

# ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

# СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

- Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп ( $-\text{OH}$ ), связанных с углеводородным радикалом. Вещества, у которых гидроксил находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами.
- В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на **одно-, двух- и трёхатомные**.
- В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты:  
первичные  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  
вторичные  $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH}$  и третичные  $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH}$
- $$\begin{array}{ccc} | & & | \\ \text{CH}-\text{OH}, & & \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ | & & | \\ \text{R}' & & \text{R}'' \end{array}$$

# Физические свойства

- Низшие спирты (до  $C_{12}$ ) – жидкости, температуры кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи O–H
- $$\begin{array}{c} \text{O–H} \cdots \cdots \quad \text{:O–H} \cdots \cdots \\ | \qquad \qquad | \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array}$$
- Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

# Таблица. Физические свойства спиртов и фенолов

Название	Формула	$d_4^{20}$	$t_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{кип} \text{ } ^\circ\text{C}$
<b>Спирты</b>				
метиловый	$\text{CH}_3\text{OH}$	0,792	-97	64
этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,79	-114	78
пропиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,804	-120	92
изопропиловый	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	0,786	-88	82
бутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,81	-90	118
вторбутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	0,808	-115	99
третбутиловый	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	0,79	+25	83
циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,962	-24	161
бензиловый	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1,046	-15	205
этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,113	-15,5	198
глицерин	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	1,261	-18,2	290
<b>Фенолы</b>				
фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1,05(43°)	43	180
пирокатехин	$\alpha - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	-	105	245
резорцин	$m - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	-	110	281
гидрохинон	$p - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	-	170	285

# Одноатомные спирты

## Изомерия

Изомерия углеродного радикала (начиная с  $C_4H_9OH$ ).

Изомерия положения гидроксильной группы, (начиная с  $C_3H_7OH$ ).

Межклассовая изомерия с простыми эфирами ( $CH_3-CH_2-OH$  и  $CH_3-O-CH_3$ ).

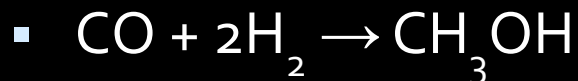
**Название спиртов** включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово "спирт"; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия:

- $CH_3-OH$  – метанол, метиловый спирт;
- $CH_3-CH_2-OH$  – этанол, этиловый спирт;
- $CH_3-CH_2-CH_2-OH$  – пропанол-2, изопропиловый спирт.

# Получение

- **В промышленности.**

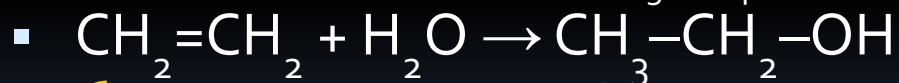
- Метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO, Cu) при 250°C и давлении 5-10 МПа:



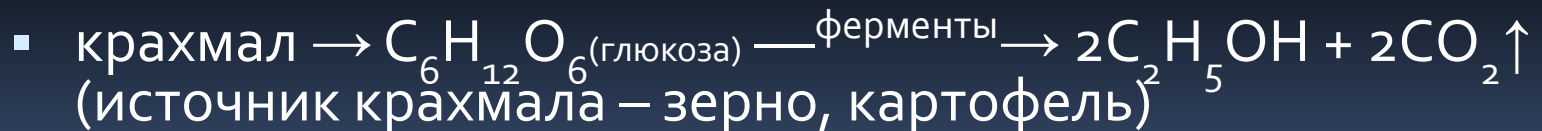
- Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

## Этанол получают:

гидратацией этилена ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 280°C; 8 МПа)

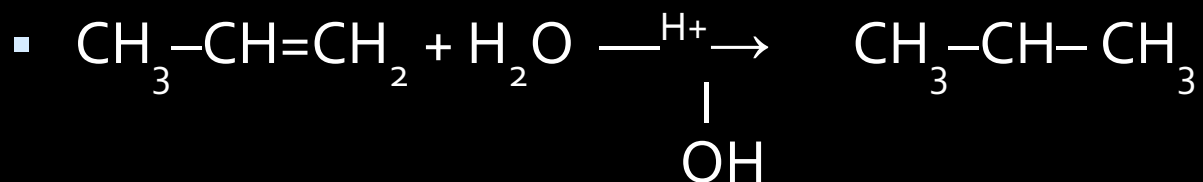


**брожением крахмала** (или целлюлозы):

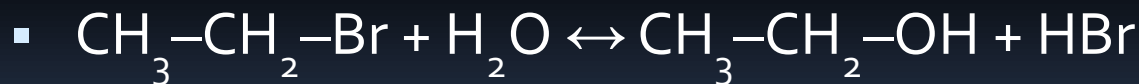


# В лаборатории.

- Гидратация алкенов (согласно правилу В.В. Марковникова):



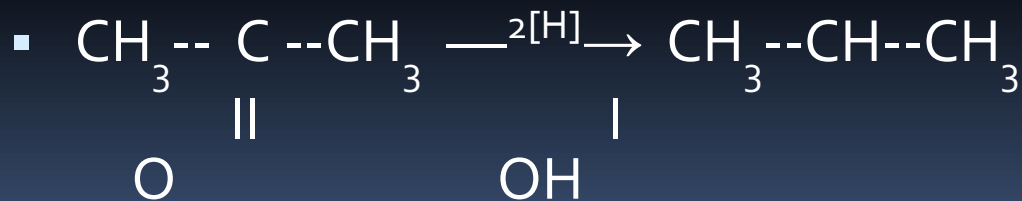
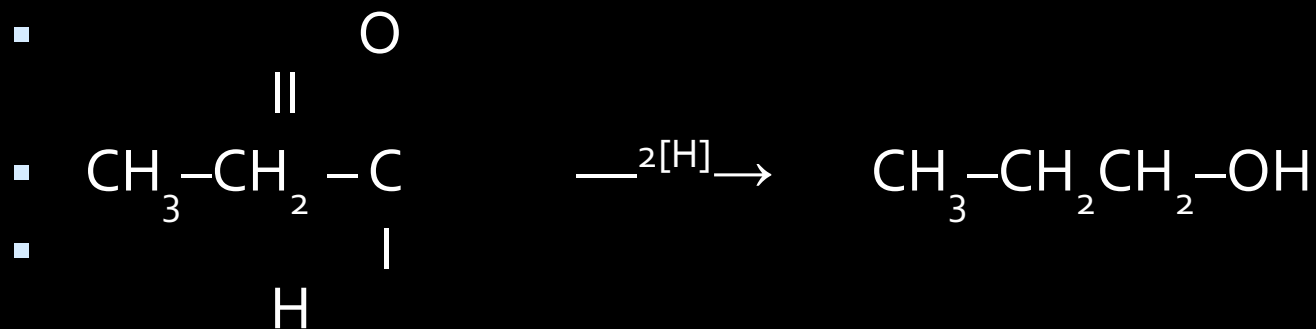
- Гидролиз галогенопроизводных углеводородов:



- Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая связывает образующийся HBr.

# Восстановление карбонильных соединений:

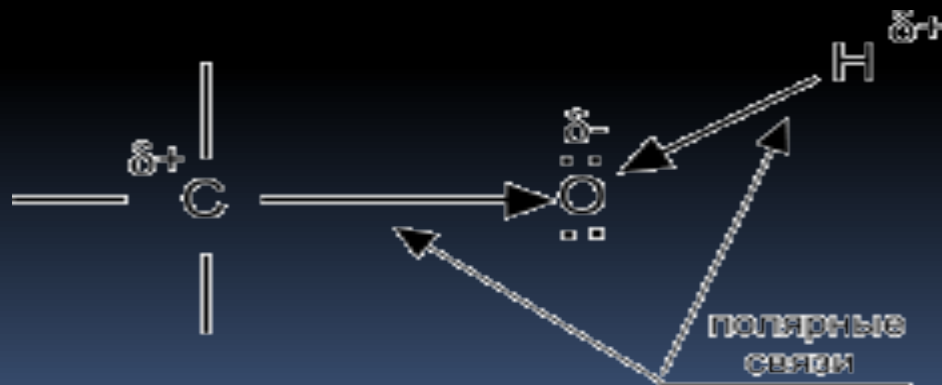
- Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные.





# Химические свойства

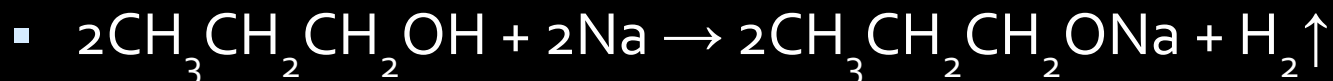
- Свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей  $O^{\delta-}-H^{\delta+}$  и  $C^{\delta+}-O^{\delta-}$ , и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.
- При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: C–OH (с отщеплением гидроксильной группы) или O–H (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H, или элиминирование (отщепление), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.



# Реакции с разрывом связи RO–H

- Спирты реагируют с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения – алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

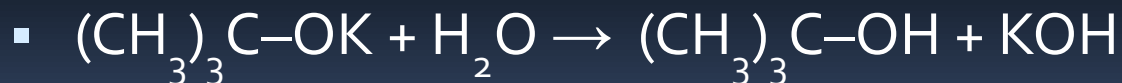
- 



- 

- В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:

- 

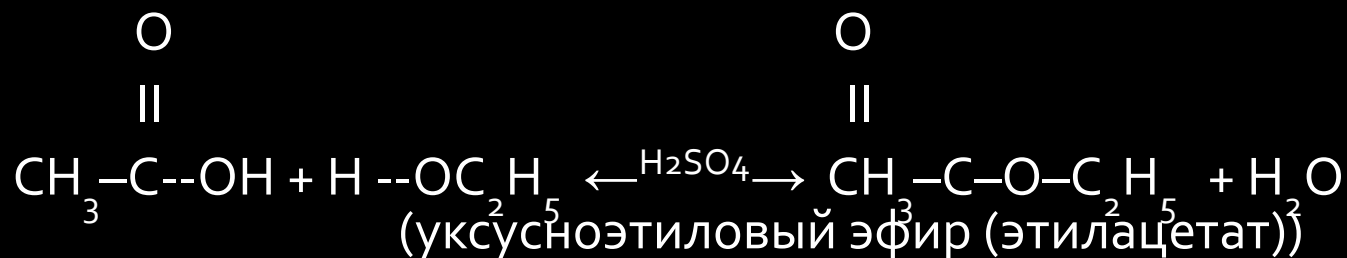


- 

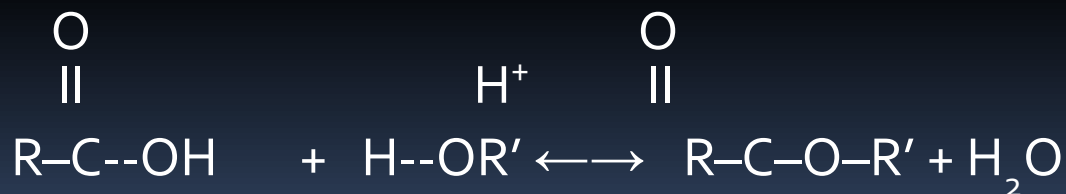
- Это означает, что спирты – более слабые кислоты, чем вода.

# Реакция этерификации

- Взаимодействие с органическими кислотами приводит к образованию сложных эфиров.

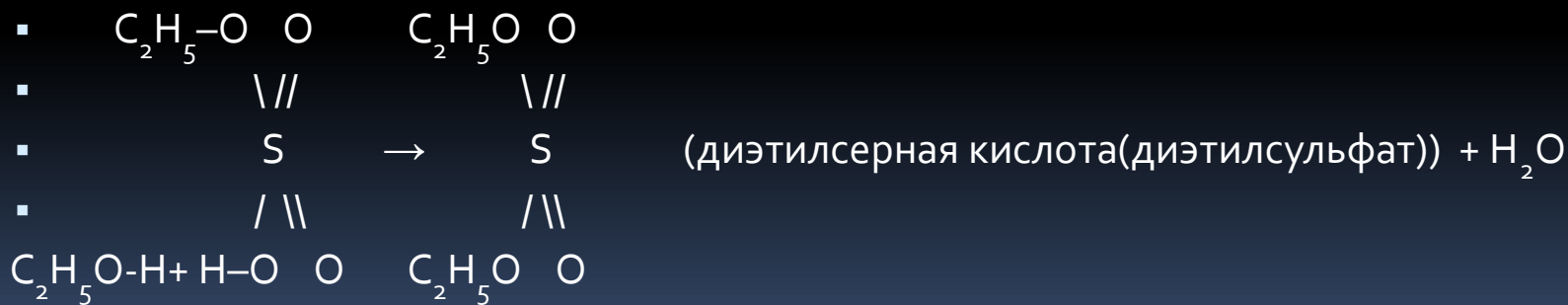
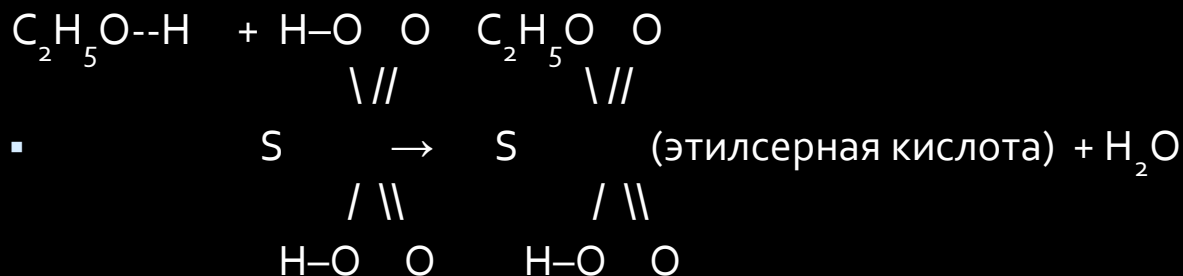


В общем виде:



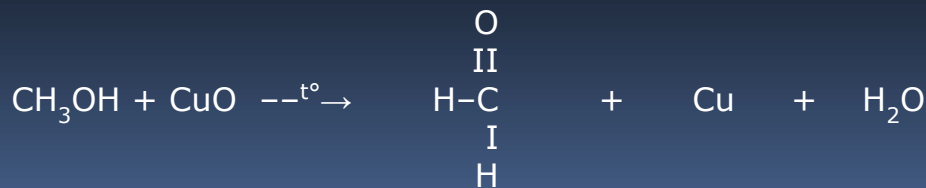
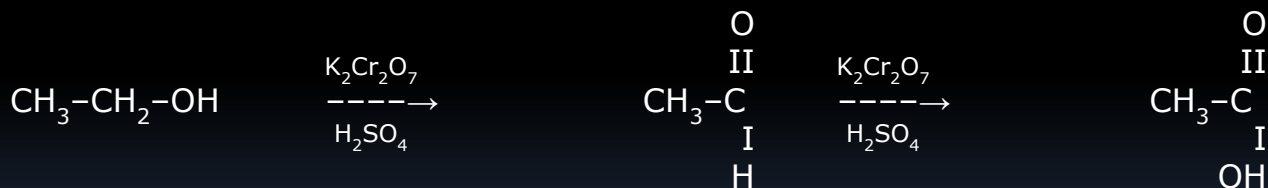
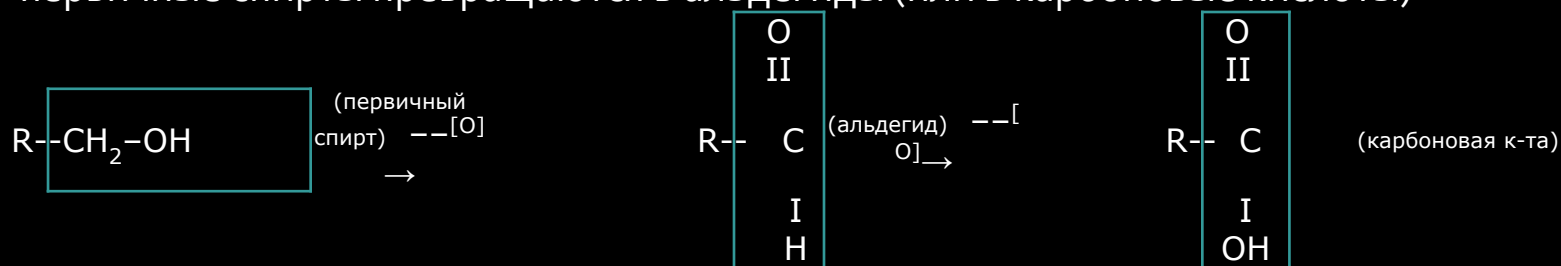
# Реакции с разрывом связи R-OH.

- С галогеноводородами:
- $R-OH + HBr \leftrightarrow R-Br + H_2O$
- С концентрированной серной кислотой:

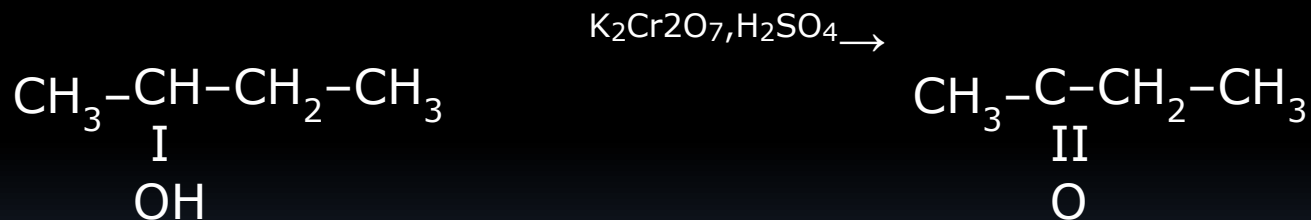
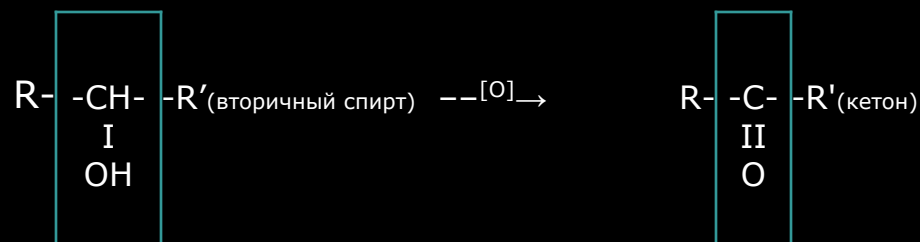


# Реакции окисления

- Спирты горят:
- $2C_3H_7OH + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O$
- При действии окислителей:
- первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты)

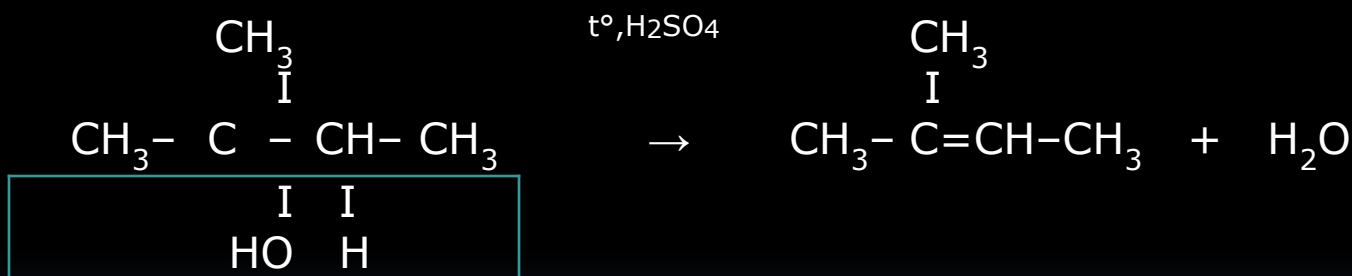
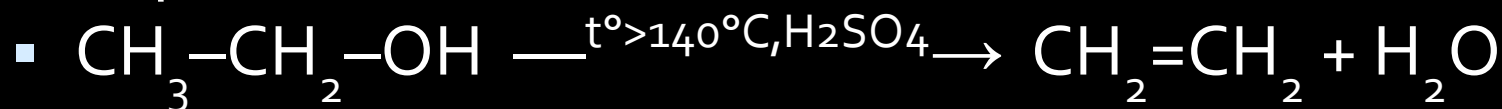


# Третичные спирты устойчивы к действию окислителей



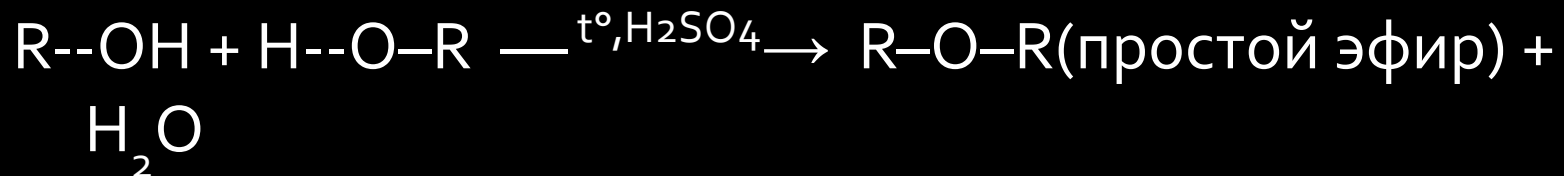
# Дегидратация

- Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов



При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода; образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи (правило Зайцева).

# Межмолекулярная дегидратация даёт простые эфиры



- $CH_3-CH_2-OH + H-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{t^\circ < 140^\circ C, H_2SO_4} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$  (диэтиловый эфир) +  $H_2O$
- Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.