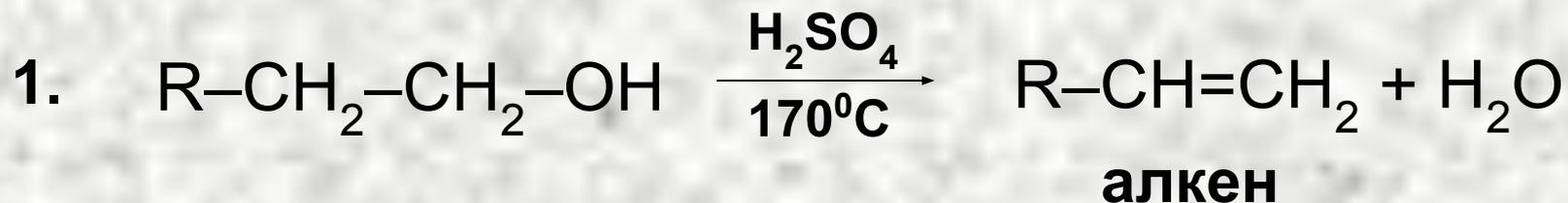
МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ. ГЛИЦЕРИН



тринитроглицерин (динамит)

Глицерин применяют в химической, пищевой, текстильной и др. промышленности; при получении **пластмасс, лаков**, в медицине, в качестве **антифриза** и др.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ



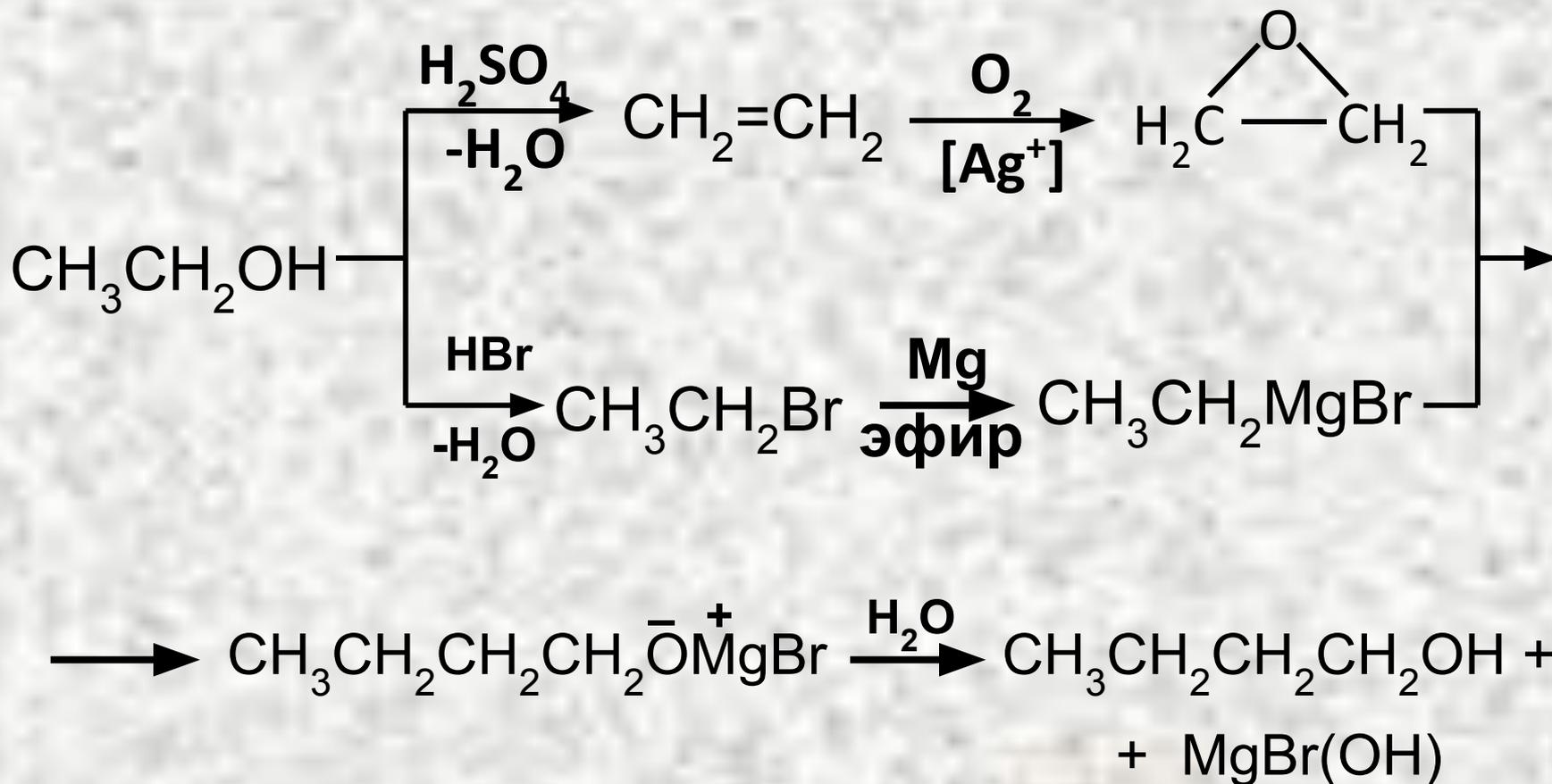
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

4. Преложить схему превращения



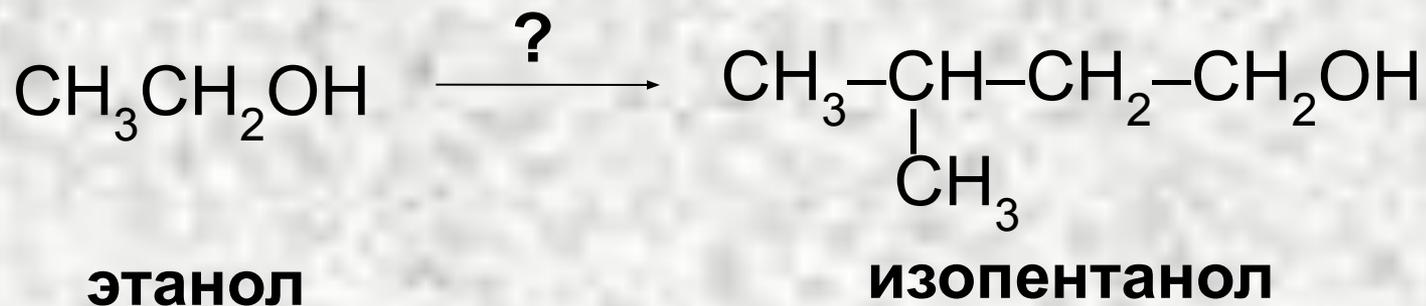
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

Решение задания 4



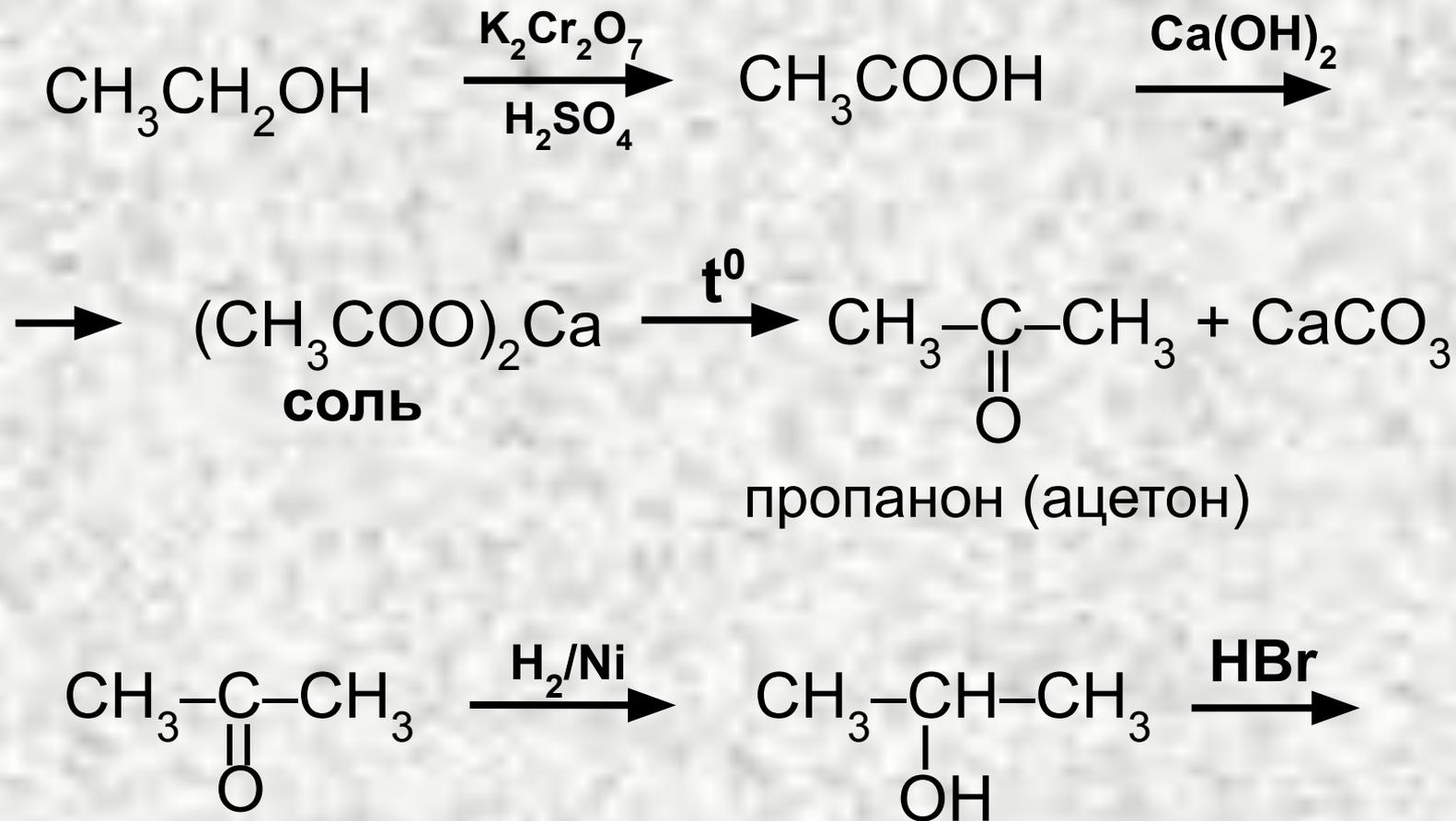
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

5. ПРЕДЛОЖИТЬ СХЕМУ СИНТЕЗА:

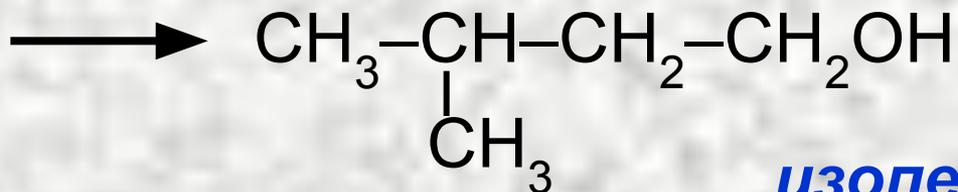
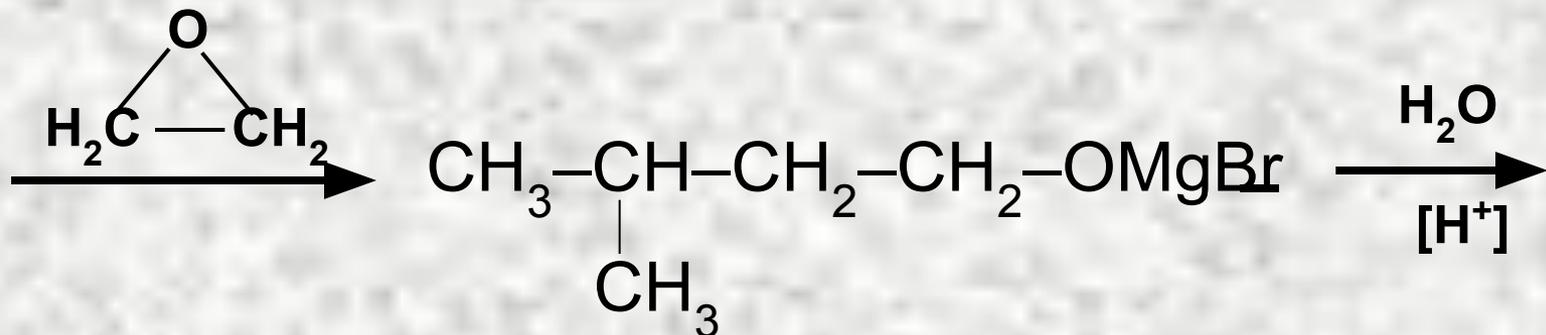
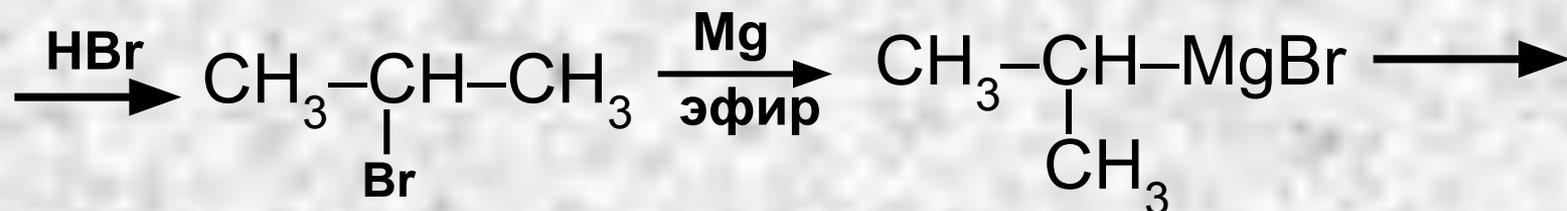


СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

Решение задания 5



СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ



изопентанол

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

6. ПРЕДЛОЖИТЬ СХЕМУ СИНТЕЗА:

