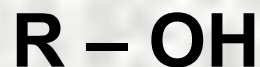


# **СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ**

## **СПИРТЫ**

***Спирты – соединения общей формулы***



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

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



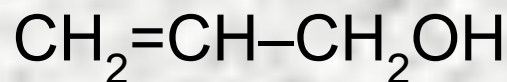
# СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

## КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

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

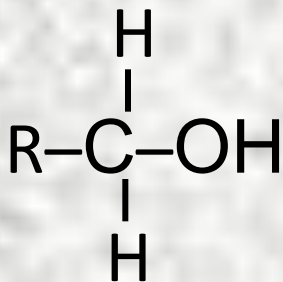


**этиловый спирт**

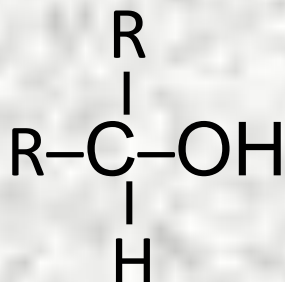


**пропен-2-ол**

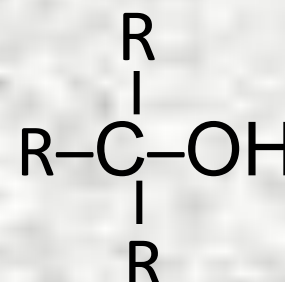
2. По характеру углерода, с которым соединена OH – группа: **первичные, вторичные и третичные спирты:**



**первичный**



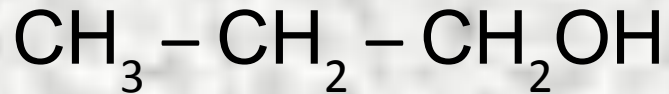
**вторичный**



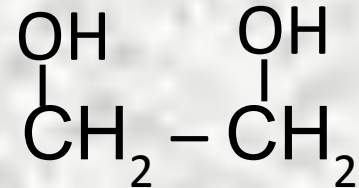
**третичный**

# КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

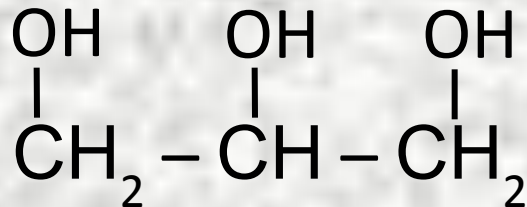
3. По числу гидроксильных групп в молекуле:  
**одноатомные, двухатомные, трехатомные, поли-**  
**атомные:**



**пропанол**



**этиленгликоль**

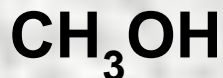


**глицерин**

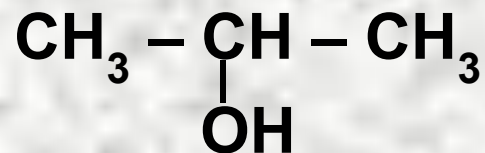
# СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

## НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

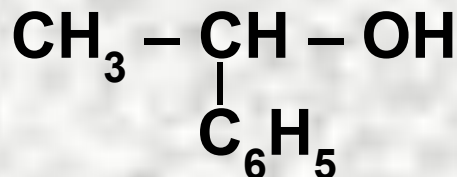
1. Рациональная номенклатура: спирты называют по радикалу, связанному с OH – группой:



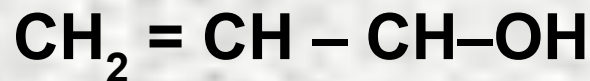
метиловый спирт



изопропиловый спирт



*a* - фенилэтиловый спирт

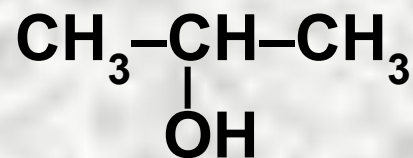
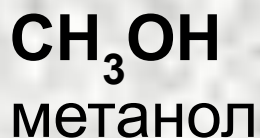


аллиловый спирт

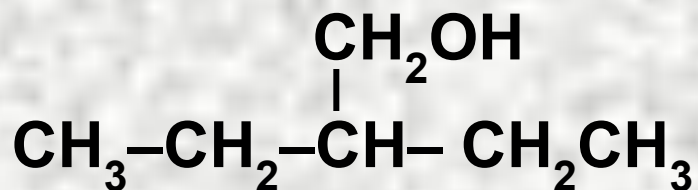
# СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

## НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ

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



пропанол-2

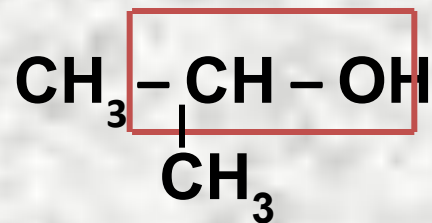
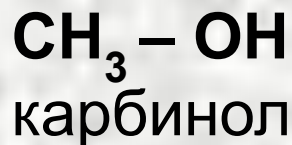


2-этилбутанол-1

# 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:**

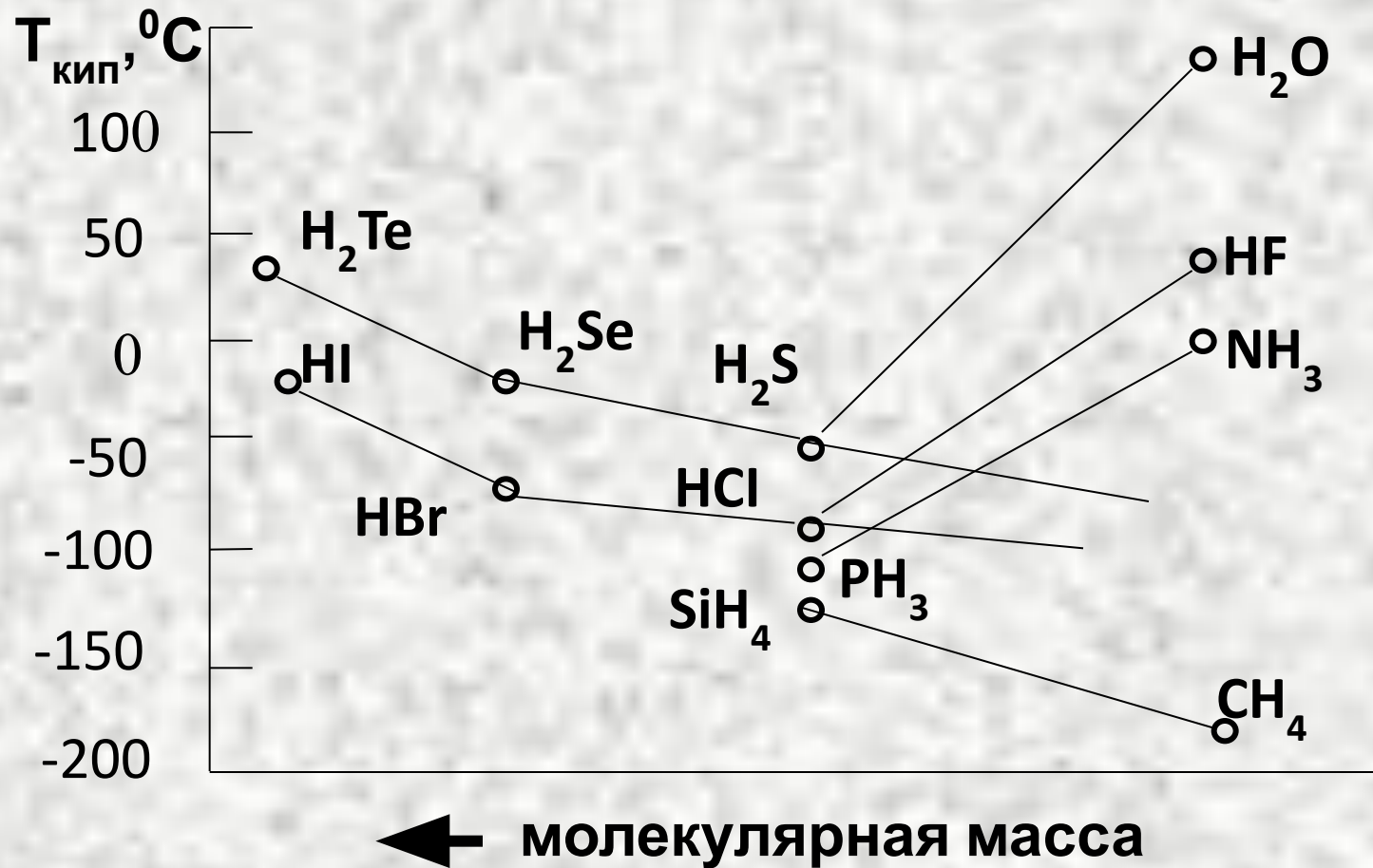
*«В группах периодической системы уменьшение молекулярной массы в ряду однотипных соединений сопровождается понижением температуры кипения».*

**Исключения из правила:**

Водородные соединения F, O, N, такие как HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> имеют аномальные температуры кипения:



# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ



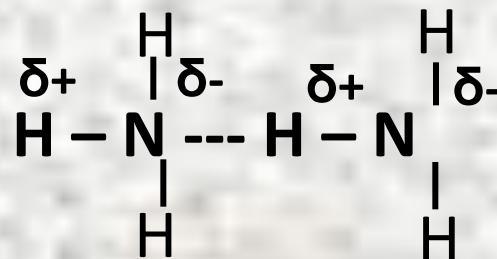
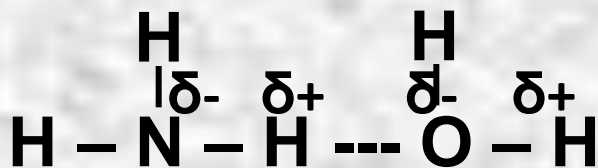
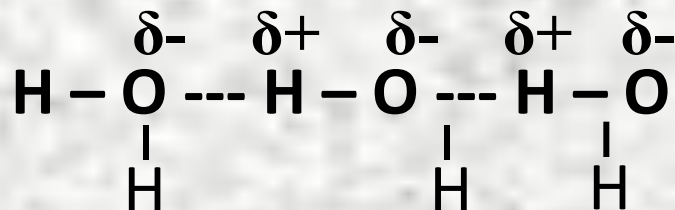
Для объяснения этих аномалий было предложено понятие водородная связь.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

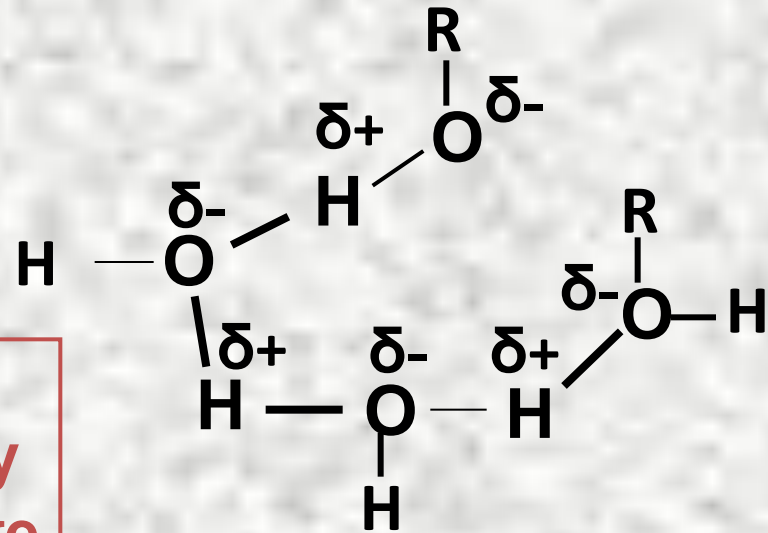
Атом водорода служит мостиком между двумя электроотрицательными атомами, причем с одним из них он связан ковалентной связью, а с другим – электростатическими силами притяжения.

Водородные связи обычно изображают пунктирными линиями:



# СПИРТЫ – АССОЦИИРОВАННЫЕ ЖИДКОСТИ !!

Условия образования водородной связи: для образования водородной связи необходимо, чтобы электроотрицательными атомами были F, O, N.



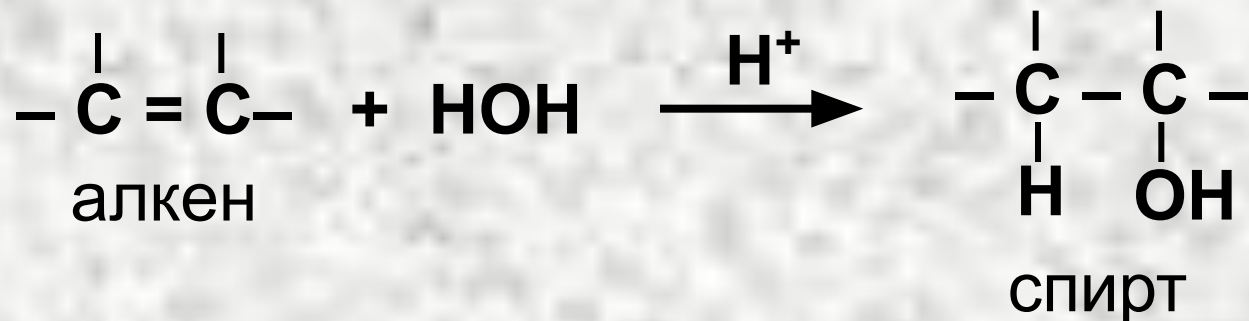
**Межмолек. вод. связи  
повышают температуру  
кипения спиртов, а также  
их растворимость в воде**

# СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

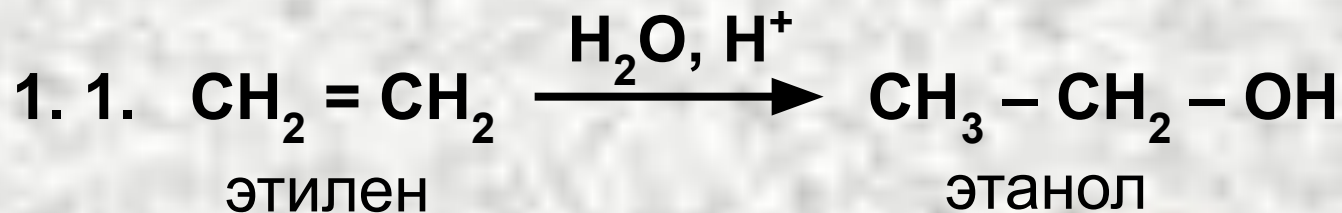
## ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

### 1. Гидратация алкенов (имеет пром. значение):

Общая схема:



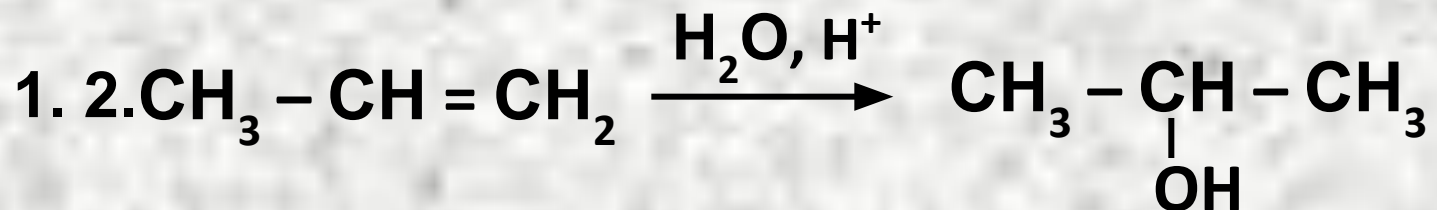
Примеры



# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

## 1. Гидратация алкенов

(по правилу Марковникова)

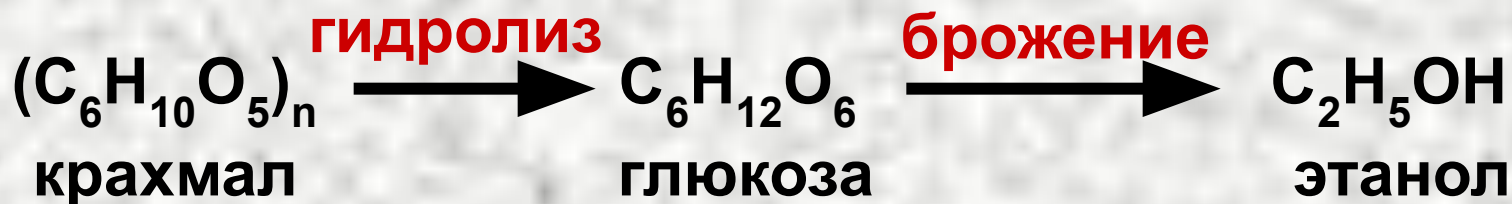


## 2\*. Ферментативный гидролиз углеводов:



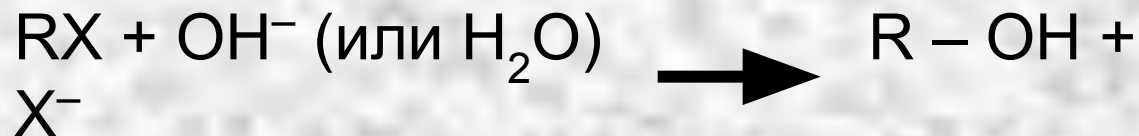
Источником глюкозы служит крахмал из зерен злаков, картофеля и др.

# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

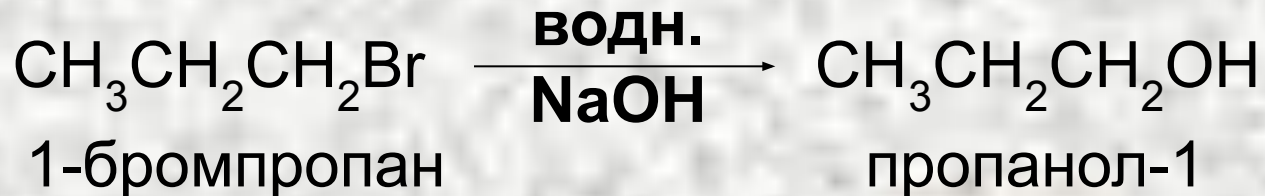


**способ имеет промышленное значение !**

**3\*. Гидролиз галогенпроизводных:**



Пример:



# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

*Условия реакции галогенпроизводных с NaOH:*

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

**способность к отщеплению растёт**



**первичный – вторичный – третичный**

**RX**

**RX**

**RX**

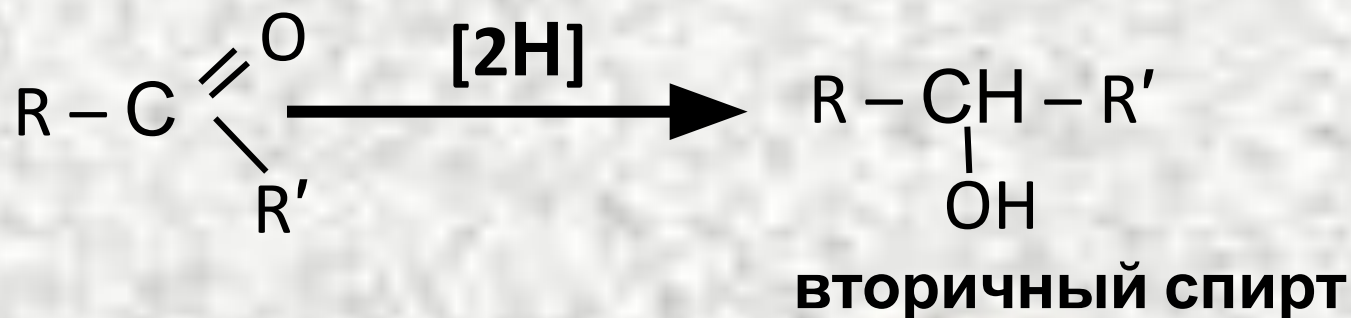
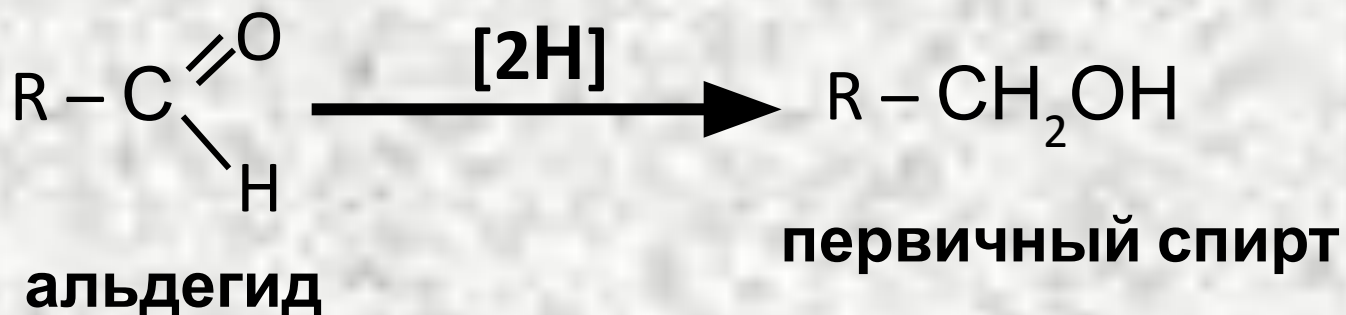


**способность к замещению растёт**

# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

## 4. Восстановление карбонильных соединений:

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, кетоны дают вторичные спирты.

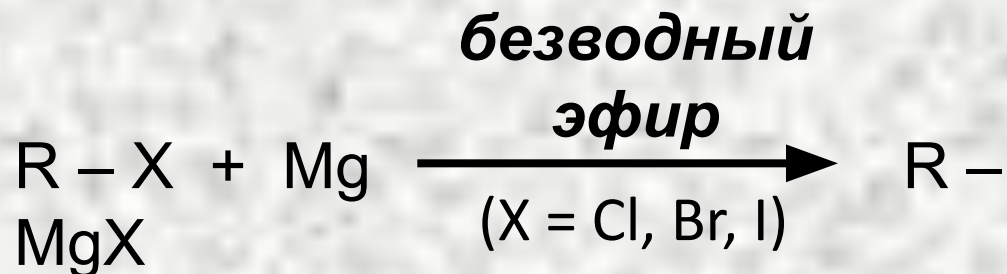




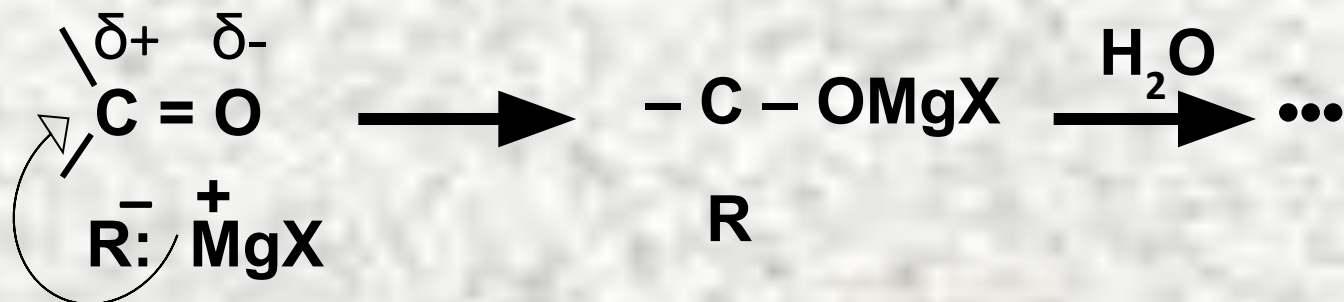
# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

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

Реактив Гриньяра RMgX получают по схеме:

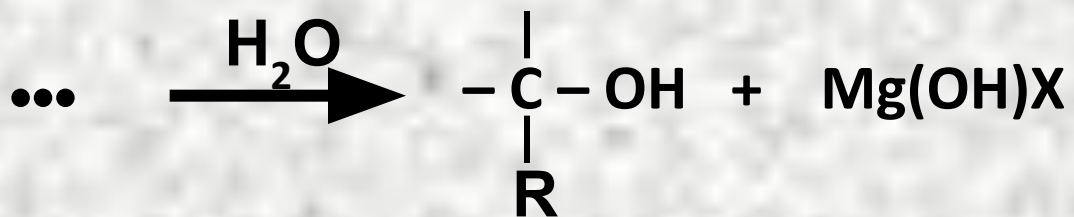


Спирты синтезируют из альдегидов, кетонов или сложных эфиров по схеме:

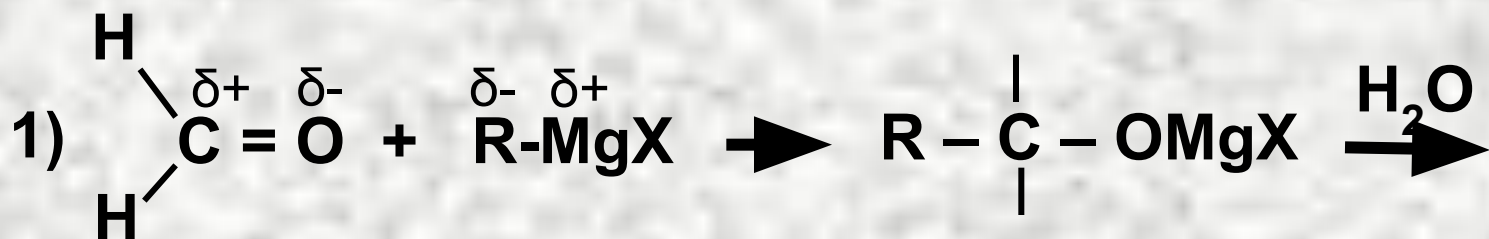


# ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

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



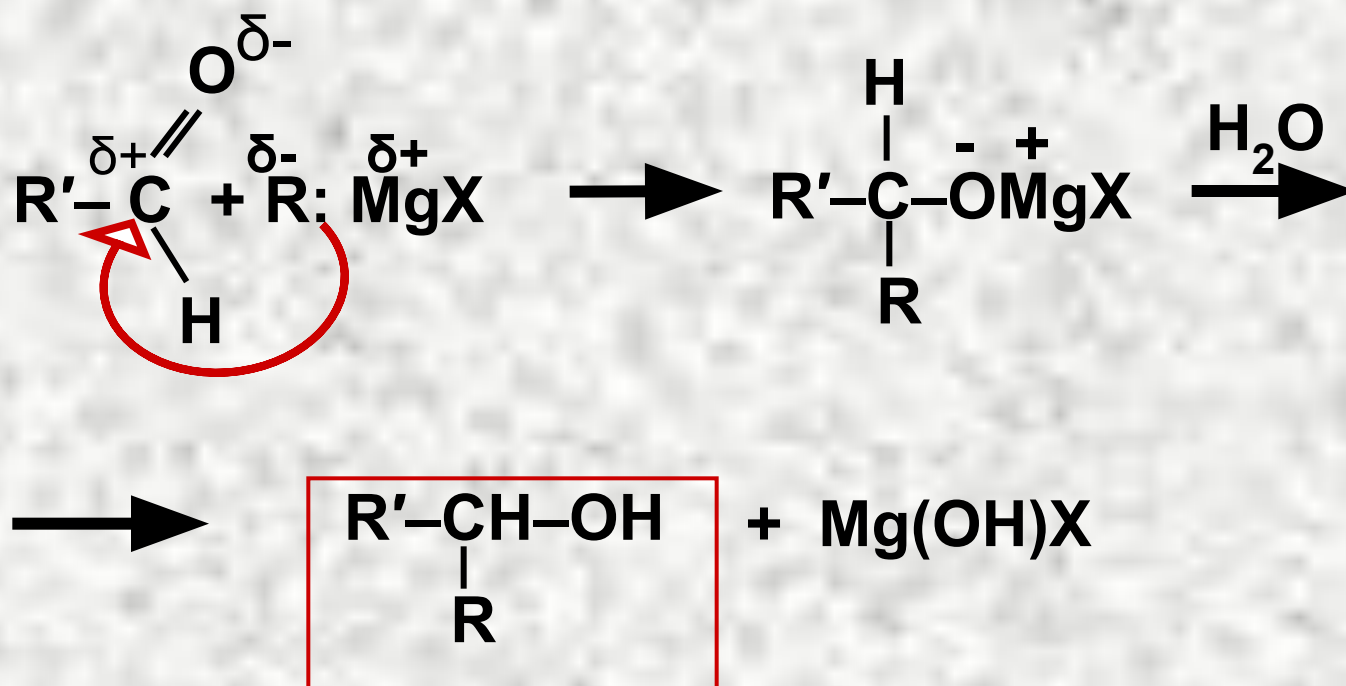
Альдегид или кетон + RMgX  $\longrightarrow$  Спирт



первичный  
спирт

# СИНТЕЗ СПИРТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКТИВОВ Гриньяра R – MgX

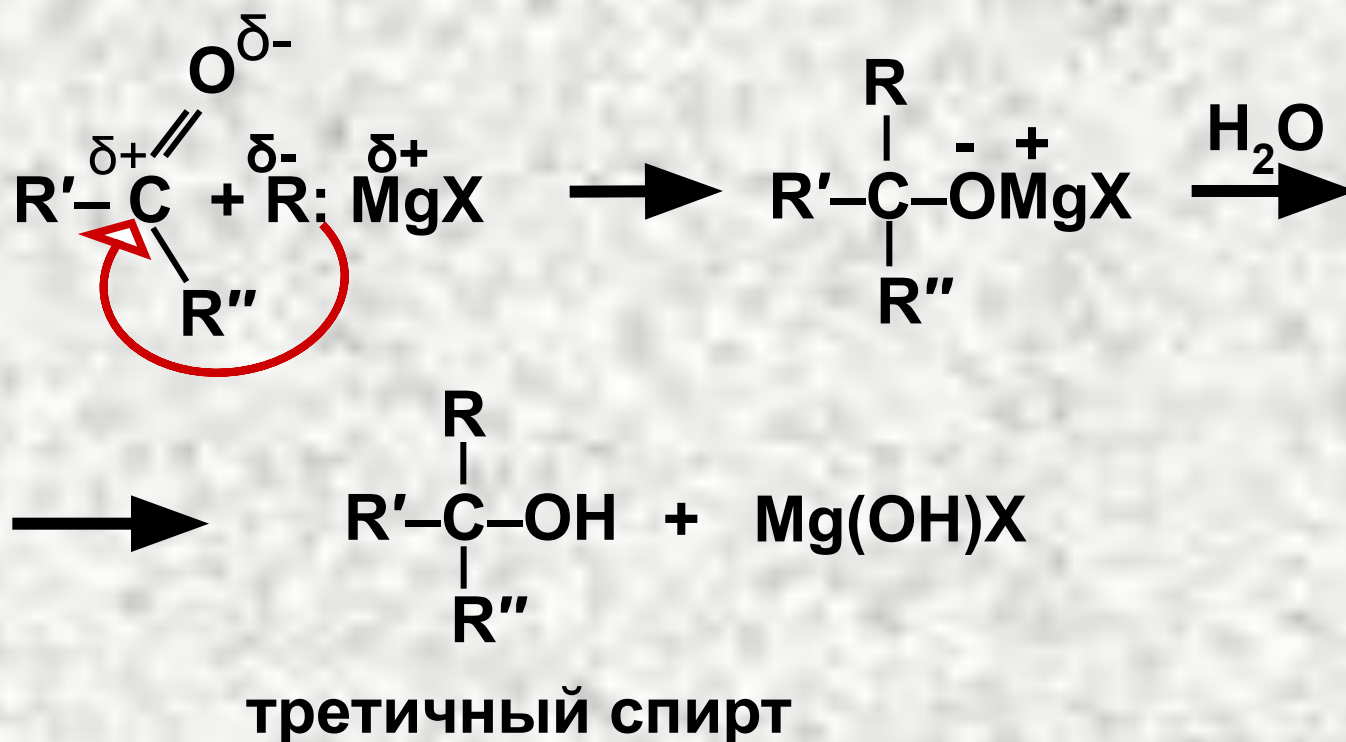
2) Из других альдегид образуются вторичные спирты:



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**.

# СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

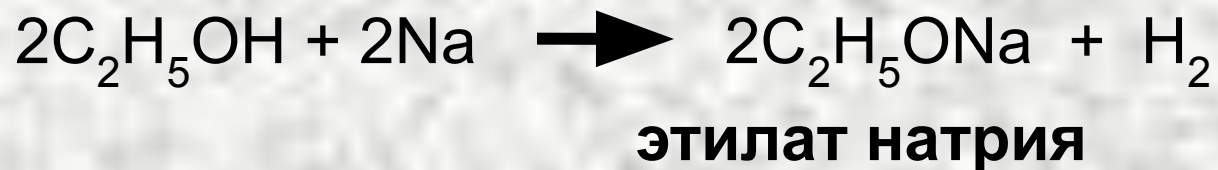
### 1. Кислотные свойства спиртов

Атом водорода  $\text{OH}$  – группы способен замещаться атомом металла:



$\text{M} = \text{Na, K, Mg, Al}$  и др.

Пример:



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

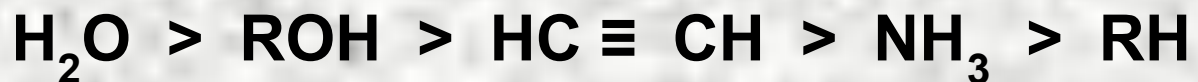
## АЛКОГОЛЯТЫ

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

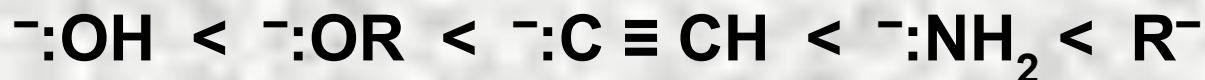




# ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КИСЛОТНОСТЬ СПИРТОВ



Относительная основность сопряж. оснований:



**Кислотные свойства спиртов убывают в следующем порядке. Почему?:**



# ОЦЕНКА КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ:



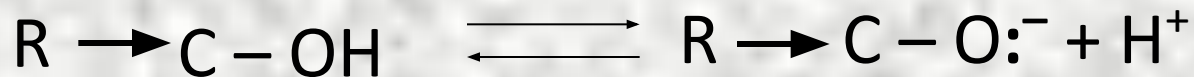
Кислотность кислоты **AH** зависит от того, насколько хорошо сопряженный ей анион **:A<sup>-</sup>** может распределить отрицательный заряд, т. е. от **его устойчивости**.

**Устойчивость иона** определяется присутствием электронодонорных или электроноакцепторных заместителей.

# ОЦЕНКА КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ СПИРТОВ

## Влияние заместителей

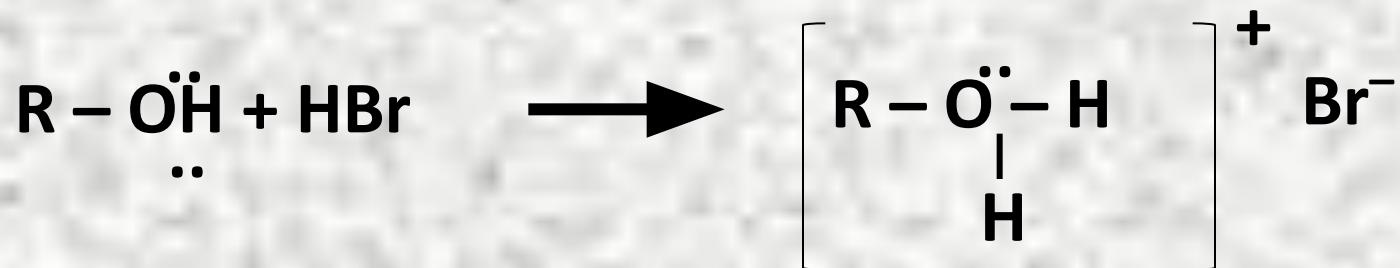
Алкильная группа R – электронодонорная группа, она будет увеличивать отрицательный заряд на атоме кислорода, следовательно делать алкоголят-анион менее устойчивым:



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

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Спирты, как вода, проявляют и основные свойства:



бромид алкилоксония



бромид оксония

$\text{H}_3\text{O}^+$  – 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'**:

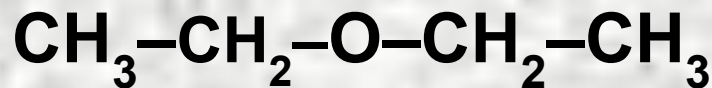


Реакция протекает по S<sub>N</sub>1 или S<sub>N</sub>2 – механизму. Нуклеофил **RO**:<sup>-</sup> вытесняет галогенид ион **:Br**<sup>-</sup>.

# 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:**



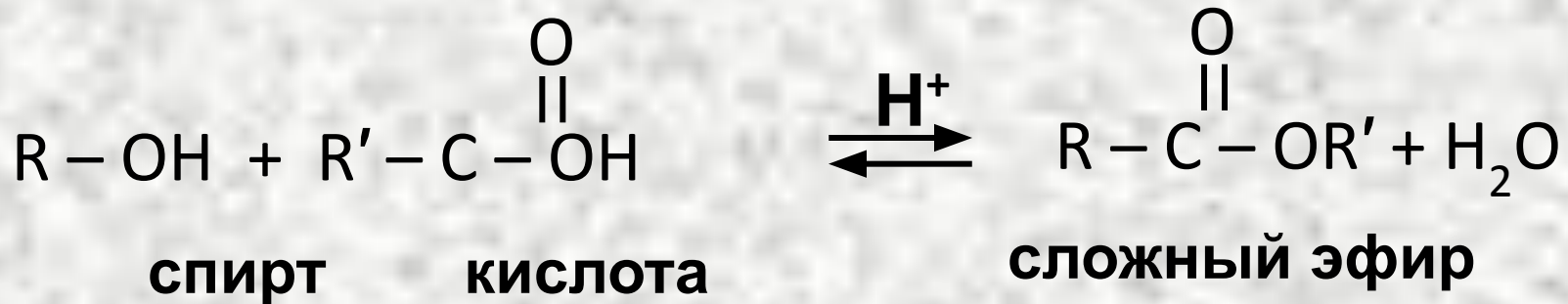
**применяется в медицине, как растворитель органических веществ.**

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## 3. Образование сложных эфиров

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

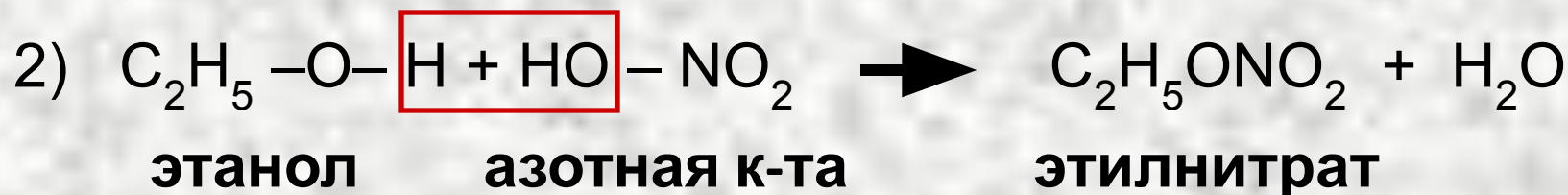
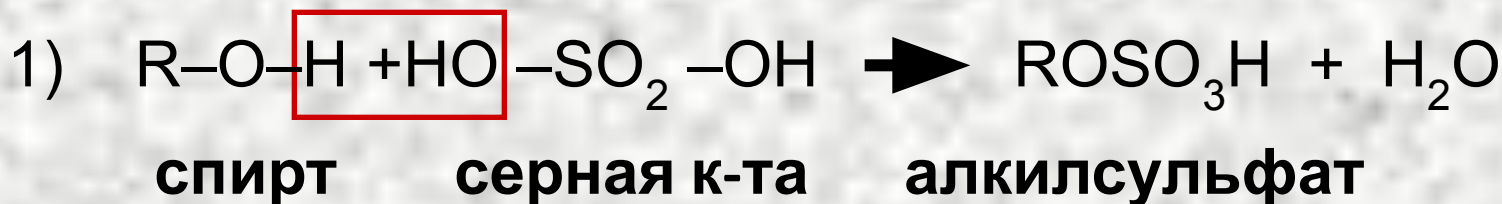
Схема:



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## 3. Образование сложных эфиров

Примеры:

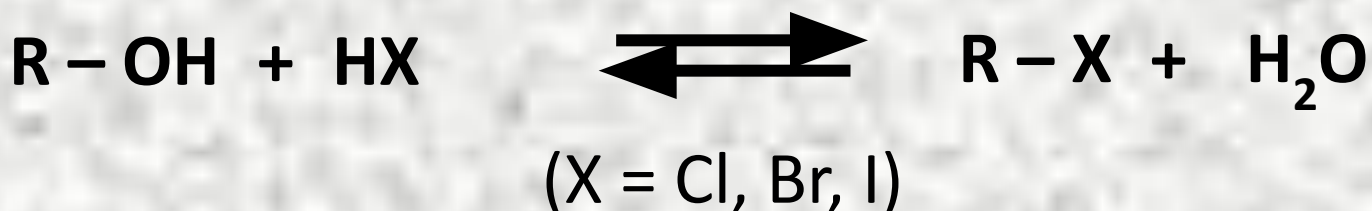




# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## Реакции с разрывом связи С – О:

### 4. Замещение ОН – группы галогеном:



Замещение ОН – группы на галоген может происходить не только под действием галогеноводородов HX, но и таких реагентов как галогениды фосфора (PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, PBr<sub>5</sub>) и тионилхлорид (SOCl<sub>2</sub>).

# 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 > CH<sub>3</sub>OH**

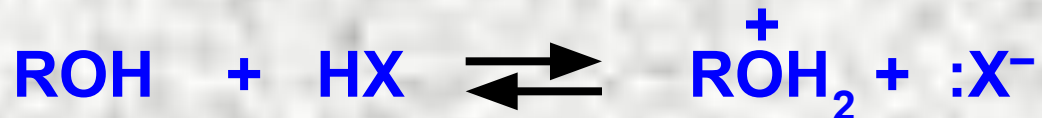
---

эти данные легко объясняются, если предположить, что замещение OH – группы на галоген происходит по S<sub>N</sub> – механизму:

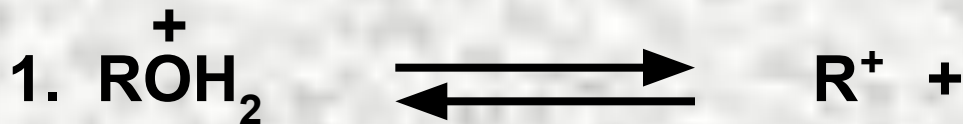
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

1. По S<sub>N</sub>1 – механизму: для всех спиртов исключая метанол и первичные спирты.

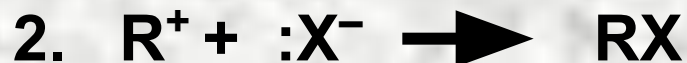
Реакции предшествует предварительная стадия – стадия **протонирования спирта**



1. Диссоциация протонированного спирта:



2. Нейтрализация карбокатиона галогенид - ионом:

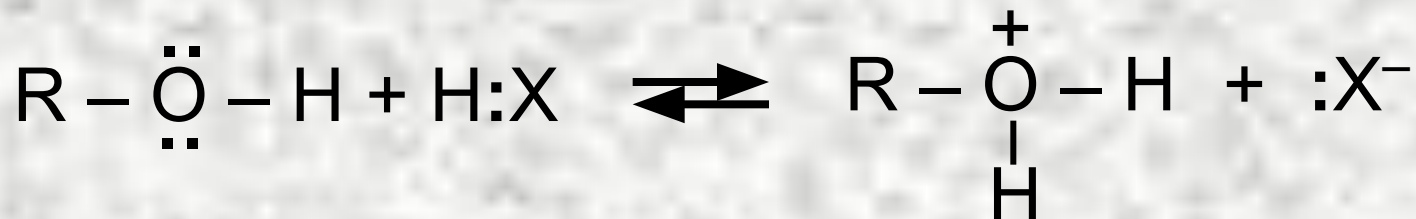


# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

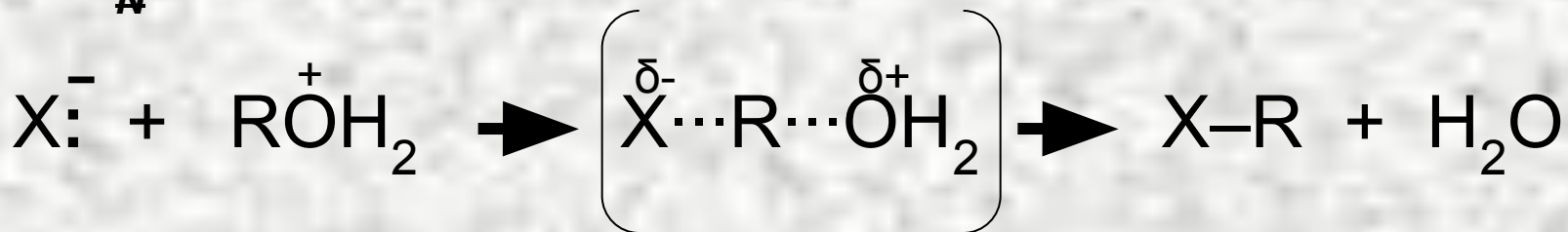
## механизм реакций замещения

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

*Предварительная стадия:*



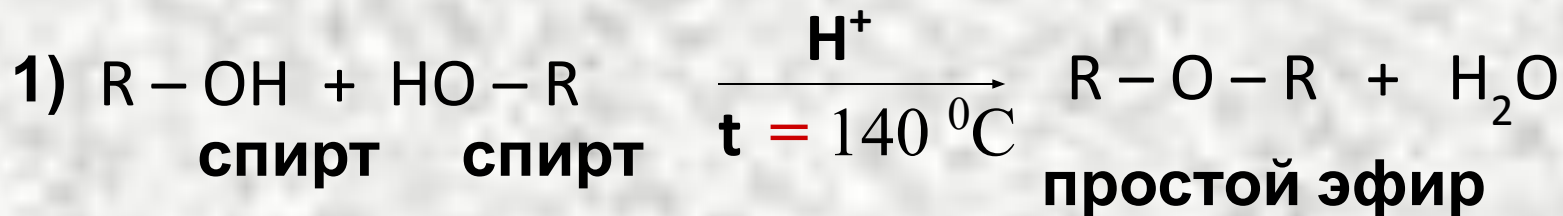
### $S_N2$ – замещение



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## 5. Дегидратация спиртов:

При действии на спирты водоотнимающих средств ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) происходит **межмолекулярное** или **внутримолекулярное** отщепление воды:

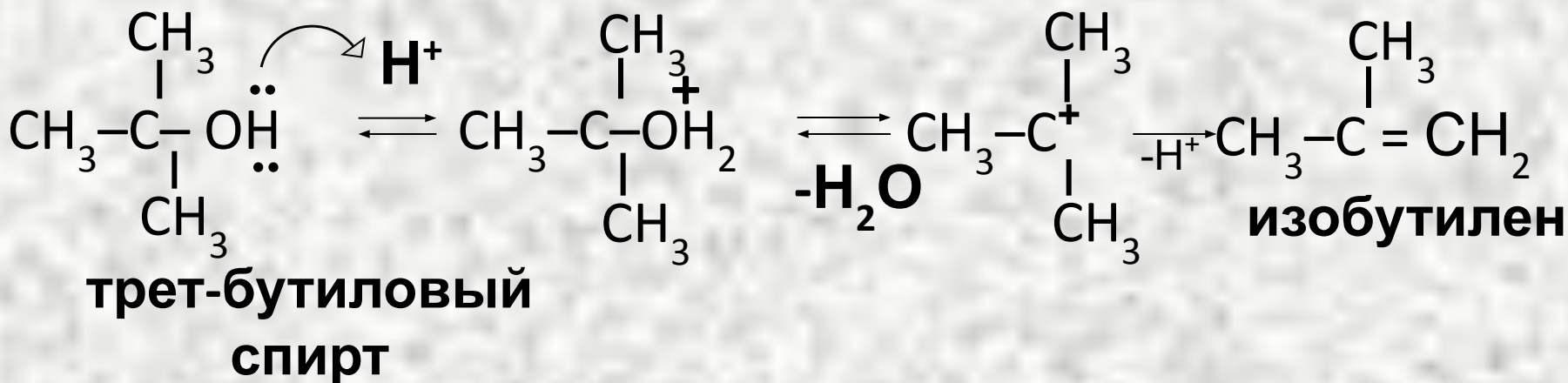


# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Реакционная способность и механизм дегидратации:

**третичный > вторичный > первичный**

Механизм дегидратации:



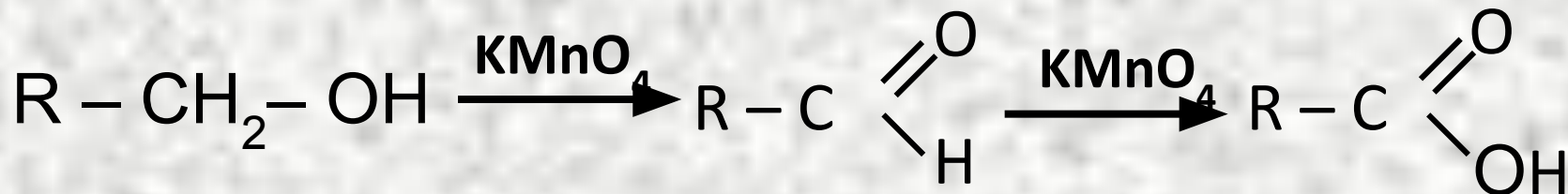
Внутримолекулярная дегидратация проходит на тех же катализаторах, что и межмолекулярная, но при более высокой температуре. **Отщепление H<sub>2</sub>O идет по правилу Зайцева!**

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## 6. Окисление спиртов:

Спирты легко окисляются при действии обычных лабораторных окислителей:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
при этом:

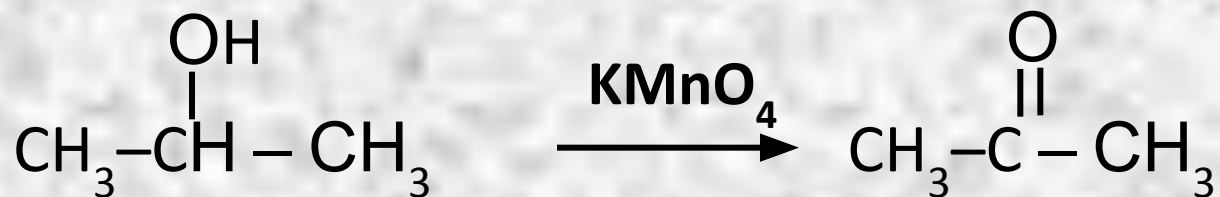
1. первичные спирты  $\xrightarrow{[\text{O}]}$  альдегиды  $\xrightarrow{[\text{O}]}$  кислоты



# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## 6. Окисление спиртов:

2. Вторичные спирты образуют кетоны



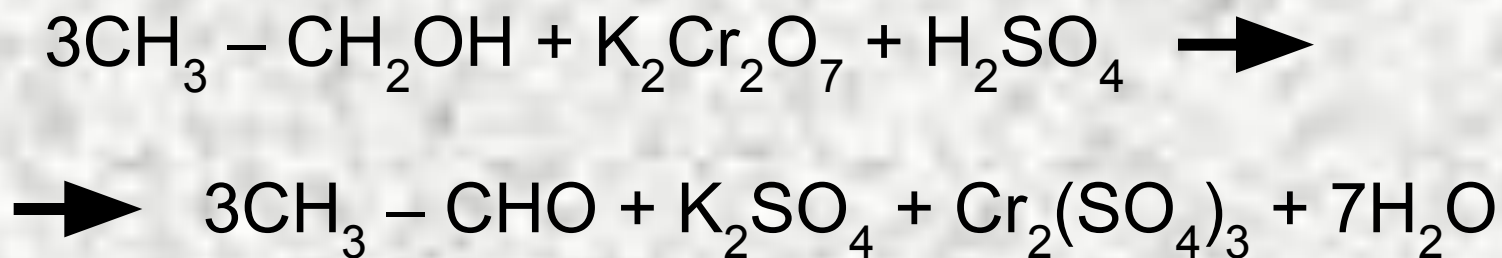
3. Третичные спирты устойчивы к окислению, но в жестких условиях происходит разрыв углерод-углеродной связи с образованием кетонов и кислот, содержащих меньшее число атомов углерода, чем исходный спирт.



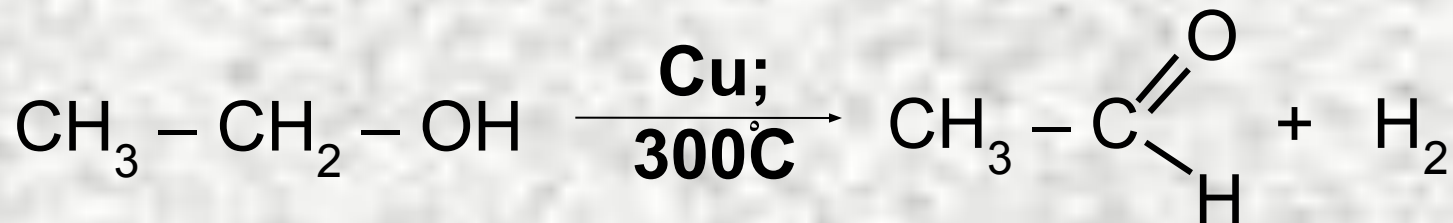
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

## 6. Окисление спиртов:

Пример:

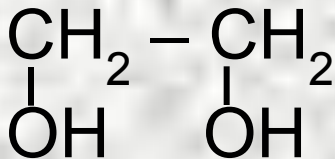


## 4. Дегидрирование спиртов:

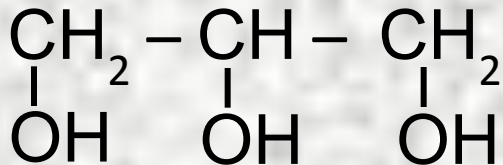


# СПИРТЫ. ЭФИРЫ. СИНТЕЗЫ

## МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ



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

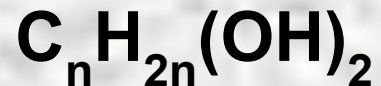


**Глицерин**  
(пропантриол – 1, 2, 3)  
(Т. кип. 290 °С)

# 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

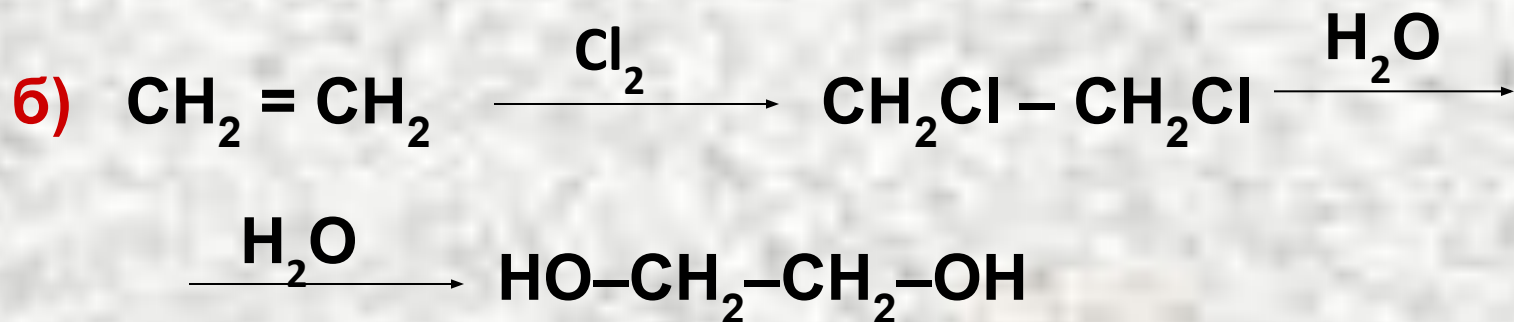
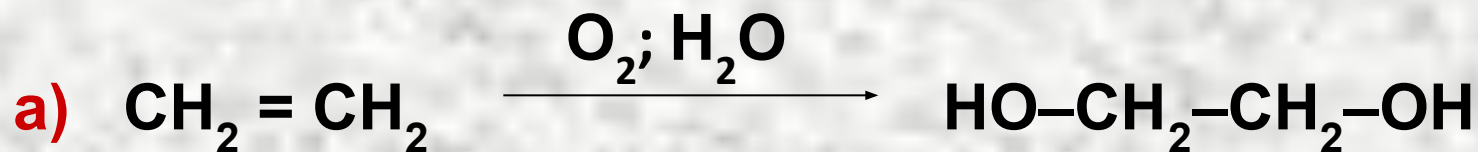


# МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

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

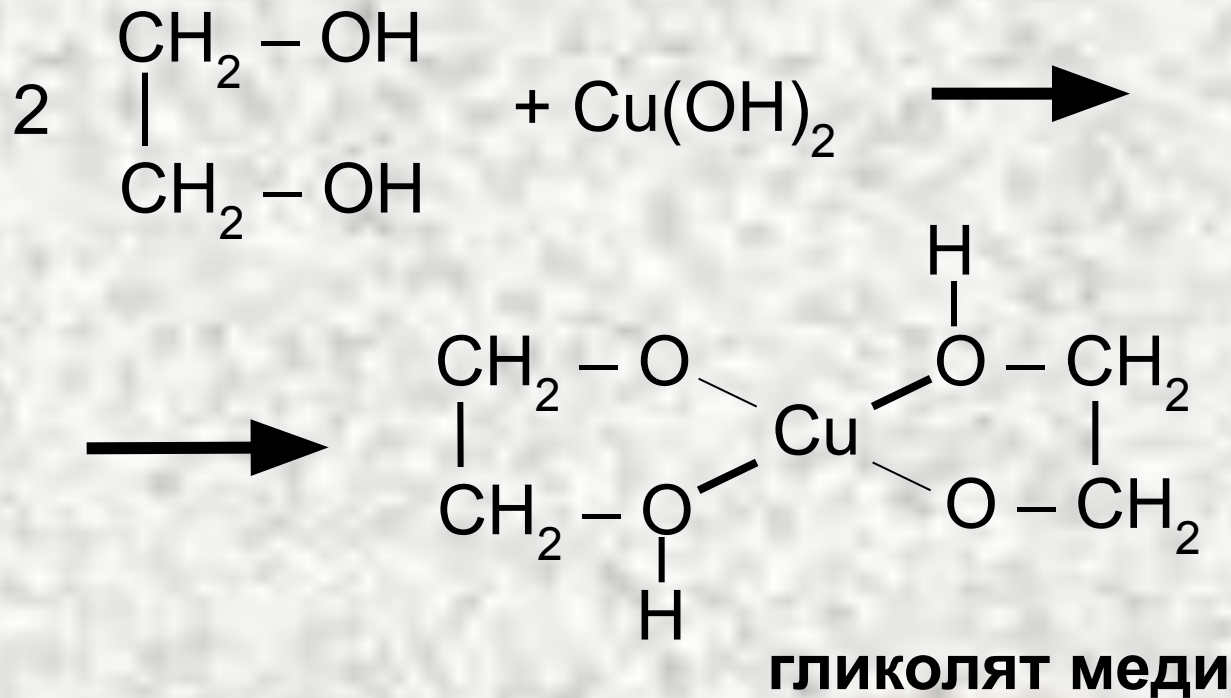
Гликоли получают способами, аналогичными получению одноатомных спиртов.

**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.  $-34^{\circ}\text{C}$ ); 60%-й ( $-49^{\circ}\text{C}$ )

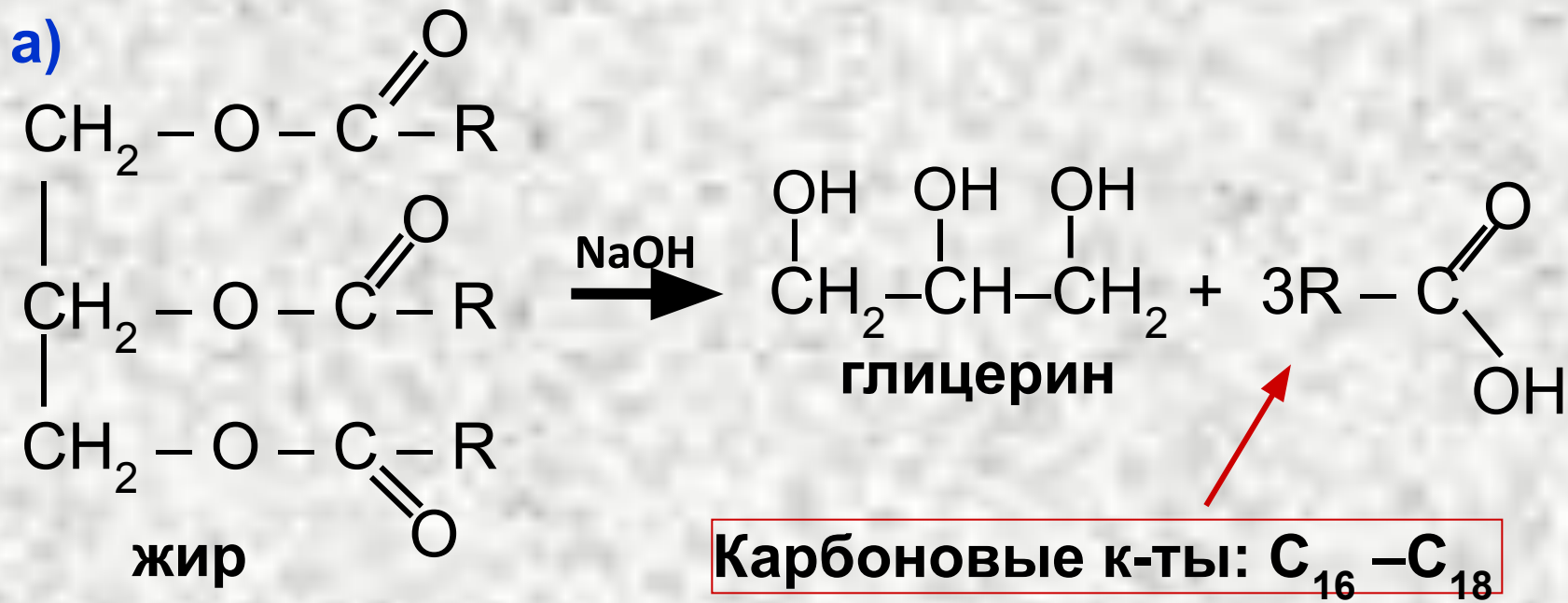
Этиленгликоль применяют для синтеза полимерных материалов (**волокно лавсан**), **взрывчатых веществ**.

## ГЛИЦЕРИН

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

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

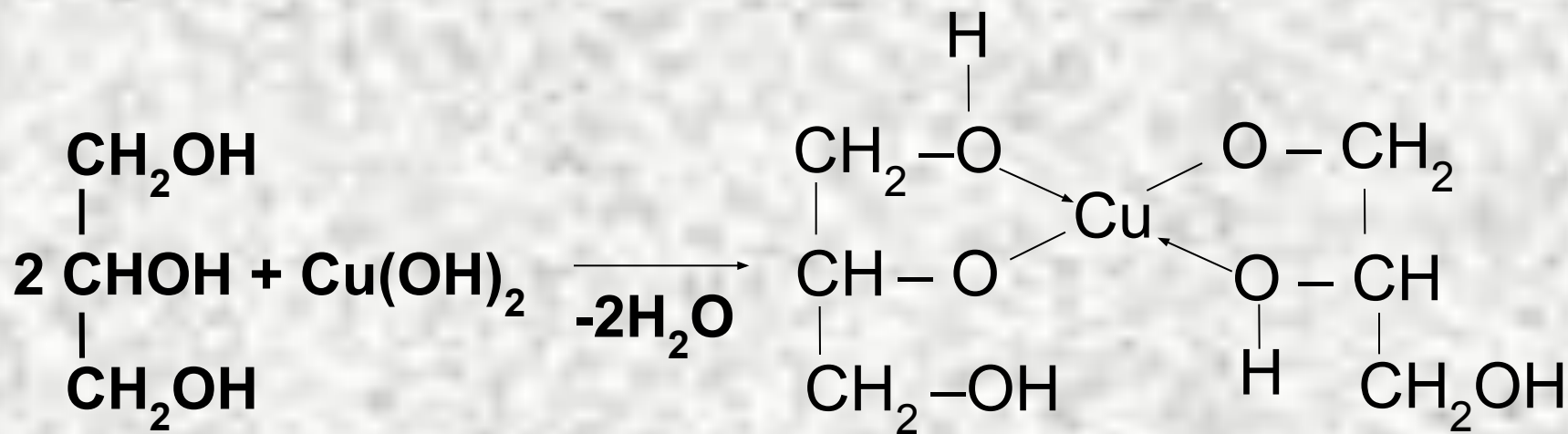
# МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ. ПОЛУЧЕНИЕ



# МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ. ГЛИЦЕРИН

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

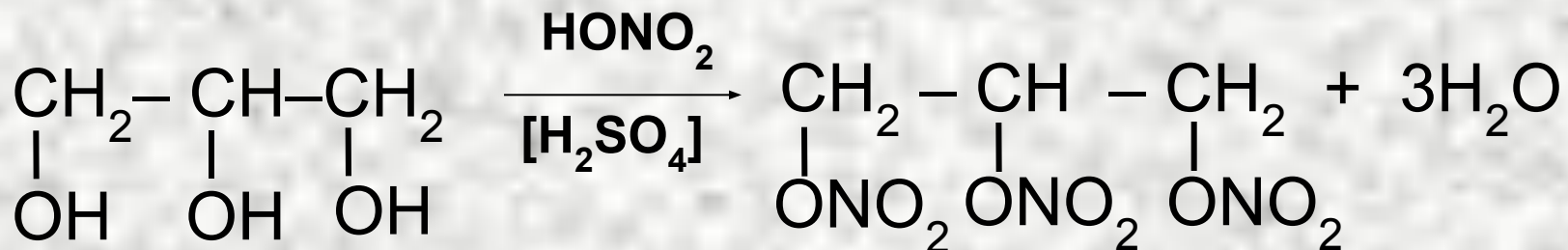
## Образование глицератов



диглицерат меди



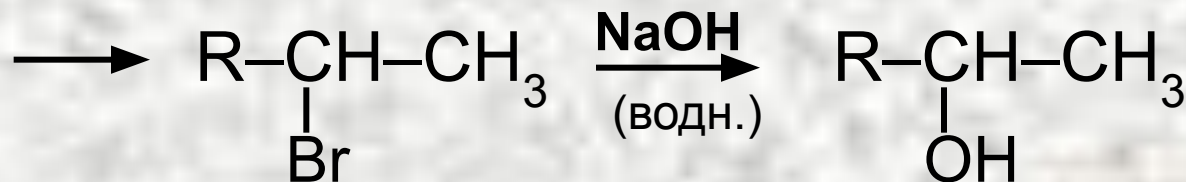
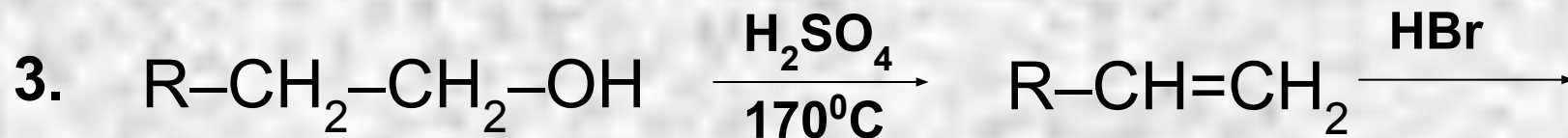
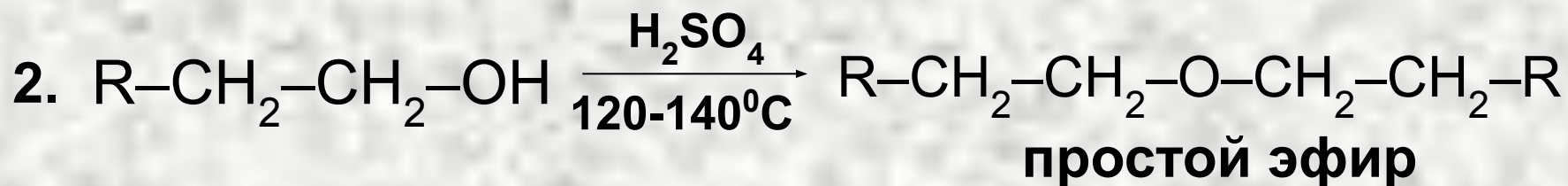
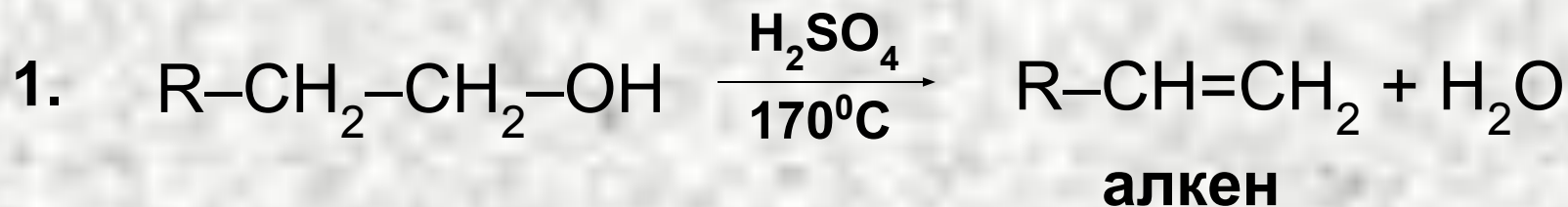
# МНОГОТОМНЫЕ СПИРТЫ. ГЛИЦЕРИН



**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



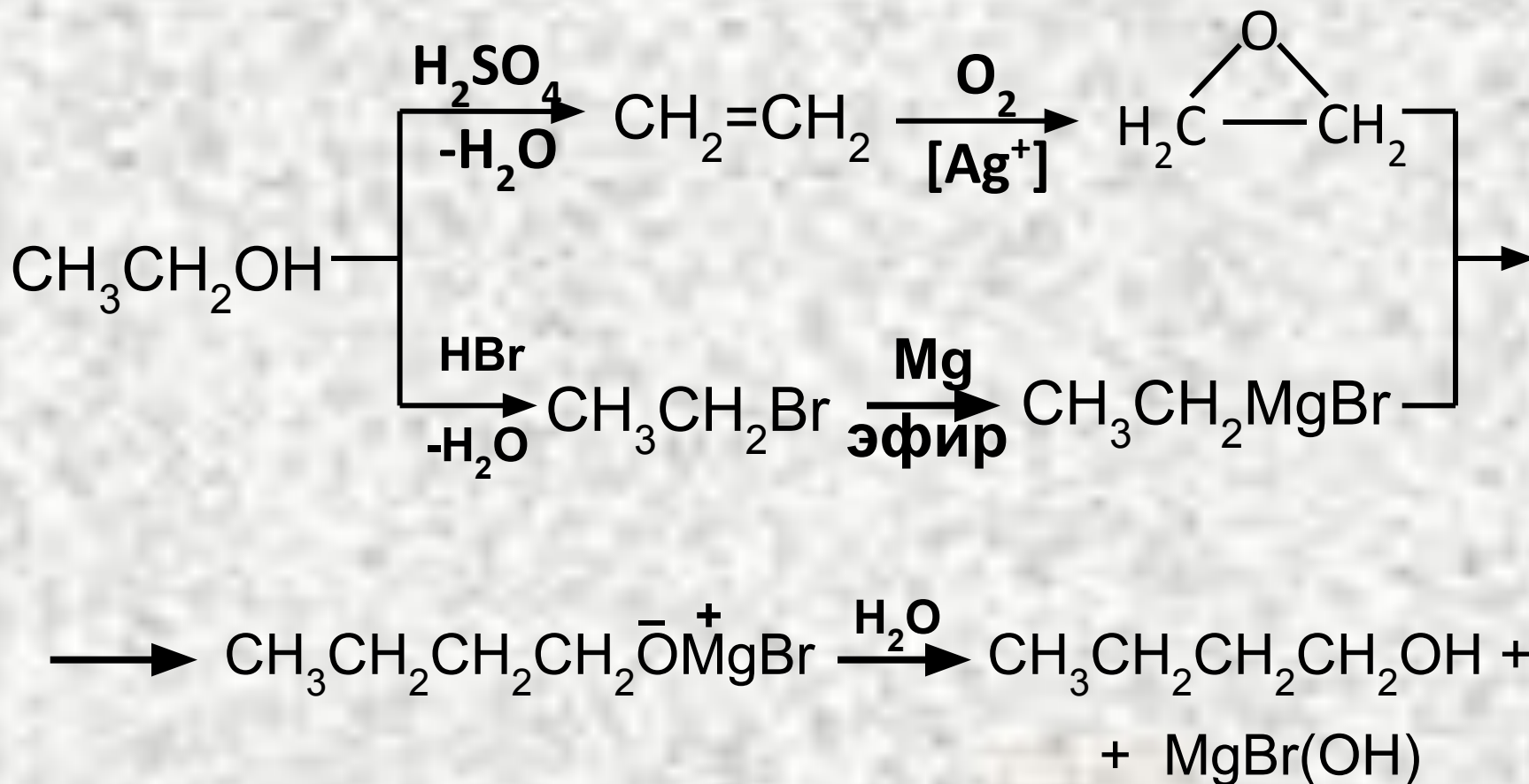
# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

4. Преложить схему превращения



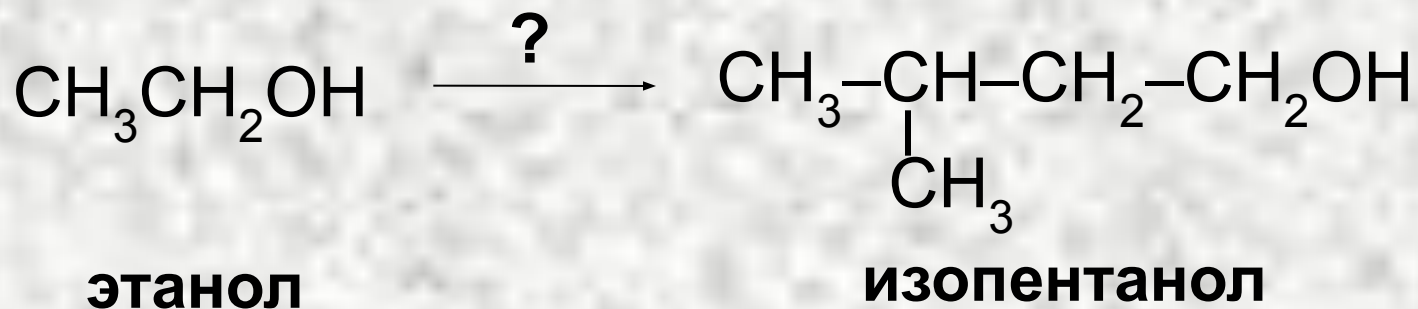
# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

## Решение задания 4



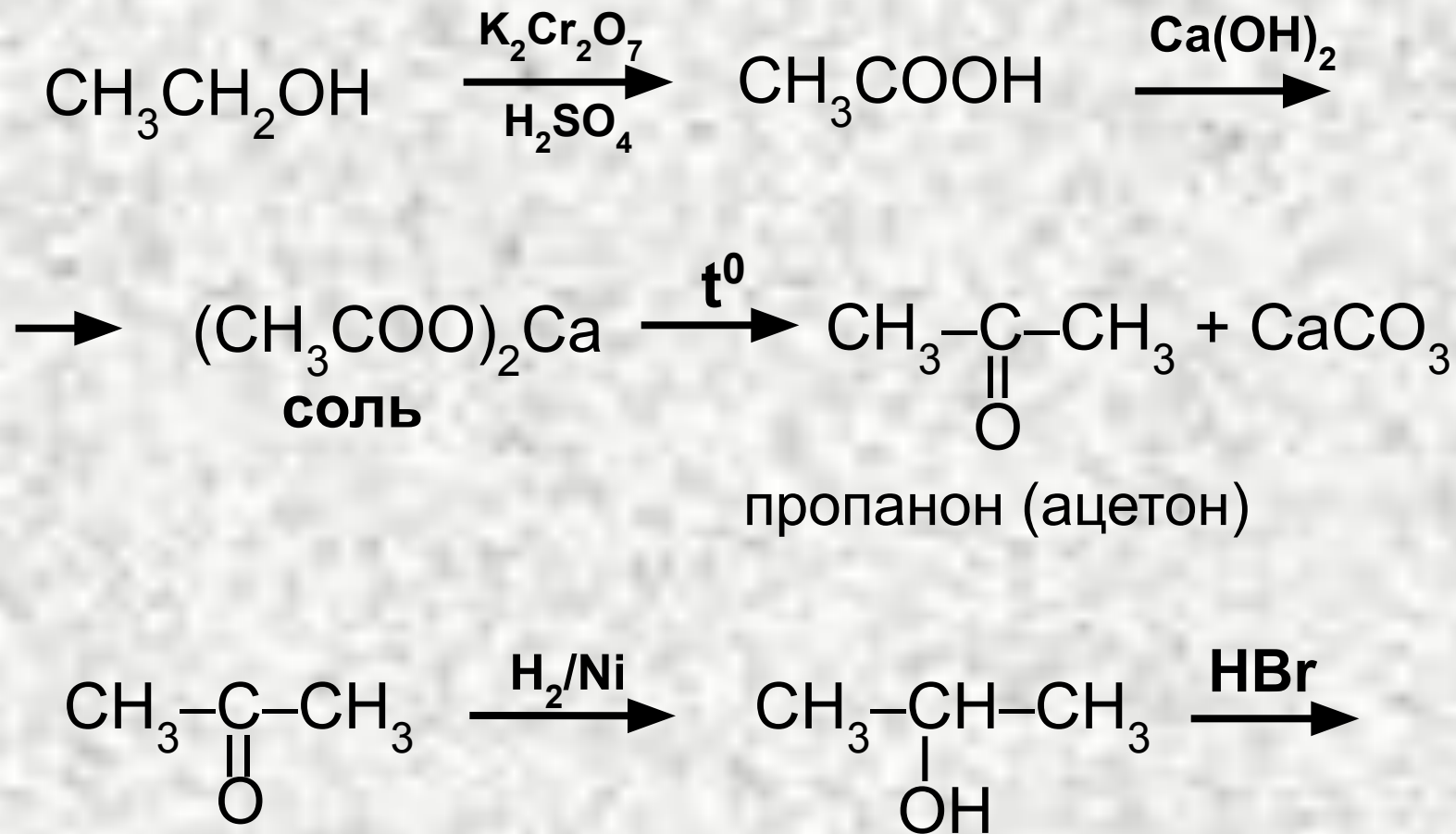
# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

**5. ПРЕДЛОЖИТЬ СХЕМУ СИНТЕЗА:**

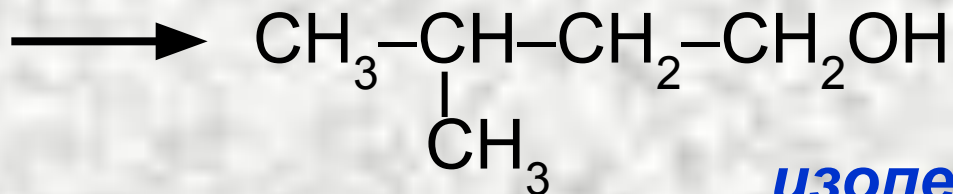
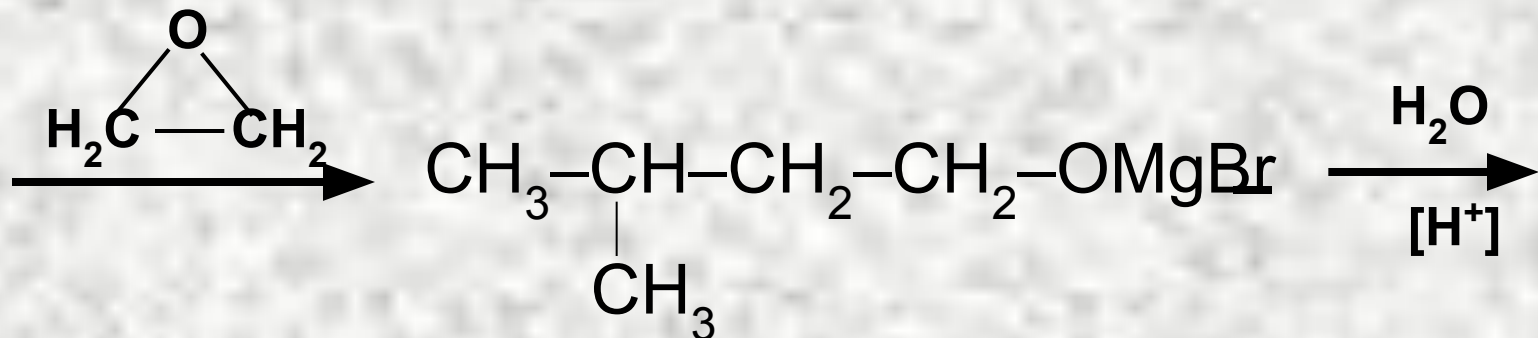
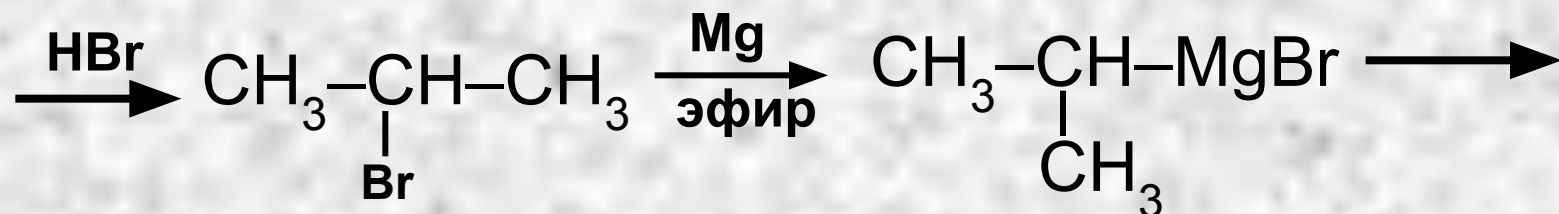


# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

## Решение задания 5



# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ



*изопентанол*

# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ

**6. ПРЕДЛОЖИТЬ СХЕМУ СИНТЕЗА:**

