

Спирты

Спирты - соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой **R-OH**.

Простейшие спирты		
Название	Формула	Модели
Метиловый спирт (метанол)	$\text{CH}_3\text{-OH}$	
Этиловый спирт (этанол)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	

Классификация спиртов

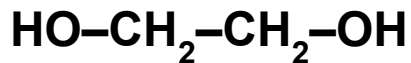
Спирты классифицируют по различным структурным признакам:

1. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:
одноатомные (одна группа -ОН),
многоатомные (две и более групп -ОН).

Современное название многоатомных спиртов - **полиолы**
(диолы, триолы и т.д).

Примеры:

двухатомный спирт – этиленгликоль (этандиол)



трехатомный спирт – глицерин (пропантриол-1,2,3)



Двухатомные спирты с двумя ОН-группами при одном и том же атоме углерода $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})_2$ неустойчивы и, отщепляя воду, сразу же превращаются в альдегиды $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$. Спирты $\text{R}-\text{C}(\text{OH})_3$ не существуют.

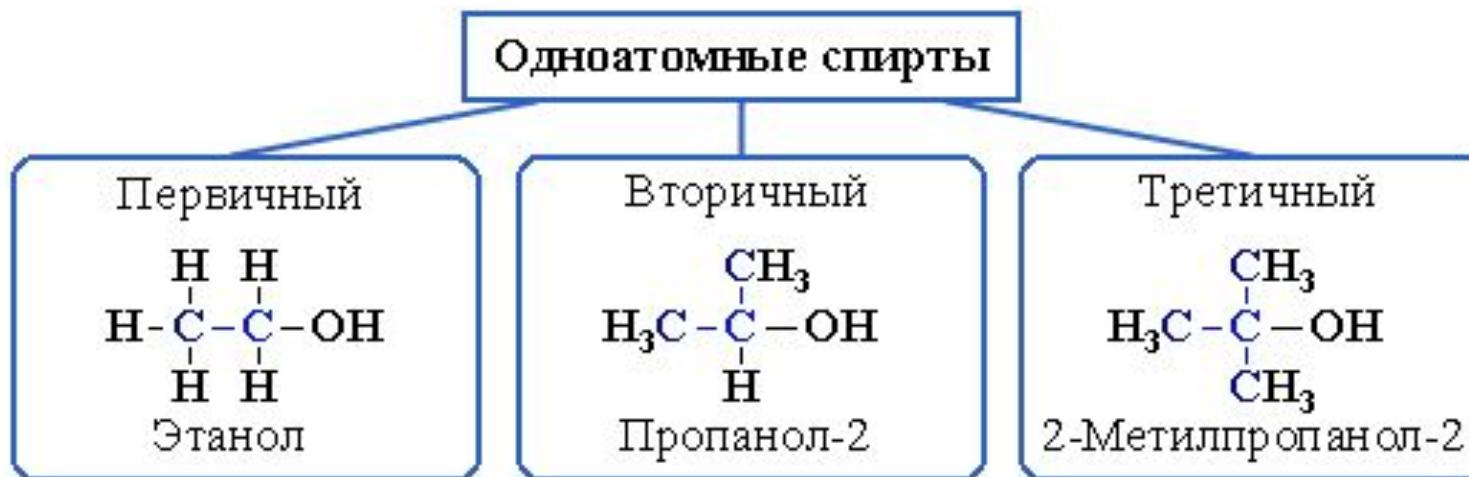
2 В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты:

первичные $R-CH_2-OH$,

вторичные R_2CH-OH ,

третичные R_3C-OH .

Например:



В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-\text{CH}(\text{OH})-$) группы.

3. По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

предельные, или алканолаы (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$)

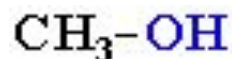
непредельные, или алкенолаы ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$)

ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-OH}$).

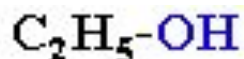
Непредельные спирты с OH-группой при атоме углерода, соединенном с другим атомом двойной связью, очень неустойчивы и сразу же изомеризуются в альдегиды или кетоны. Например, виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH-OH}$ превращается в уксусный альдегид $\text{CH}_3\text{-CH=O}$

Номенклатура спиртов

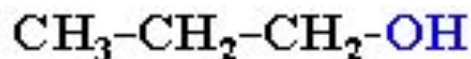
Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса **-ол** и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо). Например:



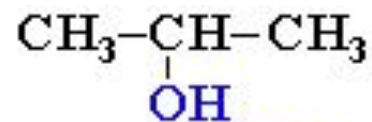
метанол



этанол



пропанол-1

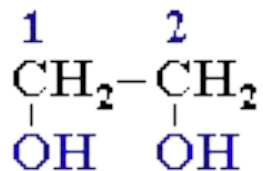


пропанол-2

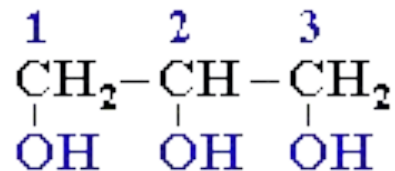
Нумерация ведется от ближайшего к OH-группе конца цепи.

По другому способу ([радикально-функциональная номенклатура](#)) названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова "**спирт**". В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, *n*-пропиловый спирт, изопропиловый спирт.

В названиях многоатомных спиртов (*полиолов*) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами **-диол** (две OH-группы), **-триол** (три OH-группы) и т.д. Например:



этандиол-1,2
(*этиленгликоль*)



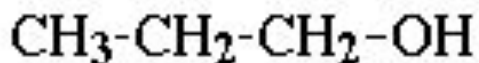
пропантриол-1,2,3
(*глицерин*)

Изомерия спиртов

Для спиртов характерна **структурная изомерия**:

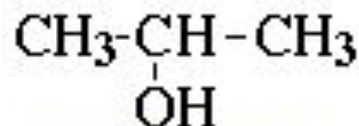
- изомерия положения ОН-группы (начиная с C_3);

например:



пропанол-1

(н-пропиловый спирт)



пропанол-2

(изопропиловый спирт)

- углеродного скелета (начиная с C_4);

например, формуле C_4H_9OH соответствует 4 структурных изомера:



бутанол-1

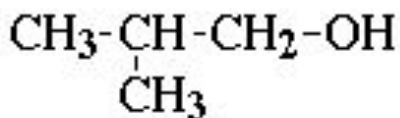
(н-бутиловый спирт)



бутанол-2

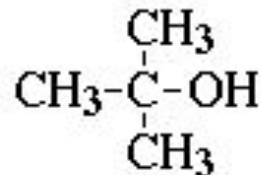
(втор-бутиловый спирт)

изомеры положения ОН-группы



2-метилпропанол-1

(изобутиловый спирт)



2-метилпропанол-2

(трет-бутиловый спирт)

изомеры C-скелета

- межклассовая изомерия с простыми эфирами
(например, этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$)

Возможна также **пространственная изомерия** - оптическая.

Например, бутанол-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, в молекуле которого второй атом углерода (выделен цветом) связан с четырьмя различными заместителями, существует в форме двух оптических изомеров. Таким образом, формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ соответствует 5 изомерных спиртов (4 структурных изомера и один из них - бутанол-2 - в виде двух оптических изомеров).

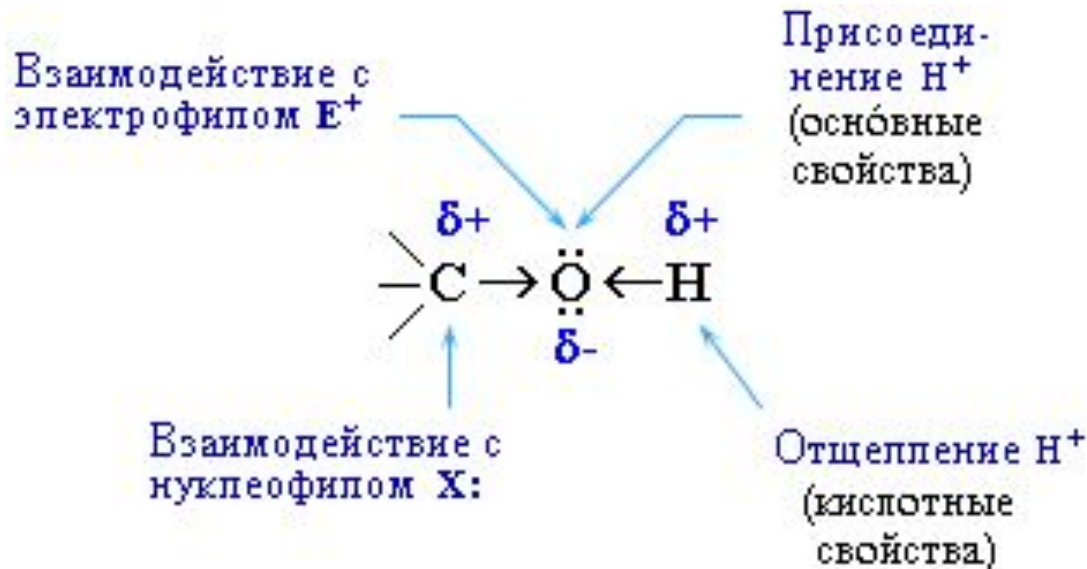
Химические свойства гидроксисоединений

В химических реакциях гидроксисоединений возможно разрушение одной из двух связей:

C–OH с отщеплением OH-группы

O–H с отщеплением водорода.

Это могут быть реакции **замещения**, в которых происходит замена OH или H, или реакция **отщепления** (элиминирования), когда образуется двойная связь. Полярный характер связей C–O и O–H способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по **ионному** механизму. При разрыве связи O–H с отщеплением протона (H⁺) проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи C–O – свойства основания и нуклеофильного реагента.



С разрывом связи O–H идут реакции окисления,

а по связи C–O – восстановления.

Таким образом, гидроксисоединения могут вступать в многочисленные реакции, давая различные классы соединений. Вследствие доступности гидроксильных соединений, в особенности спиртов, каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных органических соединений.

Реакции по связи O–H

К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим с разрывом связи O–H, относятся:

реакции **замещения** атома водорода на металл (кислотные свойства);

реакции **замещения** атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров);

реакции **отщепления** водорода при окислении и дегидрировании.

Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов.

Реакционная способность **одноатомных** спиртов в реакциях по связи O–H:

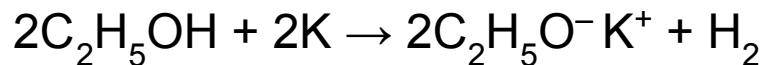
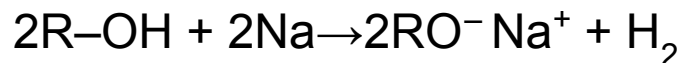
CH₃OH > первичные > вторичные > третичные.

Если в **многоатомных** спиртах OH-группы находятся при соседних атомах углерода, то вследствие взаимного влияния этих групп, разрыв связи O–H происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

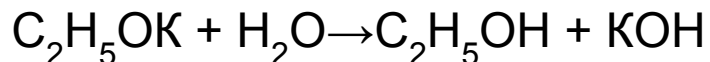
Многоатомные спирты с несоседними OH-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп OH).

Кислотные свойства гидроксисоединений

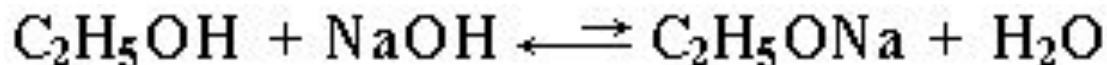
Одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др), образуя соли - алкоголяты (алкоксиды):



Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:

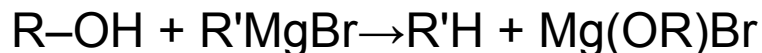


Спирты – более слабые кислоты, чем вода, т.к. алкильный радикал, проявляя +/--эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи O–H. Поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются:



(равновесие этой реакции сдвинуто влево, т.к. соли спиртов в воде гидролизуются)

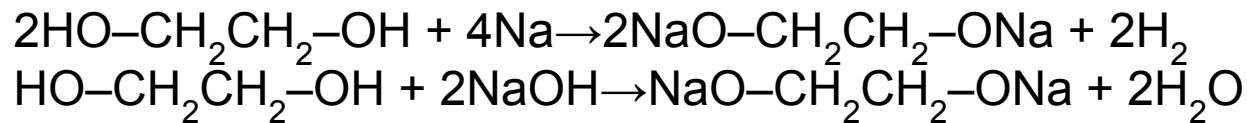
Кроме того, спирты способны вытеснять углеводороды, которые можно рассматривать как еще более слабые кислоты, из их солей (например, из реактивов Гриньяра RMgHal):



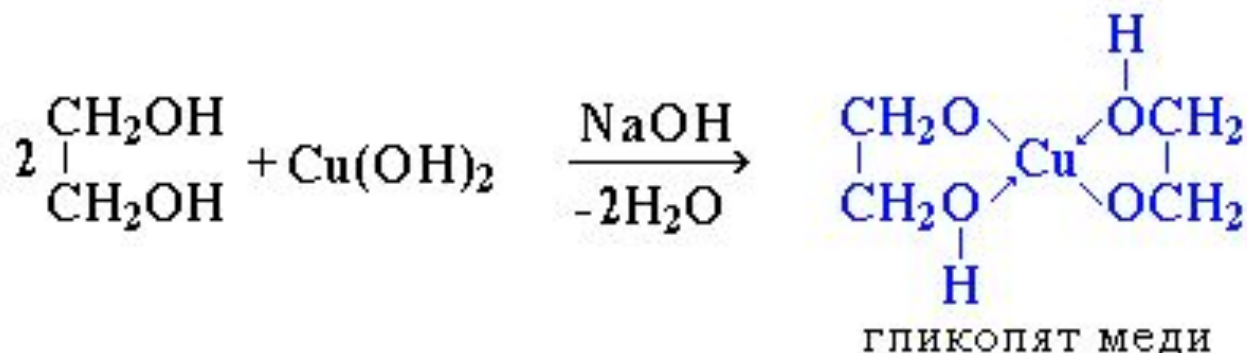
Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$

Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (-I-эффект OH-групп) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:



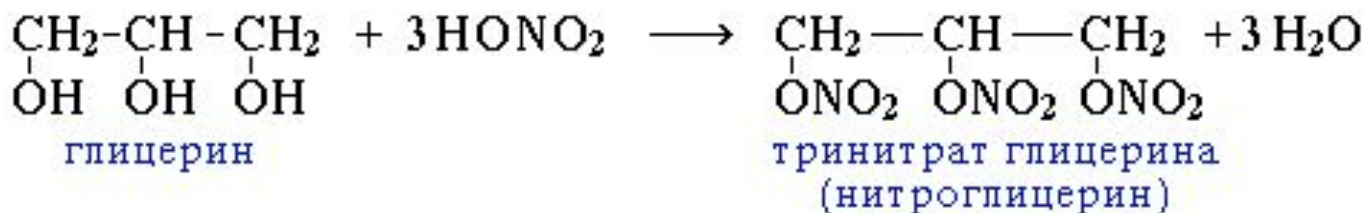
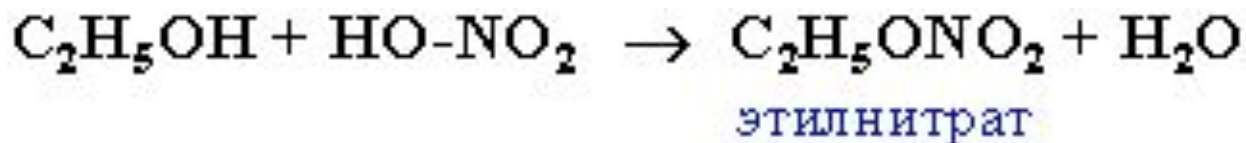
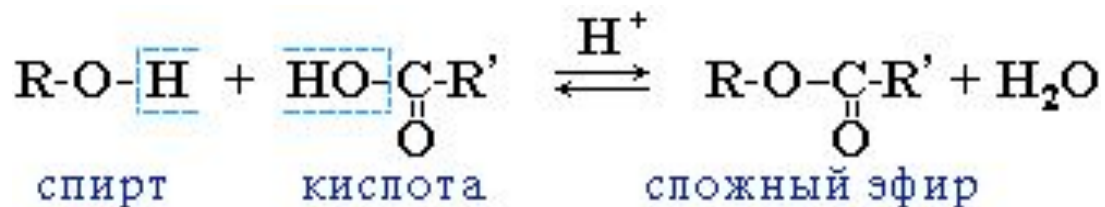
Такие спирты, в отличие от одноатомных, взаимодействуют с раствором гидроксида меди (II) в присутствии щелочи, образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):



Многоатомные спирты с несоседними OH-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп OH).

Образование сложных эфиров

Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).



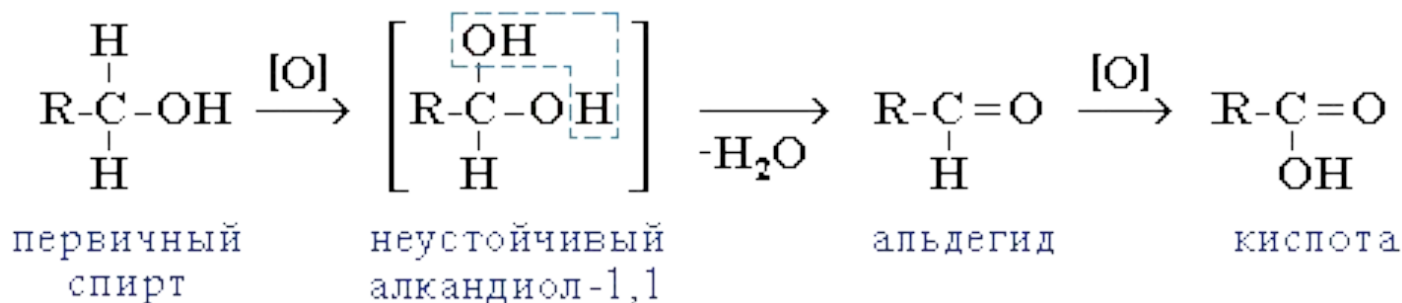
Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным.

Окисление

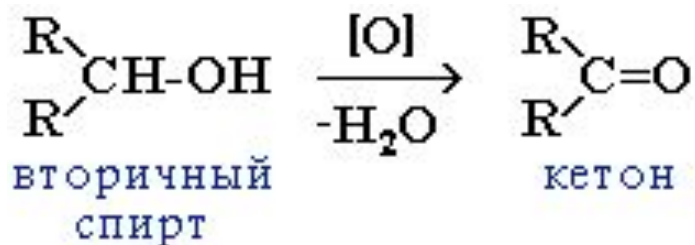
Окислители – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CuO , O_2 + катализатор. Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду:

первичные \geq вторичные \gg третичные.

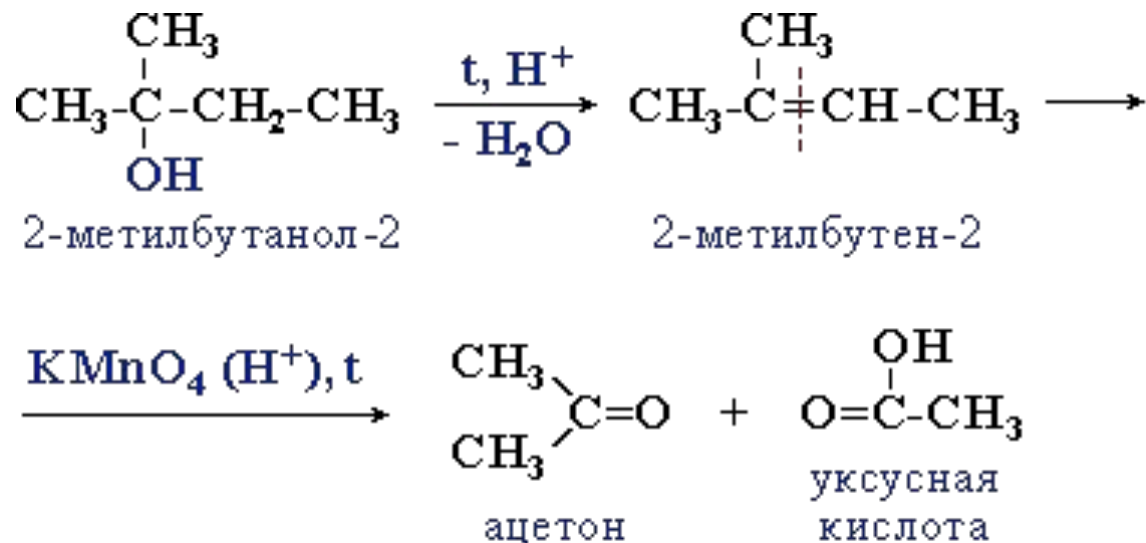
Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



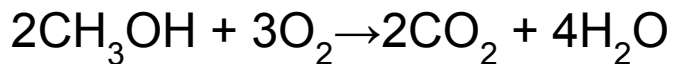
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



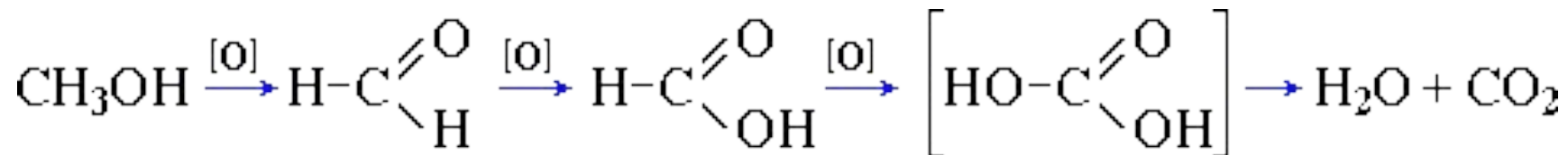
Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей. Они окисляются только в жестких условиях (кислая среда, повышенная температура), что приводит к разрушению углеродного скелета молекулы и образованию смеси продуктов (карбоновых кислот и кетонов с меньшей молекулярной массой). Процесс идет через стадию дегидратации спирта с последующим деструктивным (жестким) окислением алкена. Например:



Предельное окисление гидроксисоединений до CO₂ и H₂O происходит при их горении, например:



Полное окисление метанола идет по схеме:



При сгорании спиртов выделяется большое количество тепла.



Реакции по связи С–О

Наиболее характерные реакции гидроксисоединений, происходящие с разрывом связи С–О:

реакция **замещения** ОН-группы на галоген или другую нуклеофильную группу (RO–, NH₂– и т.п.), идущая по механизму нуклеофильного замещения SN;

реакция **отщепления** (элиминирования) ОН и Н от соседних атомов углерода (внутримолекулярная дегидратация спиртов – образование алкенов);

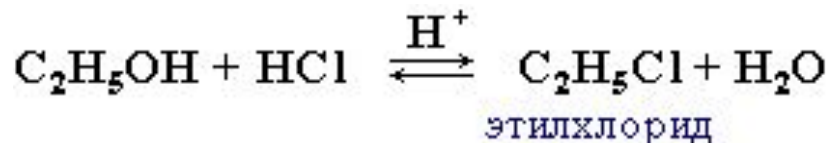
реакция **замещения** группы ОН при разрыве связи С–О в одной молекуле и замещения атома Н с разрывом связи О–Н – в другой молекуле гидроксисоединения (межмолекулярная дегидратация – образование простых эфиров).

Реакционная способность спиртов в реакциях по связи С–О:

третичные > вторичные > первичные > CH₃ОН

Реакции замещения ОН-группы

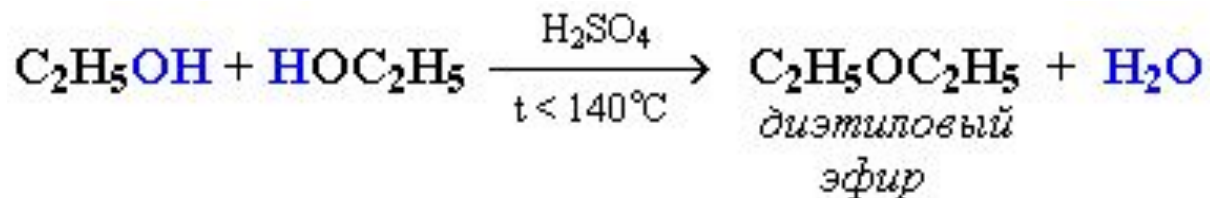
Замещение гидроксила ОН на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора - сильной минеральной кислоты (например, конц. H_2SO_4). При этом спирты проявляют свойства слабых оснований.



Механизм реакции - нуклеофильное замещение S_{N} .

Нуклеофил - хлорид-анион Cl^- - замещает группу HO^- :

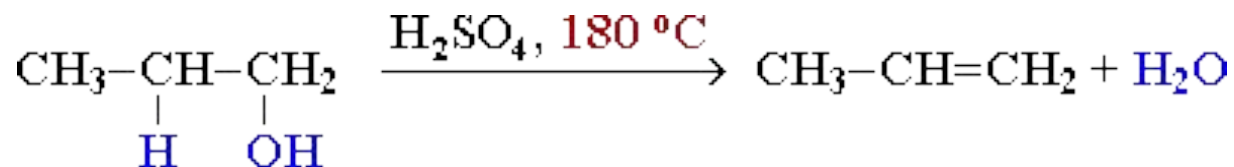
При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: ОН-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы.



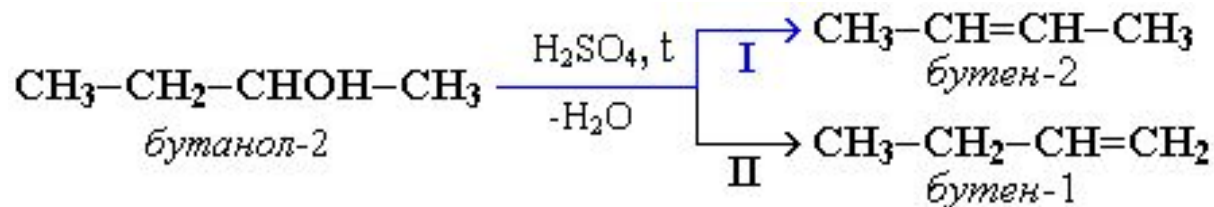
Реакции дегидратации спиртов

Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как **внутримолекулярная** или **межмолекулярная** реакция.

1. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при повышенной температуре.

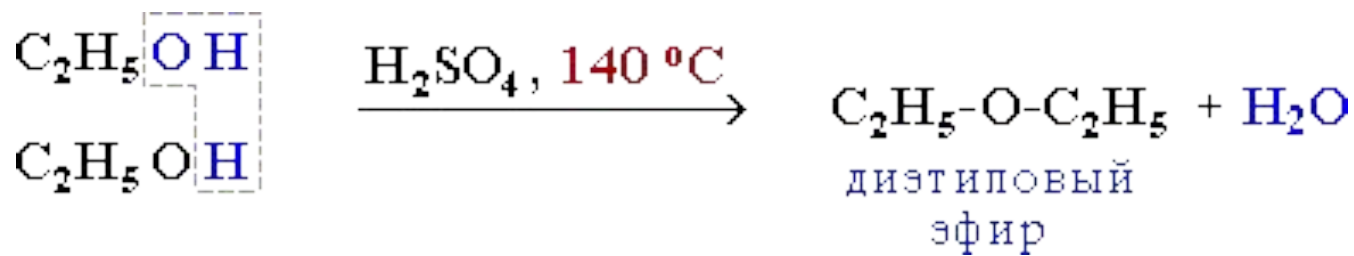


В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:



дегидратация идет преимущественно в направлении I, т.е. по [правилу Зайцева](#) – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

2. Межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простых эфиров происходит при более низкой температуре, чем внутримолекулярная реакция:



Простые эфиры

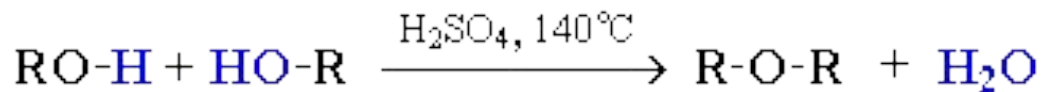
Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода:



где R и R' – различные или одинаковые радикалы.

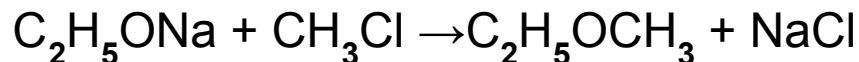
Простые эфиры рассматриваются как производные спиртов. Названия этих соединений состоят из названий радикалов и слова *эфир* (название класса). Для симметричных эфиров ROR используется приставка *ди* перед названием радикала, а в названиях несимметричных эфиров ROR' радикалы указываются в алфавитном порядке. Например, CH₃OCH₃ – диметиловый эфир;
C₂H₅OCH₃ – метилэтиловый эфир.

Симметричные простые эфиры **R-O-R** получают при межмолекулярной дегидратации спиртов.



При этом в одной молекуле спирта разрывается связь O–H, а в другой – связь C–O. Реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение группы HO[–] (в одной молекуле спирта) на группу RO[–] (от другой молекулы).

Эфиры несимметричного строения **R–O–R'** образуются при взаимодействии алкоголята и галогенуглеводорода (синтез Вильямсона). Например, метилэтиловый эфир можно получить из этилата натрия и хлорметана:

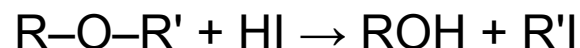


В этой реакции происходит нуклеофильное замещение галогена (Cl–) на алкоксигруппу (CH₃O[–])

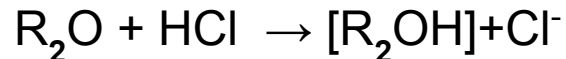
Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Эфиры практически не смешиваются с водой. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют водородных связей, т.к. в их молекулах отсутствуют полярные связи O–H.

Простые эфиры – малоактивные соединения, они значительно менее реакционно-способны, чем спирты. Хорошо растворяют многие органические вещества и поэтому часто используются как растворители. Наиболее характерные реакции простых эфиров:

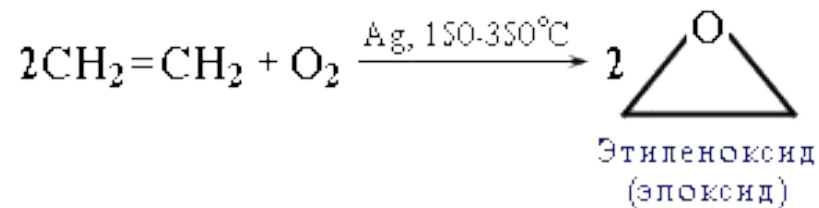
разложение под действием концентрированных иодоводородной или бромоводородной кислот



образование нестойких солей оксония (подобных солям аммония) в результате взаимодействия с сильными кислотами

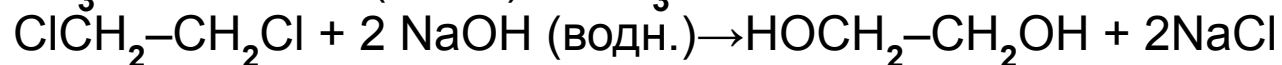
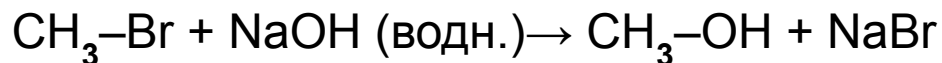


К важнейшим простым эфирам относятся и гетероциклические кислородсодержащие соединения – этиленоксид (эпоксид) и диоксан.

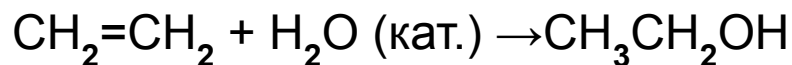


Получение спиртов и фенолов

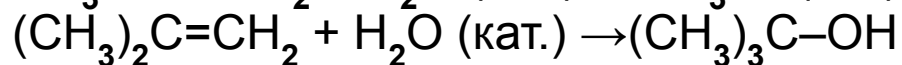
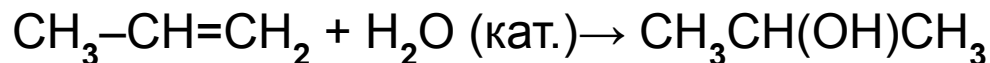
1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



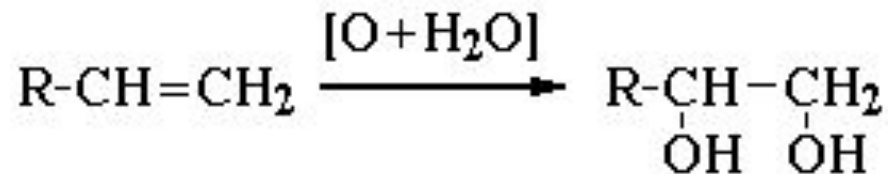
2. Гидратация алкенов:



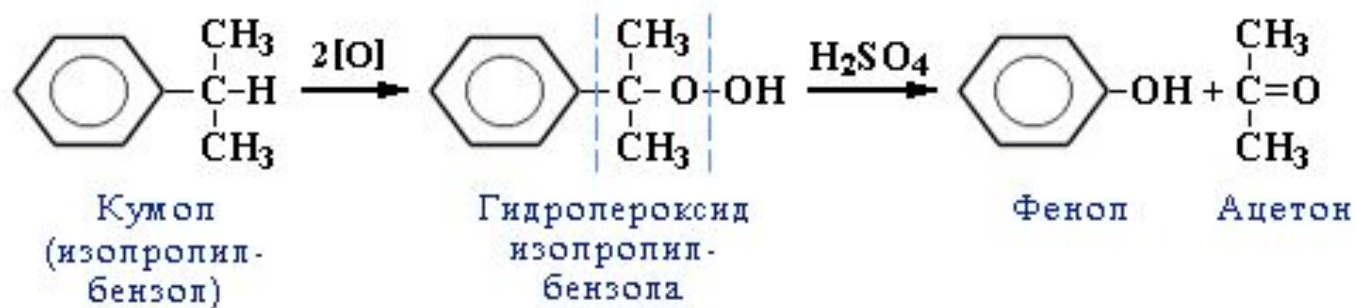
Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по [правилу Марковникова](#) с образованием вторичных и третичных спиртов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :



4. Кумольный способ получения фенола (СССР, Сергеев П.Г., Удрис Р.Ю., Кружалов Б.Д., 1949 г.). Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



Применение гидроксисоединений

Метанол (метиловый спирт) **CH₃OH**

производство формальдегида, муравьиной кислоты;
растворитель.

Этанол (этиловый спирт) **C₂H₅OH**

производство ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадиена, простых и сложных эфиров;

растворитель для красителей, лекарственных и парфюмерных средств;

производство ликеро-водочных изделий;

дезинфицирующее средство в медицине;

горючее для двигателей, добавка к моторным топливам.

Этиленгликоль **HOCH₂-CH₂OH**

производство пластмасс;

компонент антифризов;

сырье в органическом синтезе.

Глицерин **$\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$**

фармацевтическая и парфюмерная промышленность;

смягчитель кожи и тканей;

производство взрывчатых веществ.

Фенол **$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$**

производство фенолформальдегидных смол;

полупродукт в органическом синтезе красителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений и др.