

9. СПИРТЫ.

Спирты - это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

В зависимости от количества гидроксильных групп различают одноатомные и многоатомные спирты (двухатомные, трехатомные и т.д.). В зависимости от характера углерододного радикала различают алифатические (насыщенные и ненасыщенные), циклические и ароматические спирты. В зависимости от того с каким атомом углерода связана гидроксильная группа различают первичные, вторичные и третичные спирты. Соединения, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с бензольным ядром называются фенолами.

9.1. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия.

Название спирта производят от соответствующего радикала добавлением окончания **-ол**. Для одноатомных спиртов характерна изомерия положения гидроксильной группы, а для многоатомных - еще и изомерия взаимного положения гидроксильных групп.

Одноатомные предельные спирты - общая формула - $C_nH_{2n+1}OH$.

- CH_3-OH - метанол (метиловый спирт)
- CH_3-CH_2-OH (C_2H_5OH) - этанол (этиловый спирт)
- C_3H_7OH - пропанол имеет 2 изомера - пропанол-1 (н-пропиловый спирт или первичный пропиловый спирт) и пропанол-2 (изопропиловый спирт или вторичный пропиловый спирт).

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ - пропанол-1

$CH_3-CH-CH_3$ - пропанол-2
OH

- C_4H_9OH - бутанол, имеет 4 изомера: бутанол-1 (первичный бутиловый спирт), бутанол-2 (вторичный бутиловый спирт), 2-метил-пропанол-1 (первичный изобутиловый спирт) и 2-метилпропанол-2 (третичный изобутиловый спирт)

		CH_3	CH_3
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH-CH_3$	$CH_3-CH-CH_2-OH$	CH_3-C-CH_3
	OH		OH
бутанол-1	бутанол-2	2-метил-пропанол-1	2-метилпропанол-2

Одноатомные непредельные спирты

- $CH_2=CH-OH$ - виниловый спирт (нестойкий)
- $CH_2=CH-CH_2-OH$ - аллиловый спирт

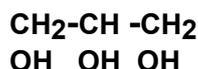
Одноатомные ароматические спирты

- $C_6H_5-CH_2-OH$ - бензиловый спирт
- $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$ - фенилэтиловый спирт (парфюмерия)

Двухатомные спирты. Наиболее известны этиленгликоль (этандиол), пропандиол-1,2 и пропандиол-1,3.

CH_2-CH_2	$CH_2-CH-CH_3$	$CH_2-CH_2-CH_2$
OH OH	OH OH	OH OH
- этандиол	- пропандиол-1,2	- пропандиол-1,3

Трехатомные спирты. Наибольшее значение имеет глицерин (пропантриол-1,2,3)



9.2. Строение молекулы.

Свойства спиртов определяются их гидроксильной группой. Электронная плотность атома водорода смещена к более электроотрицательному атому кислорода. На атоме водорода возникают частичный положительный заряд, а на атоме кислорода - частичный отрицательный заряд. Поляризация связи **O-H** приводит к ее ослаблению и к повышению подвижности атома водорода, который может замещаться на металлы. **Кислотные свойства** у спиртов более слабые, чем у карбоновых кислот.

На способность связи **O-H** к разрыву сильное влияние оказывает углеводородный радикал. Кислотные свойства спиртов убывают в ряду метанол>этанол>пропанол>бутанол и в ряду первичные>вторичные>третичные спирты. С удлинением радикалов или возрастанием их разветвленности увеличивается их индуктивный эффект и снижается кислотность спиртов, поскольку электронная плотность радикалов смещается к кислороду и противодействует поляризации связи **O-H**.



+I-эффект метильной группы

В спиртах частично поляризуется также связь между атомом кислорода и атомом углерода, но в меньшей мере, чем связь **O-H**. Это приводит к ослаблению связи **C-O**, в результате чего спирты могут вступать в реакции, сопровождающиеся **отщеплением гидроксильной группы**.

Наличие у спиртов отрицательно заряженного атома кислорода и положительно заряженного атома водорода создает условия для возникновения межмолекулярных **водородных связей**. Благодаря образованию ассоциатов даже первые члены гомологического ряда спиртов являются жидкостями, тогда как соответствующие им алканы или галогеналканы - газами.



9.3. Физические и химические свойства одноатомных спиртов

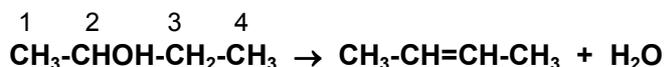
Низшие спирты (до C₁₅) - жидкости, высшие - твердые вещества. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых отношениях, растворимость других спиртов падает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Химические свойства спиртов определяются их гидроксильной группой и углеводородным радикалом.

А. Реакции, протекающие с разрывом связи **O-H** (кислотные свойства спиртов)

Водные растворы спиртов не изменяют цвет индикаторов, что свидетельствует об отсутствии свободных ионов H⁺ в их растворах. Полярность связи **O-H** в спиртах недостаточна для диссоциации в водных растворах. Поэтому даже вода является более сильной кислотой, чем спирты. Кислотные свойства спиртов проявляются в реакциях с активными металлами, которые вытесняют из них водород.

1. Взаимодействие с **активными металлами** (Li, Na, K, Al) идет с образованием **алкоголятов** (солей) и вытеснением атома водорода из гидроксильной группы, подобно тому как металлы вытесняют водород из кислот. Скорость этой реакции

находящегося по соседству с атомом углерода, несущего гидроксильную группу. Так, при дегидратации бутанола-2 атом водорода отщепляется от 3, а не от 1 атома углерода.

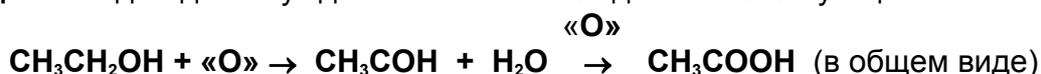


В. Окисление спиртов и их дегидрогенизация.

1. Спирты легко горят. Метанол и этанол спирт используют как топливо для двигателей.



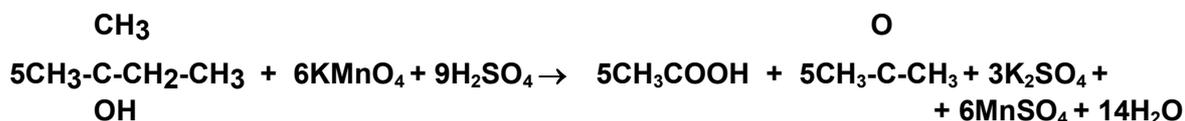
2. Первичные спирты окисляются обычными окислителями с образованием **альдегидов**. Альдегиды могут дальше окисляться до соответствующих кислот.



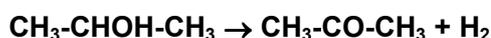
3. При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



4. Окисление третичных спиртов идет с трудом и приводит к расщеплению молекулы и образованию смеси органических кислот и кетонов.



5. Дегидрирование первичных спиртов ведет к образованию альдегидов, вторичных - к образованию кетонов. Эта реакция по конечным продуктам сходна с реакциями окисления, так как в обоих случаях отщепляется 2 атома водорода.



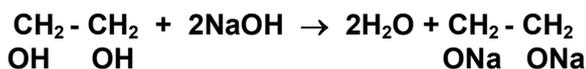
9.4. Физические и химические свойства многоатомных спиртов

Этиленгликоль и глицерин - вязкие, сладкие на вкус жидкости, хорошо растворимые в воде. Их химические свойства подобны свойствам одноатомных спиртов, с тем отличием, что в реакции могут последовательно вступать одна или несколько гидроксильных групп или все гидроксильные группы одновременно. Наличие нескольких гидроксильных групп усиливает подвижность атомов водорода, поэтому кислотные свойства многоатомных спиртов выше, чем у одноатомных.

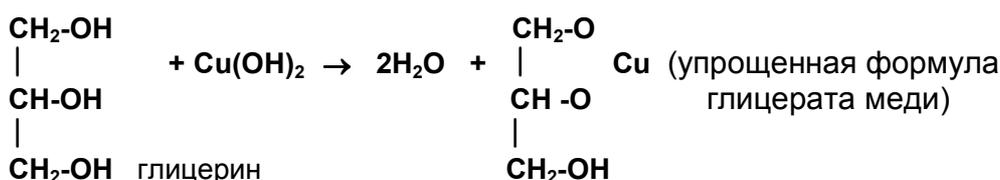
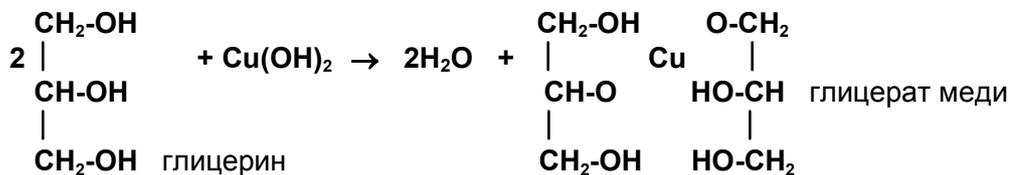
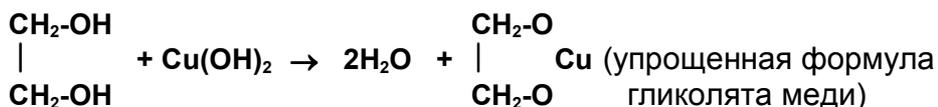
1. Образование алкоголятов. Одноатомные спирты образуют алкоголяты только с активными металлами (Li, Na, K, Al), а многоатомные - как с активными, так и мало-активными металлами.



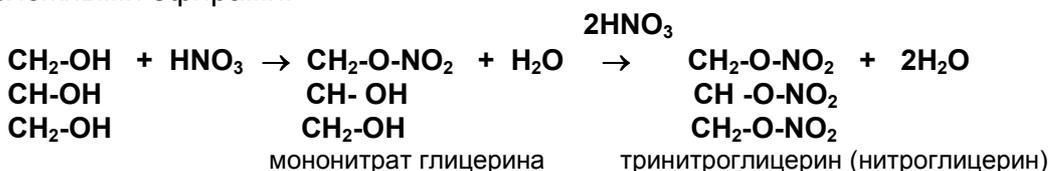
2. В отличие от одноатомных спиртов многоатомные спирты образуют устойчивые **алкоголяты с гидроксидами металлов** (NaOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Cu(OH)₂, Fe(OH)₂).

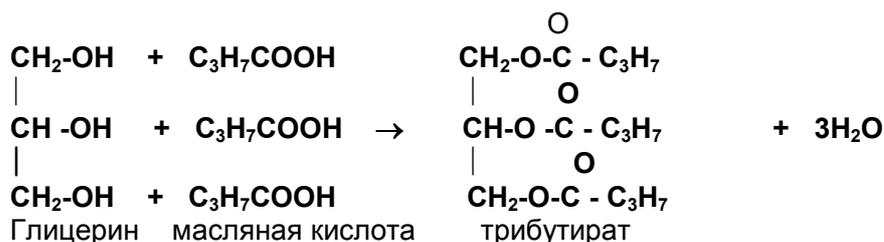


3. **Качественной реакцией** на многоатомные спирты является образование **хелатного комплекса** с гидроксидом меди. Прибавление этиленгликоля или глицерина к бледно-голубому осадку **Cu(OH)₂** приводит к растворению осадка и появлению ярко-синего окрашивания обусловленного хелатным комплексом. В комплексе имеется две обычные ковалентные связи и две - донорно-акцепторные (последние за счет неподеленной пары электронов атома кислорода и свободных орбиталей иона меди).

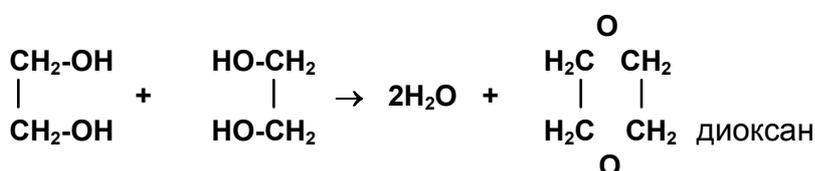


4. С минеральными и органическими кислотами многоатомные спирты образуют **полные и неполные сложные эфиры**. Так, азотная кислота сначала взаимодействует с одной гидроксильной группой глицерина, а затем со второй и третьей приводя в конечном итоге к образованию тринитрата глицерина (взрывчатое вещество, сосудорасширяющий препарат). При взаимодействии глицерина с карбоновыми кислотами образуются триглицериды. В организме человека и животных из глицерина и высших жирных кислот синтезируются жиры, которые являются сложными эфирами.





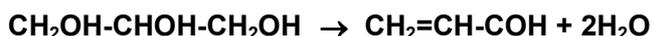
5. При нагревании этиленгликоль и глицерин образует **простые эфиры**, например. диэтилцеллозольв - продукт взаимодействия этиленгликоля и этанола, и диоксан - циклический простой эфир, продукт конденсации двух молекул этиленгликоля.



6. Взаимодействие с галогеноводородами, пентахлоридом фосфора, тионилхлоридом. приводит к **замещению гидроксигрупп спиртов на галоген**.



7. При нагревании глицерина в присутствии водоотнимающих средств образуется **акролеин** - непредельный альдегид, имеющий запах кухонного газа. Это одна из **качественных реакций** на глицерин.

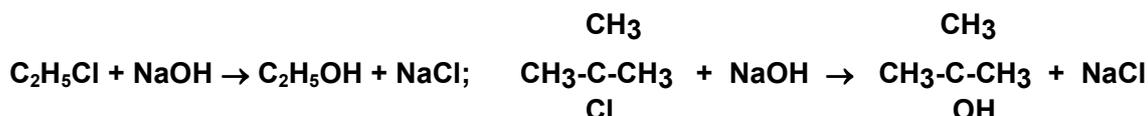


8. **Окисление.** Этиленгликоль окисляется до щавелевой кислоты минуя стадию альдегида. Глицерин окисляется ступенчато по всем трем гидроксильным группам, приводя в конечном итоге к двухосновной кетокислоте



9.5. Получение одноатомных спиртов.

1. **Гидролиз галогеналканов.** Это один из главных промышленных способов получения спиртов. Интересен тем, что дает возможность получать как первичные, так и вторичные или третичные спирты.



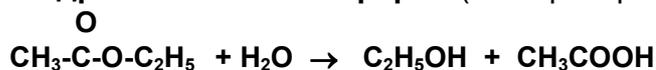
2. Гидратация алкенов. При гидратации этилена образуется этиловый спирт. Гидратация пропилена и других гомологов этилена идет по правилу Марковникова и ведет к образованию вторичных спиртов.



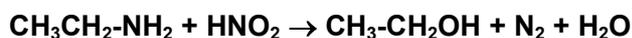
3. Восстановление альдегидов ведет к образованию первичных спиртов, а восстановление **кетонов** - ко вторичным (катализатор - Pt, Ni, Pd).



4. Гидролиз сложных эфиров (лабораторный способ)



5. Окисление первичных аминов азотистой кислотой (лабораторный способ).



6. Брожение углеводов. Основной промышленный способ получения этанола (брожение крахмала, сахарозы - пищевой спирт, брожение глюкозы полученной при гидролизе древесной целлюлозы - технический гидролизный спирт).

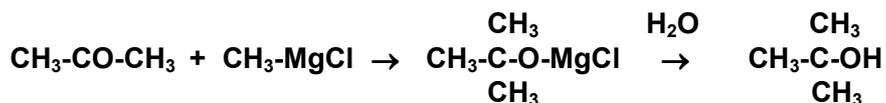
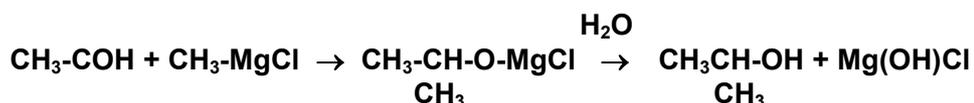
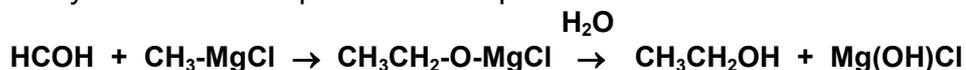


7. Гидрирование монооксида углерода. Получают метанол в промышленности.



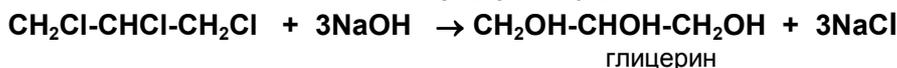
8. Сухая перегонка древесины. Получение метанола в промышленности (древесный спирт - не путать с гидролизным!).

9. Взаимодействие карбонильных соединений с магниорганическими соединениями. Действуя реактивом Гриньяра на формальдегид можно получать этанол и другие первичные спирты, действуя на другие альдегиды - вторичные спирты, действуя на кетоны - третичные спирты



9.6. Получение многоатомных спиртов.

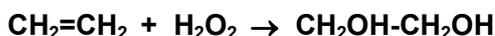
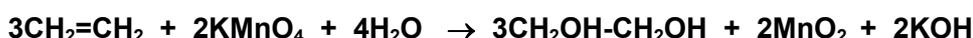
1. Гидролиз ди- и тригалогеналканов. Важный промышленный способ.



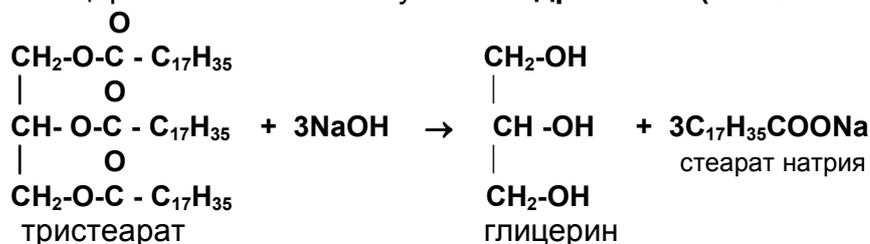
2. Гидратация оксида этилена. Основной промышленный способ получения этиленгликоля.



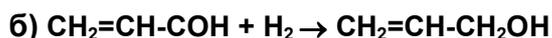
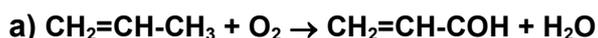
3. Окисление этилена. Лабораторный способ.



4. Глицерин в основном получают гидролизом (омылением) жиров.



5. Глицерин получают также окислением пропилена. На первом этапе при окислении пропилена получают акролеин, на втором акролеин восстанавливают в аллиловый спирт, на третьем этапе аллиловый спирт окисляют пероксидом водорода в глицерин.



9.7. Применение спиртов.

Метанол - очень ядовит, вступает во все реакции, описанные ниже, но не может дегидратироваться с образованием алкенов. Применяется для получения формальдегида, используемого при получении пластмасс, муравьиной кислоты, метилацетата, аминов, в качестве растворителя и моторного топлива.

Этанол - не ядовит, используется для получения уксусного альдегида, бутадиена (каучук), как растворитель на производстве, сырье для различных синтезов в химической промышленности, моторное топливо, заменяющее бензин.

Этиленгликоль - антифриз для охлаждения двигателей, сырье для получения целлозольвов и диоксана.

Глицерин - косметика, пищевая промышленность, производство нитроглицерина.