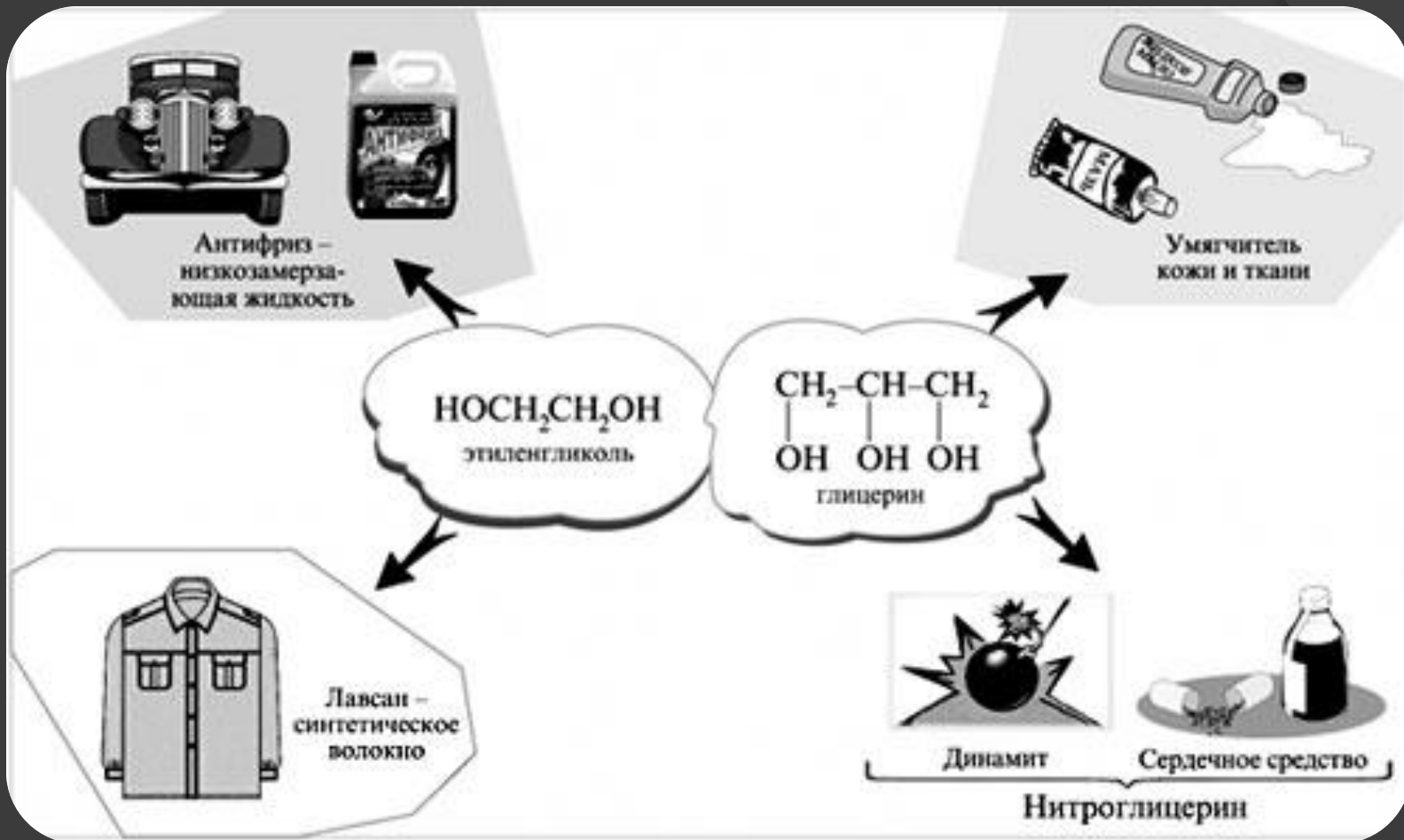


TEMA :





- СПИРТЫ (алкоголи) – класс органических соединений, содержащих одну или несколько группировок С–ОН, при этом гидроксильная группа ОН связана с алифатическим атомом углерода (соединения, у которых атом углерода в группировке С–ОН входит в состав ароматического ядра, называются фенолами)

Классификация спиртов разнообразна и зависит от того, какой признак строения взят за основу.

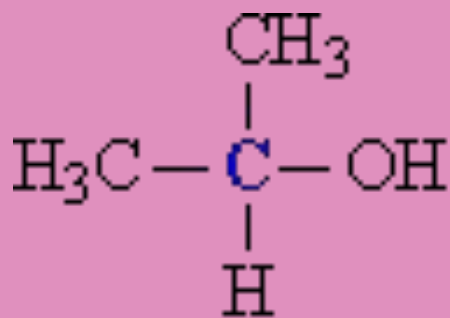
- 1. В зависимости от количества гидроксильных групп в молекуле спирты делят на:
 - а) одноатомные (содержат одну гидроксильную OH-группу), например, метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
 - б) многоатомные (две и более гидроксильных групп), например, этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, глицерин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.

- Соединения, в которых у одного атома углерода есть две гидроксильных группы, в большинстве случаев нестабильны и легко превращаются в альдегиды, отщепляя при этом воду: $\text{RCH}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{RCH}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

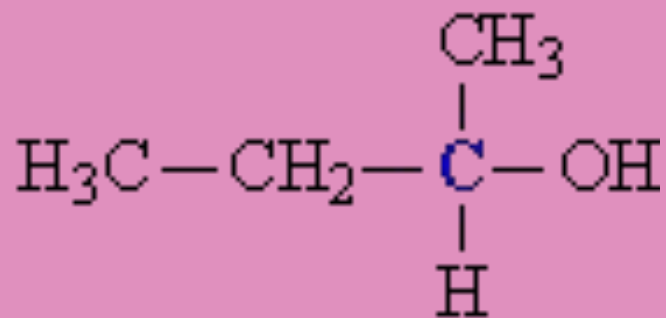
- Спирты, содержащие три группы OH у одного атома углерода, не существуют.



- 2. По типу атома углерода, с которым связана группа OH, спирты делят на:
 - а) первичные, у которых OH-группа связана с первичным атомом углерода. Первичным называют атом углерода (выделен красным цветом), связанный всего с одним углеродным атомом. Примеры первичных спиртов – этанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, пропанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.
 - б) вторичные, у которых OH-группа связана с вторичным атомом углерода. Вторичный атом углерода (выделен синим цветом) связан одновременно с двумя атомами углерода, например, вторичный пропанол, вторичный бутанол (рис. 1).



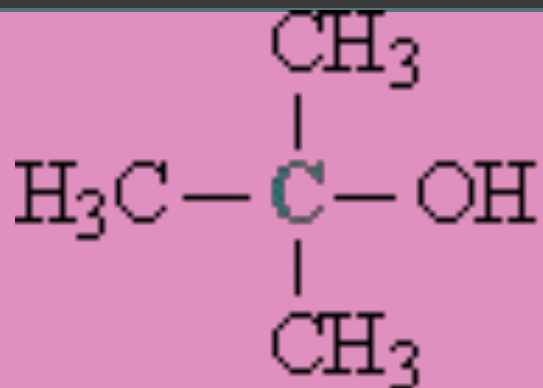
вторичный
пропанол



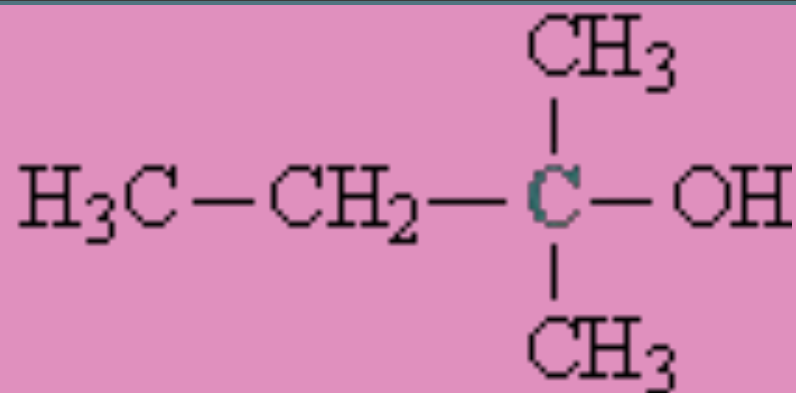
вторичный
бутанол

Рис. 1. СТРОЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

- в) третичные, у которых ОН-группа связана с третичным атомом углерода. Третичный углеродный атом (выделен зеленым цветом) связан одновременно с тремя соседними атомами углерода, например, третичный бутанол и пентанол (рис. 2).



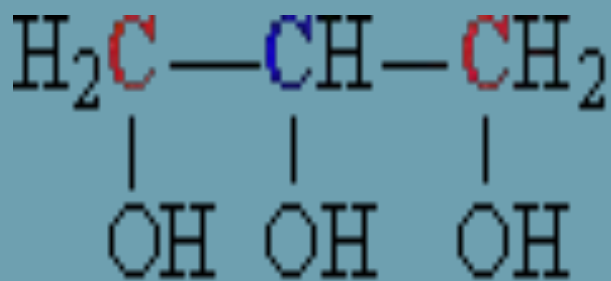
третичный
бутанол



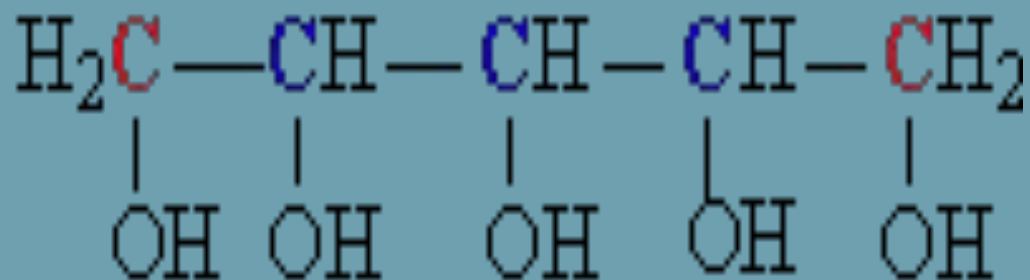
третичный
пентанол

Рис. 2. СТРОЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ
СПИРТОВ

- В соответствии с типом углеродного атома присоединенную к нему спиртовую группу также называют первичной, вторичной или третичной.
- У многоатомных спиртов, содержащих две или более ОН-групп, могут присутствовать одновременно как первичные, так и вторичные НО-группы, например, в глицерине или ксилите (рис. 3).



глицерин



КСИЛИТ

Рис. 3. СОЧЕТАНИЕ В СТРУКТУРЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ОН-ГРУПП.

- 3. По строению органических групп, связанных ОН-группой, спирты подразделяют на предельные (метанол, этанол, пропанол), непредельные, например, аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, ароматические (например, бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), содержащие в составе группы R ароматическую группу.



- Непредельные спирты, у которых ОН-группа «примыкает» к двойной связи, т.е. связана с атомом углерода, участвующим одновременно в образовании двойной связи (например, виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$), крайне нестабильны и сразу же изомеризируются (см. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ) в альдегиды или кетоны:



Номенклатура спиртов

- Для распространенных спиртов, имеющих простое строение, используют упрощенную номенклатуру: название органической группы преобразуют в прилагательное (с помощью суффикса и окончания «овый») и добавляют слово «спирт»:



метиловый спирт



этиловый спирт

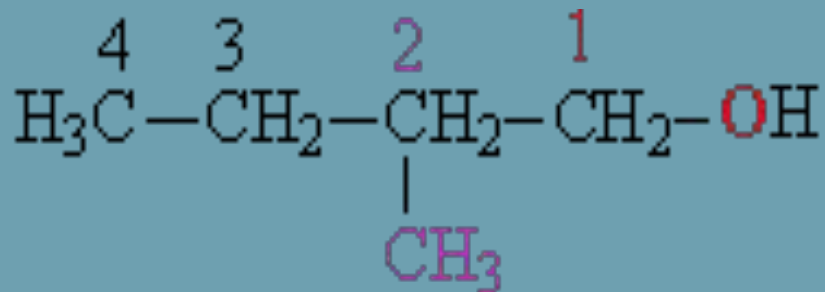


изопропиловый спирт

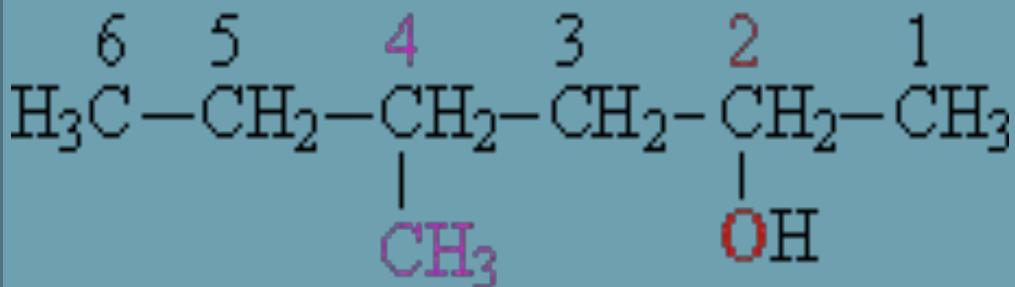


бутиловый спирт

- В том случае, когда строение органической группы более сложное, используют общие для всей органической химии правила. Названия, составленные по таким правилам, называют систематическими. В соответствии с этими правилами, углеводородную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена OH-группа. Далее используют эту нумерацию, чтобы указать положение различных заместителей вдоль основной цепи, в конце названия добавляют суффикс «ол» и цифру, указывающую положение OH-группы (рис. 4):



2-метилбутанол-1



4-метилгексанол-2

Рис. 4. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ НАЗВАНИЯ СПИРТОВ

- Функциональные (ОН) и замещающие (СН₃) группы, а также соответствующие им цифровые индексы выделены различающимися цветами.
- Систематические названия простейших спиртов составляют по тем же правилам: метанол, этанол, бутанол. Для некоторых спиртов сохранились тривиальные (упрощенные) названия, сложившиеся исторически: пропаргиловый спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, глицерин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, фенетиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.



Физические свойства спиртов

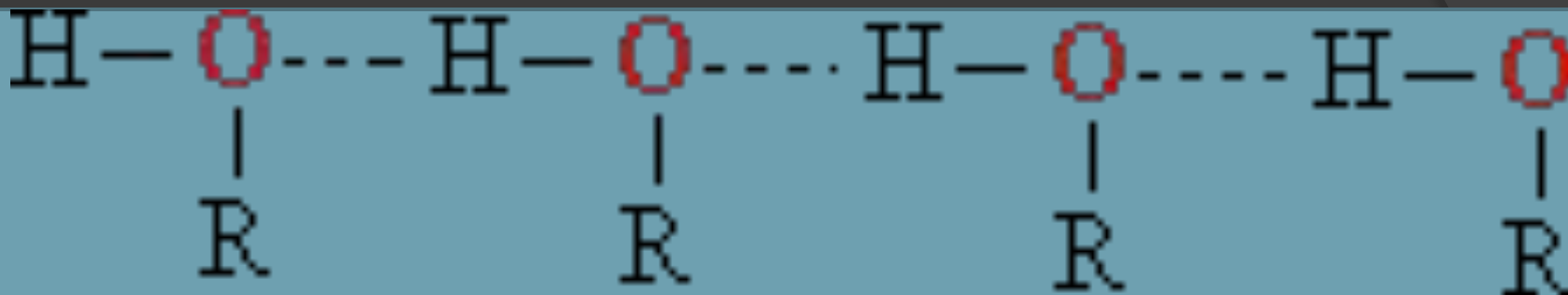


Рис. 5. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В СПИРТАХ (показаны пунктиром)

- Спирты растворимы в большинстве органических растворителей, первые три простейших представителя – метанол, этанол и пропанол, а также третичный бутанол $(\text{H}_3\text{C})_3\text{COH}$ – смешиваются с водой в любых соотношениях. При увеличении количества атомов С в органической группе начинает сказываться гидрофобный (водоотталкивающий) эффект, растворимость в воде становится ограниченной, а при R, содержащем свыше 9 атомов углерода, практически исчезает.
- Благодаря наличию ОН-групп между молекулами спиртов возникают водородные связи.
- В результате у всех спиртов более высокая температура кипения, чем у соответствующих углеводородов, например, T. кип. этанола $+78^\circ\text{C}$, а T. кип. этана $-88,63^\circ\text{C}$; T. кип. бутанола и бутана соответственно $+117,4^\circ\text{C}$ и $-0,5^\circ\text{C}$.

Химические свойства спиртов

- Спирты отличаются разнообразными превращениями. Реакции спиртов имеют некоторые общие закономерности: реакционная способность первичных одноатомных спиртов выше, чем вторичных, в свою очередь, вторичные спирты химически более активны, чем третичные. Для двухатомных спиртов, в том случае, когда ОН-группы находятся у соседних атомов углерода, наблюдается повышенная (в сравнении с одноатомными спиртами) реакционная способность из-за взаимного влияния этих групп. Для спиртов возможны реакции, проходящие с разрывом как С–О, так и О–Н – связей.
- При взаимодействии с минеральными или органическими кислотами спирты образуют сложные эфиры – соединения, содержащие фрагмент R–O–A (A – остаток кислоты). Образование сложных эфиров происходит и при взаимодействии спиртов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот (рис. 6).



ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ СПИРТОВ

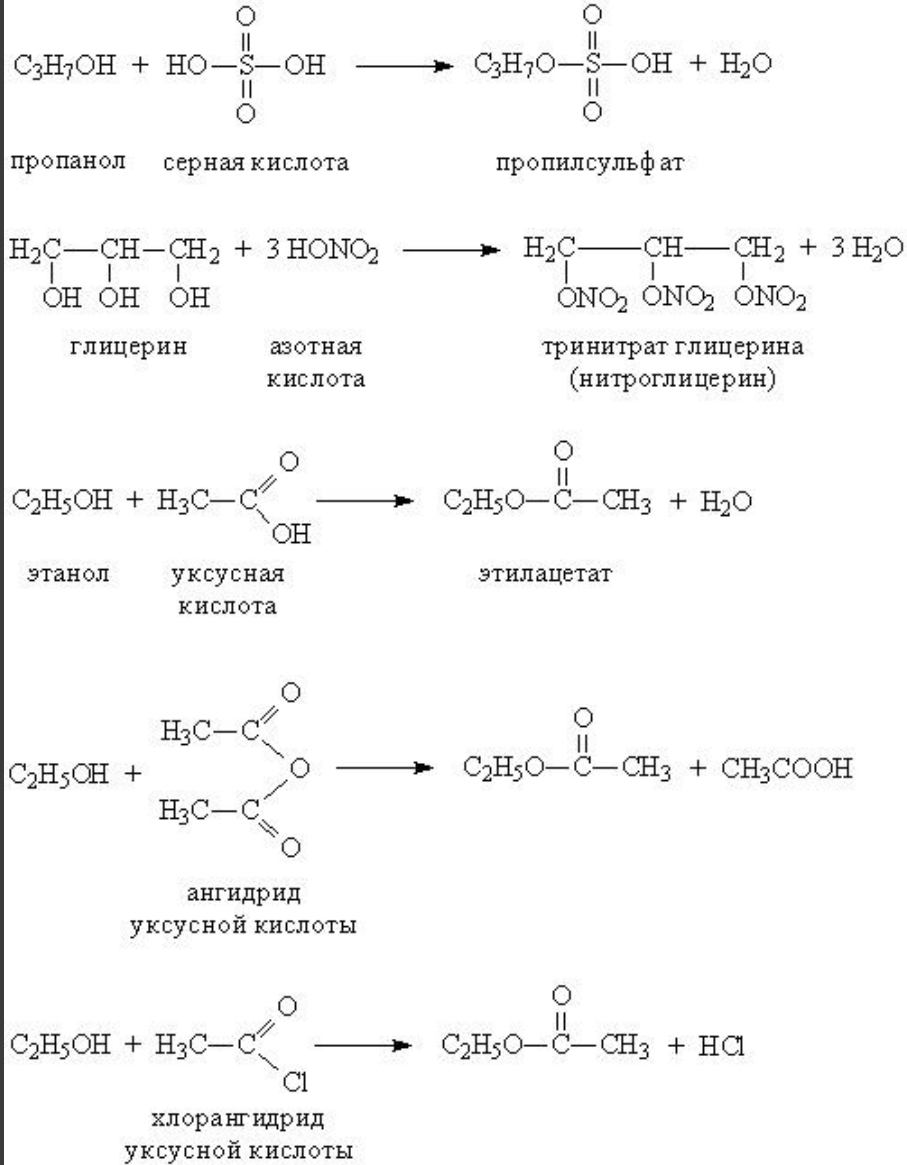


Рис. 6.

При действии окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) первичные спирты образуют альдегиды, а вторичные – кетоны (рис.7)

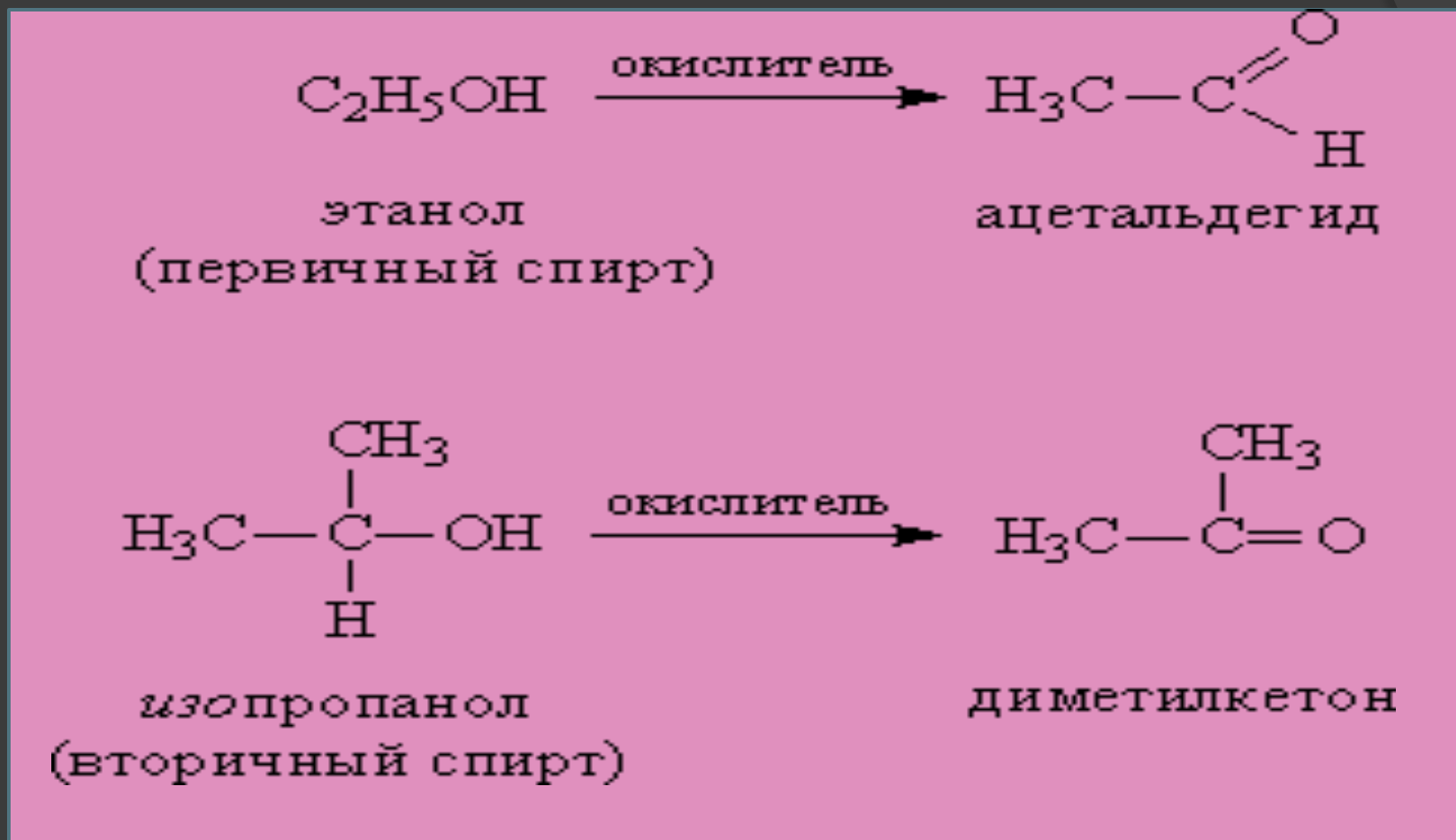


Рис. 7. ОБРАЗОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СПИРТОВ

- Восстановление спиртов приводит к образованию углеводородов, содержащих то же количество атомов С, что молекула исходного спирта (рис.8).

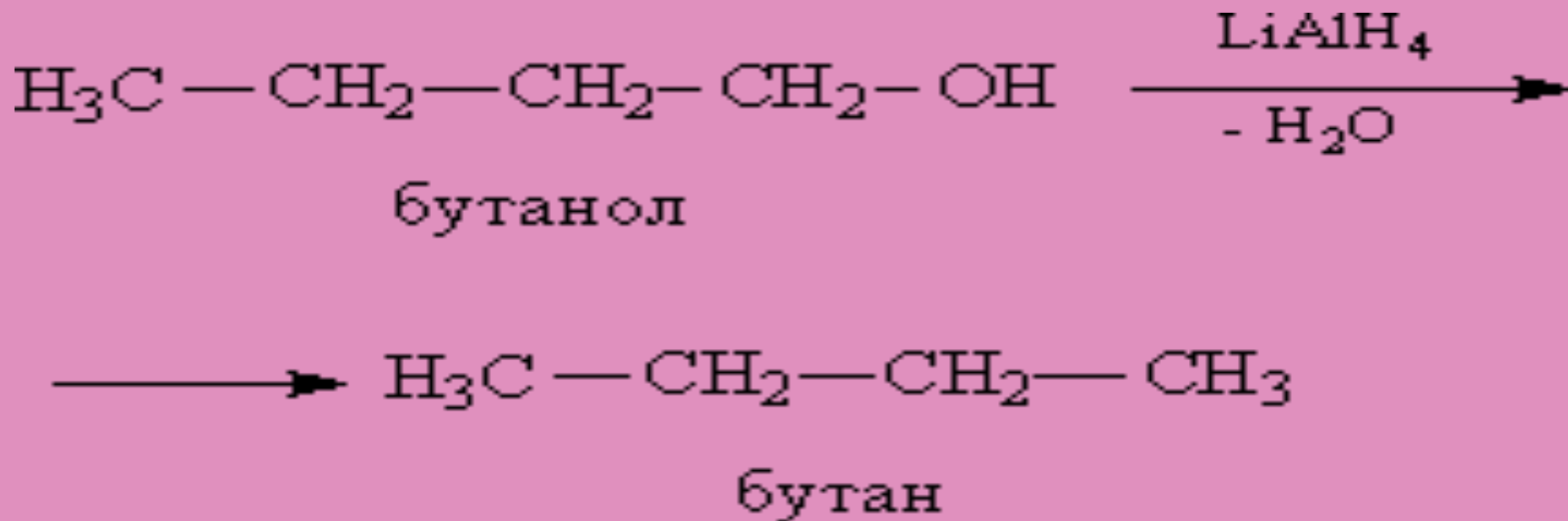


Рис. 8. ВОССТАНОВЛЕНИЕ БУТАНОЛА

2. Реакции, протекающие по связи С–О.

- В присутствии катализаторов или сильных минеральных кислот происходит дегидратация спиртов (отщепление воды), при этом реакция может идти в двух направлениях:
- а) межмолекулярная дегидратация с участием двух молекул спирта, при этом связи С–О у одной из молекул разрываются, в результате образуются простые эфиры – соединения, содержащие фрагмент R–O–R (рис. 9А).
- б) при внутримолекулярной дегидратации образуются алкены - углеводороды с двойной связью. Часто оба процесса – образование простого эфира и алкена – протекают параллельно (рис. 9Б).
- В случае вторичных спиртов при образовании алкена возможны два направления реакции (рис. 9В), преимущественное направление то, при котором в процессе конденсации отщепляется водород от наименее гидрогенизированного атома углерода (отмечен цифрой 3), т.е. окруженного меньшим количеством атомов водорода (в сравнении с атомом 1). Показанные на рис. 10 реакции используют для получения алкенов и простых эфиров.

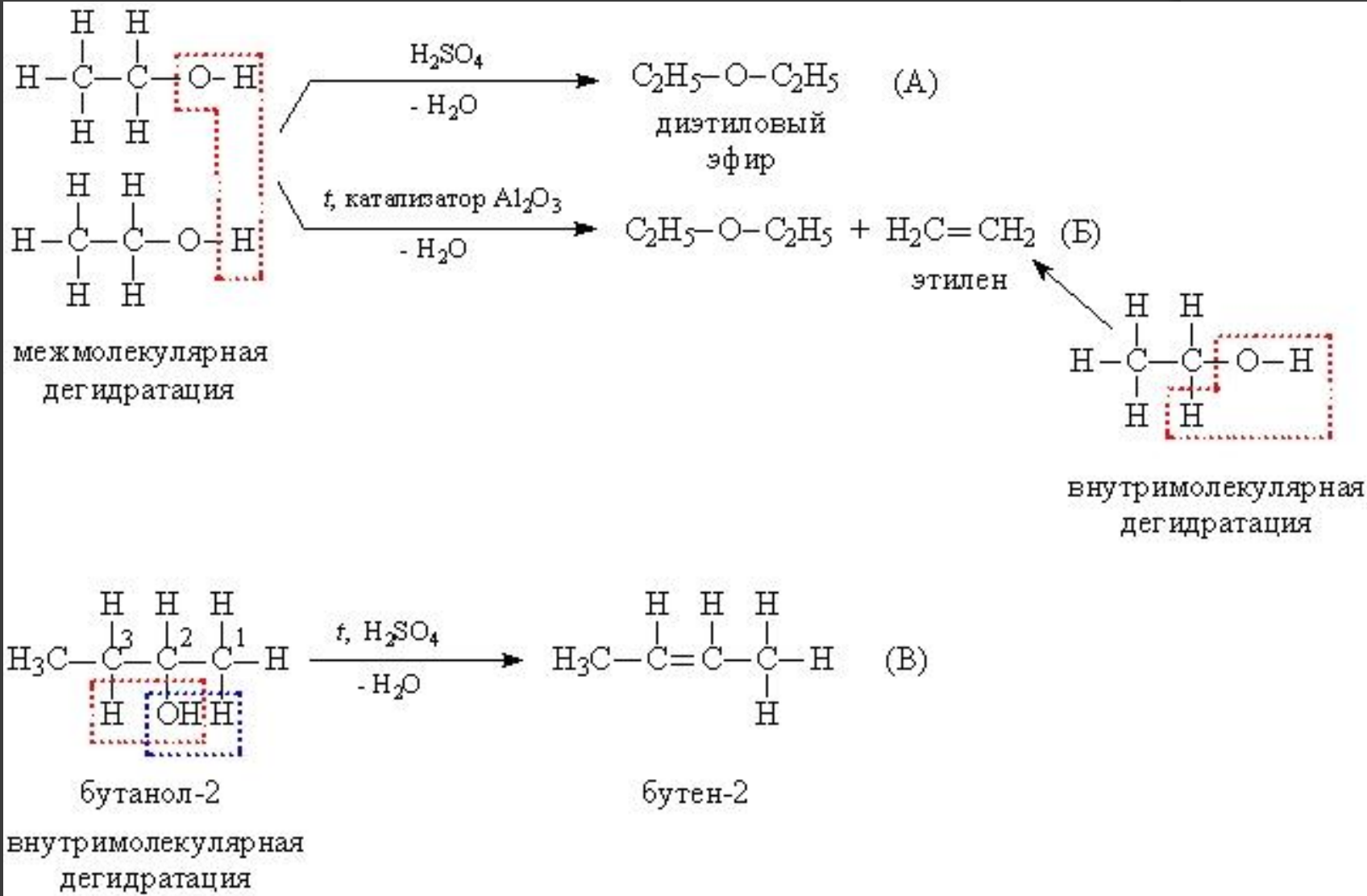
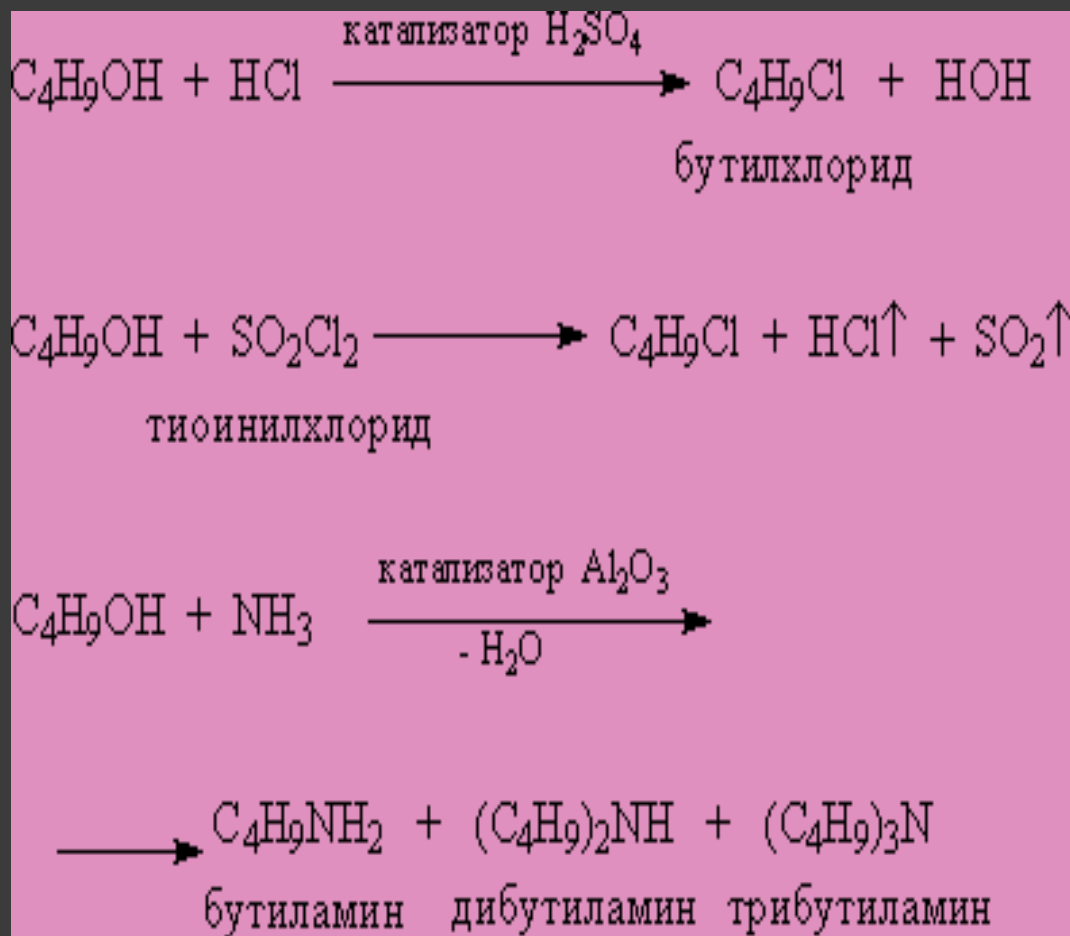


Рис. 9. ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ И АЛКЕНОВ при дегидратации спиртов.

Рис. 10. ЗАМЕНА ОН-ГРУППЫ В СПИРТАХ ГАЛОГЕНОМ ИЛИ АМИНОГРУППОЙ



Реакции, показанные на рис. 10, используют для получения галогенуглеводородов и аминов.

- Простой эфир образуется при дегидратации двух молекул этанола, а этилен – в результате внутримолекулярной дегидратации. В случае вторичных спиртов преимущественное направление дегидратации указано красной рамкой, менее вероятное – синей рамкой
- Разрыв связи C–O в спиртах происходит также при замещении ОН-группы галогеном, или аминогруппой (рис 10.)

Получение спиртов.

- Некоторые из показанных выше реакций (рис. 6,9,10) обратимы и при изменении условий могут протекать в противоположном направлении, приводя к получению спиртов, например при гидролизе сложных эфиров и галогенуглеводородов (рис.11А и Б, соответственно), а также гидратацией алкенов – присоединением воды (рис.11В).

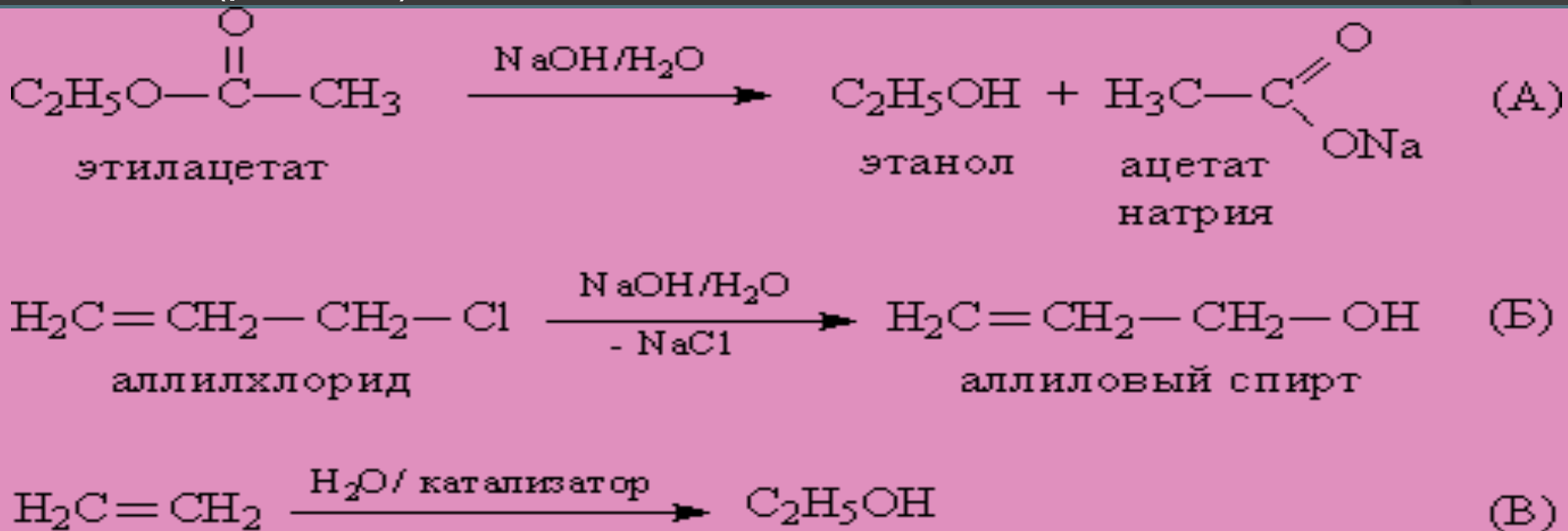


Рис. 11. ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ ГИДРОЛИЗОМ И ГИДРАТАЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция гидролиза алкенов (рис. 11, схема В) лежит в основе промышленного производства низших спиртов, содержащих до 4 атомов С.

- Этанол образуется и при так называемом спиртовом брожении сахаров, например, глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Процесс протекает в присутствии дрожжевых грибков и приводит к образованию этанола и CO_2 :
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$
- Брожением можно получить не более чем 15%-ный водный раствор спирта, поскольку при более высокой концентрации спирта дрожжевые грибки погибают. Растворы спирта более высокой концентрации получают перегонкой.



- Метанол получают в промышленности восстановлением монооксида углерода при 400° С под давлением 20–30 МПа в присутствии катализатора, состоящего из оксидов меди, хрома, и алюминия:
- $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- Если вместо гидролиза алкенов (рис. 11) проводить окисление, то образуются двухатомные спирты (рис. 12)

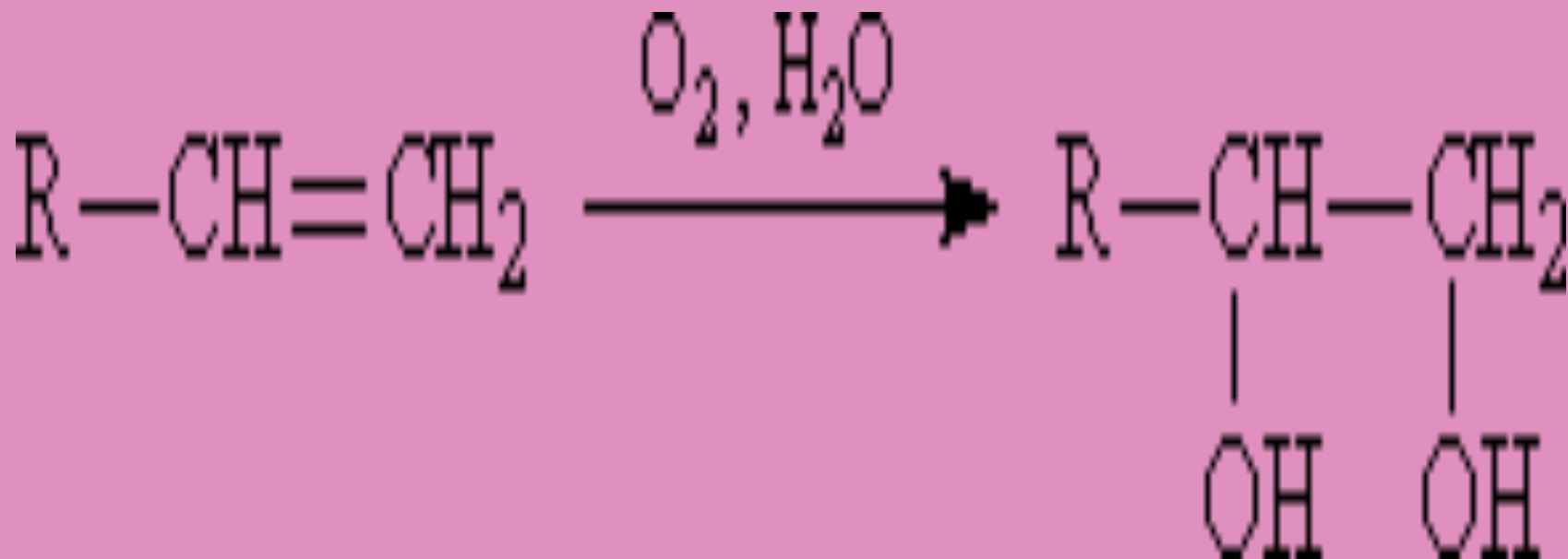


Рис. 12. ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

Применение спиртов.

- Способность спиртов участвовать в разнообразных химических реакциях позволяет их использовать для получения всевозможных органических соединений: альдегидов, кетонов, карбоновых кислот простых и сложных эфиров, применяемых в качестве органических растворителей, при производстве полимеров, красителей и лекарственных препаратов.





- Метанол CH_3OH используют как растворитель, а также в производстве формальдегида, применяемого для получения фенолформальдегидных смол, в последнее время метанол рассматривают как перспективное моторное топливо. Большие объемы метанола используют при добыче и транспорте природного газа. Метанол – наиболее токсичное соединение среди всех спиртов, смертельная доза при приеме внутрь – 100 мл.



- Этанол C_2H_5OH – исходное соединение для получения ацетальдегида, уксусной кислоты, а также для производства сложных эфиров карбоновых кислот, используемых в качестве растворителей. Кроме того, этанол – основной компонент всех спиртных напитков, его широко применяют и в медицине как дезинфицирующее средство.



- Бутанол используют как растворитель жиров и смол, кроме того, он служит сырьем для получения душистых веществ (бутилацетата, бутилсалицилата и др.). В шампунях он используется как компонент, повышающий прозрачность растворов.



- Бензиловый спирт $C_6H_5-CH_2-OH$ в свободном состоянии (и в виде сложных эфиров) содержится в эфирных маслах жасмина и гиацинта. Он обладает антисептическими (обеззараживающими) свойствами, в косметике он используется как консервант кремов, лосьонов, зубных эликсиров, а в парфюмерии - как душистое вещество.

- Фенетиловый спирт $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$ обладает запахом розы, содержится в розовом масле, его используют в парфюмерии.
- Этиленгликоль $HOCH_2-CH_2OH$ используют в производстве пластмасс и как антифриз (добавка, снижающая температуру замерзания водных растворов), кроме того, при изготовлении текстильных и типографских красок.
- Диэтиленгликоль $HOCH_2-CH_2OCH_2-CH_2OH$ используют для заполнения тормозных гидравлических приспособлений, а также в текстильной промышленности при отделке и крашении тканей.



- Глицерин $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{OH}$ применяют для получения полиэфирных глифталевых смол, кроме того, он является компонентом многих косметических препаратов. Нитроглицерин (рис. 6) – основной компонент динамита, применяемого в горном деле и железнодорожном строительстве в качестве взрывчатого вещества.
- Пентаэритрит $(\text{HOCH}_2)_4\text{C}$ применяют для получения полиэфиров (пентафталевые смолы), в качестве отвердителя синтетических смол, как пластификатор поливинилхлорида, а также в производстве взрывчатого вещества тетранитропентаэритрита.
- Многоатомные спирты ксилит $\text{HOCH}_2\text{—(CHOH)}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ и сорбит $\text{HOCH}_2\text{—(CHOH)}_4\text{—CH}_2\text{OH}$ имеют сладкий вкус, их используют вместо сахара в производстве кондитерских изделий для больных диабетом и людей страдающих от ожирения. Сорбит содержится в ягодах рябины и вишни. Глицерин $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{OH}$ применяют для получения полиэфирных глифталевых смол, кроме того, он является компонентом многих косметических препаратов. Нитроглицерин (рис. 6) – основной компонент динамита, применяемого в горном деле и железнодорожном строительстве в качестве взрывчатого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

РА

- Шабаров Ю.С. Органическая химия. Москва, «Химия», 1994



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!