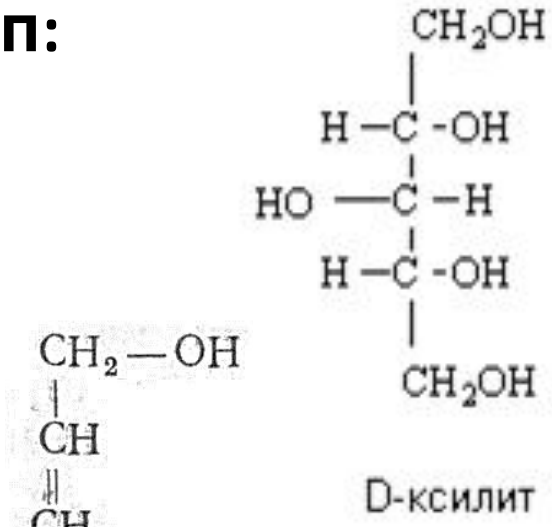
Спирты

Лекция 5

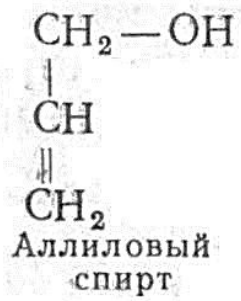
- **Спирты (от лат. spiritus)** – органические соединения, содержащие одну или более гидроксильных групп (−OH), непосредственно связанных с насыщенным (находящимся в состоянии sp^3-гибридизации) атомом углерода
- Спирты можно рассматривать как производные воды (H−O−H), в которых один атом водорода замещен на органическую функциональную группу: R−O−H

Классификация спиртов

1. **По числу гидроксильных групп:**
- одноатомные спирты (метанол);
- двухатомные спирты (этиленгликоль);
- трёхатомные спирты (глицерин);
- четырёхатомные спирты (пентаэритрит);
- многоатомные спирты (ксилит).

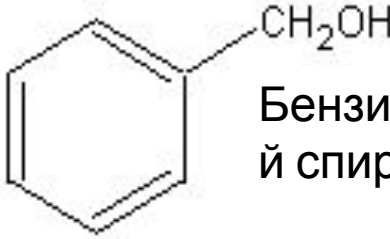


D-ксилит



Аллиловый спирт

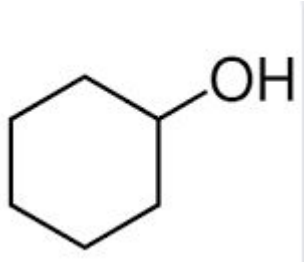
2. **В зависимости от насыщенности углеводородного заместителя**:
- предельные (насыщенные) спирты;
- непредельные (ненасыщенные) спирты (аллиловый спирт);
- ароматические спирты (бензиловый спирт).



Бензиловый спирт

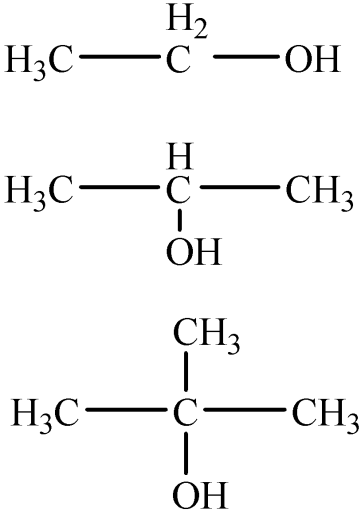
3. В зависимости от наличия или отсутствия цикла в углеводородном заместителе:

- ациклические (алифатические) спирты (этанол);
- алициклические спирты (циклогексанол)



4. В зависимости от числа заместителей при α-углеродном атоме:

- первичные спирты (этанол);
- вторичные спирты (пропанол-2);
- третичные спирты (2-метилпропанол-2)



История открытия спирт

- Не менее чем за **8000 лет до нашей эры** люди были знакомы с действием перебродивших фруктов, а позже – с помощью брожения получали хмельные напитки, содержащие этанол, из фруктов и мёда
- Впервые спирт из вина получили в **VI—VII веках арабские химик**и; способ получения спирта содержится в записях персидского алхимика Ар-Рази.
- В Европе этиловый спирт был получен из продуктов брожения в **XI—XII веке**, в Италии
- **В Россию** спирт впервые попал в **1386 году**, когда генуэзское посольство привезло его с собой под названием «аква вита»
- **В 1661** году английский химик **Роберт Бойль** впервые получил метанол перегонкой древесины. Абсолютированный этанол из его водного раствора был впервые получен в **1796** году русским химиком **Т. Е. Ловицем** при перегонке над поташом.
- Впервые синтез этанола действием серной кислоты на этилен осуществил в **1854 году** французский химик **Марселен Бертло**

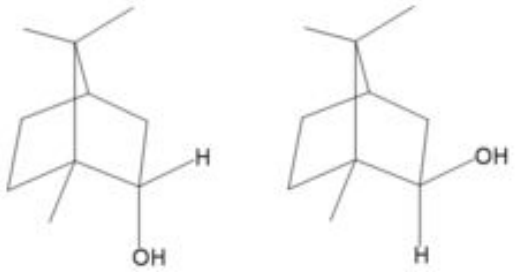
Абу Бакр Мухаммад ар-Рази

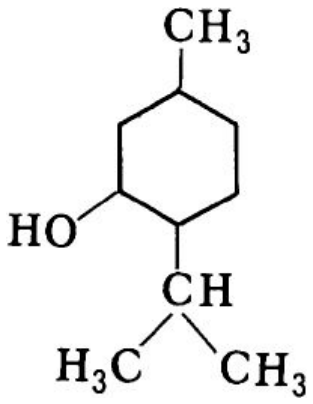
Роберт Бойль

Robert Boyle

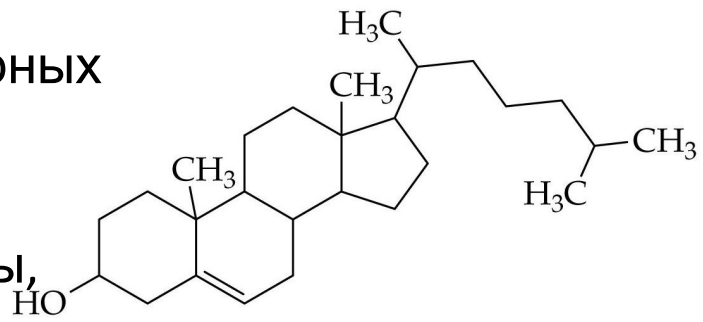
- Метиловый спирт в небольшом количестве содержится в некоторых растениях, например: борщевике
- Этиловый спирт является естественным продуктом анаэробного брожения органических продуктов, содержащих углеводы, под действием дрожжей рода *Saccharomyces* и часто образуется в прокисших ягодах и фруктах.
- В эфирных маслах зелёных частей многих растений содержится гексен-3-ол-1 «спирт листьев», придающий им характерный запах.
- В растительном мире очень широко представлены **терпеновые спирты**, многие из которых являются душистыми веществами, например: борнеол, ментол, гераниол и цитронеллол (компоненты цветочных эфирных масел), фенхол и др.
- В животном и растительном мире распространены конденсированные спирты, обладающие высокой биологической активностью и входящие в класс **стероидов**,

Борнеол





ментол



холестерин

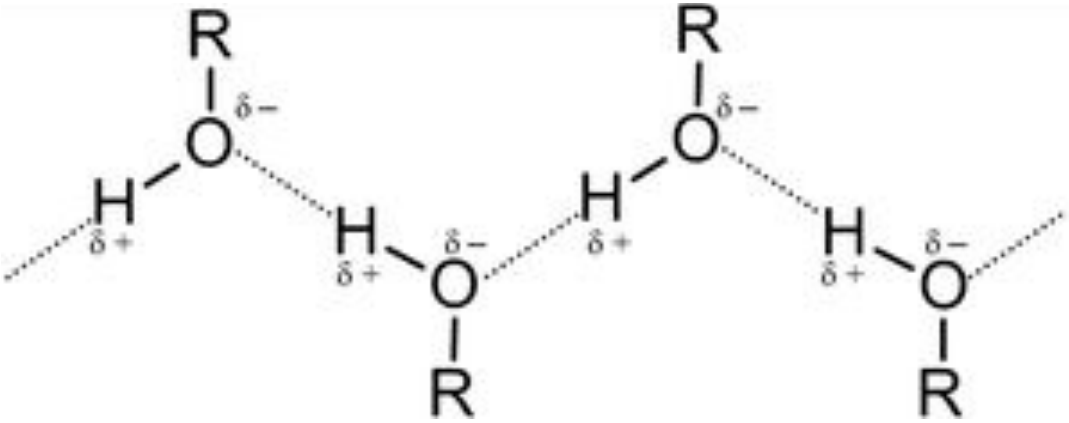
Физические свойства

- Спирты имеют существенно **более высокие температуры плавления и кипения**, чем можно было бы предполагать на основании физических свойств родственных соединений.
- Так, из ряда монозамещённых производных метана, метанол имеет необычно высокую температуру кипения, несмотря на относительно небольшую молекулярную массу

	Метан CH_4	Метанол CH_3OH	Хлорметан CH_3Cl	Нитрометан CH_3NO_2
Молярная масса, г/моль	16,04	32,04	50,48	61,04
Температура кипения, °C	−161,5	64,5	−24,2	101,2

Водородные связи в спиртах

- Высокие температуры кипения спиртов объясняются наличием **нековалентных межмолекулярных водородных связей**. Связи **C-O** и **O-H** в спиртах сильно **поляризованы**. Молекула спирта существует в виде ассоциатов. Наибольшую склонность к образованию водородной связи проявляют **первичные спирты**. Разветвленность цепочки препятствует образованию ассоциатов

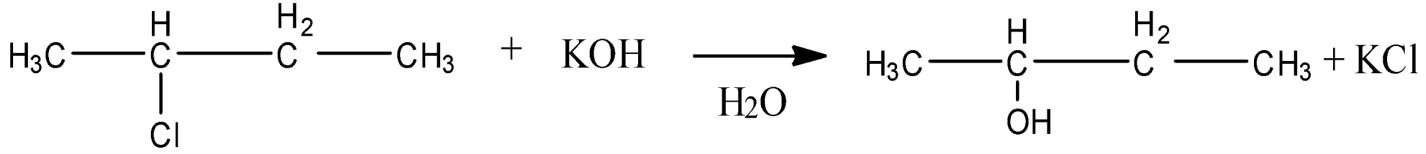


δ+ δ- δ+

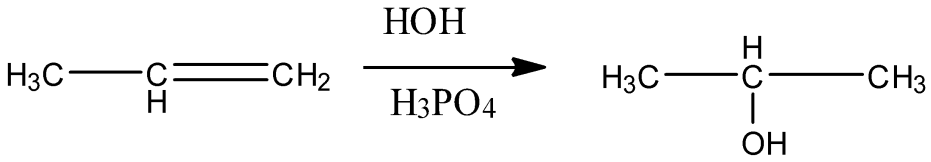
$CH_3 \longrightarrow O \longleftarrow H$

Способы получения спиртов

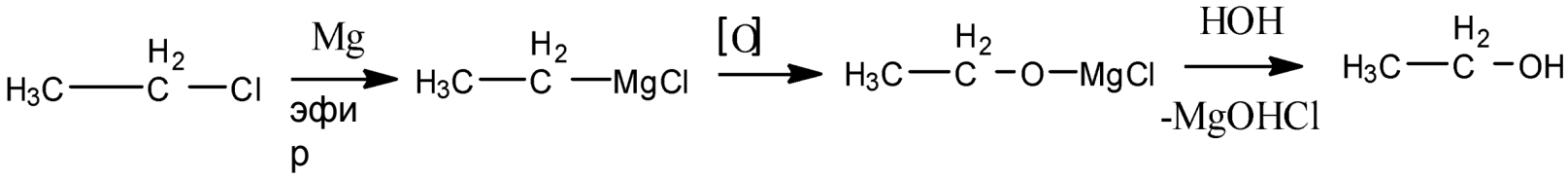
- 1. Из галогеналканов



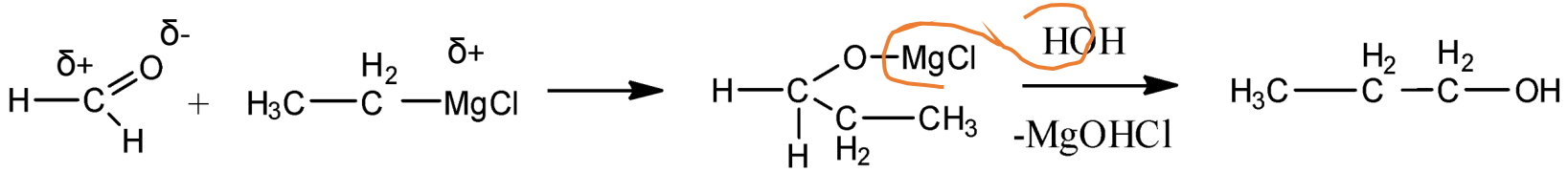
- 2. Из алкенов. В присутствии фосфорной кислоты

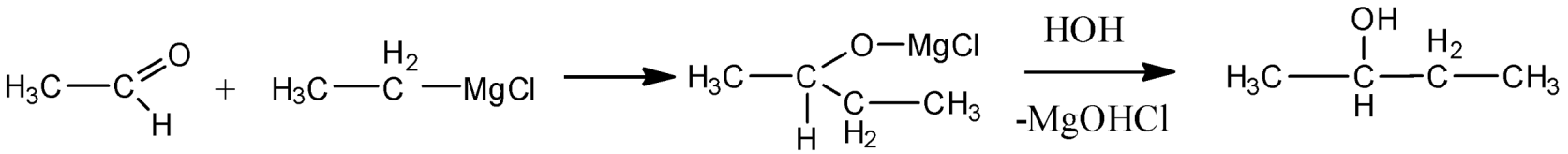


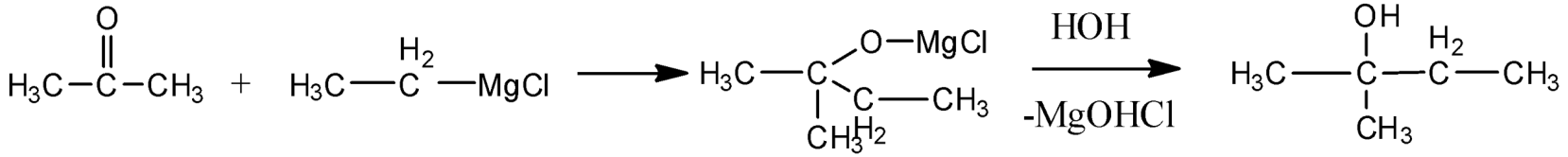
- 3. Через магнийорганические соединения



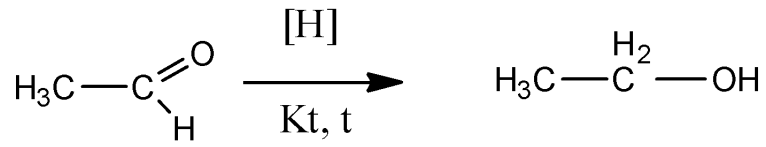
- 4. Из альдегидов и кетонов. В реакциях с формальдегидом образуются первичные спирты, с другими альдегидами - вторичные, с кетонами – третичные спирты

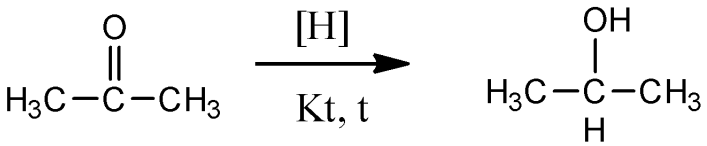




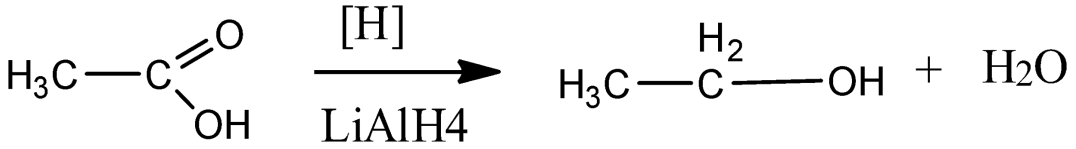


- 5. Каталитическое восстановление альдегидов и кетонов. Из альдегидов – первичные спирты, из кетонов – вторичные

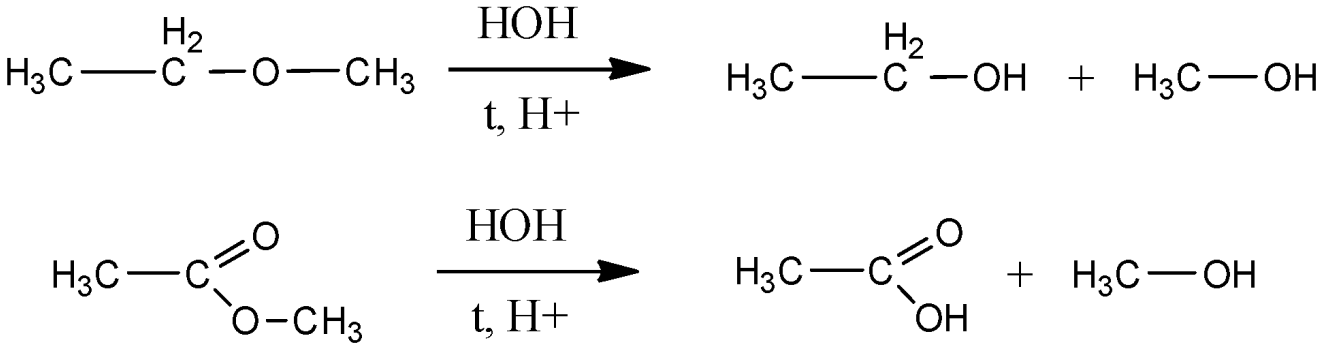




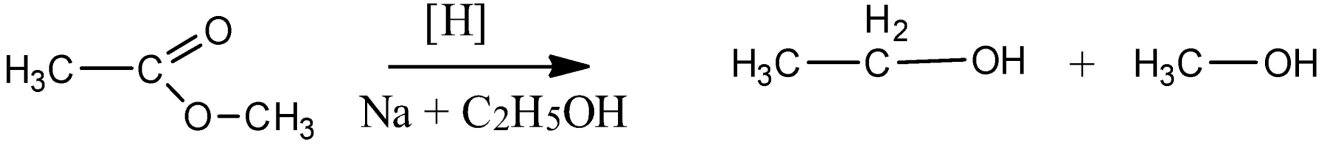
- 6. Восстановление сильными восстановителями карбоновых кислот



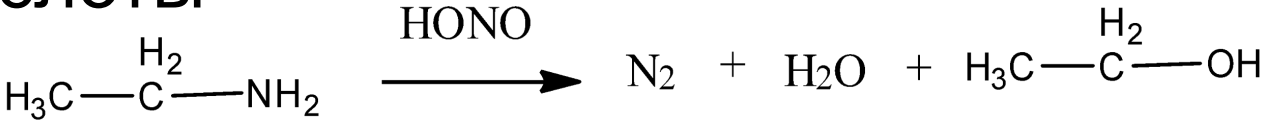
- 7. Гидролиз простых и сложных эфиров



- 8. Восстановление сложных эфиров



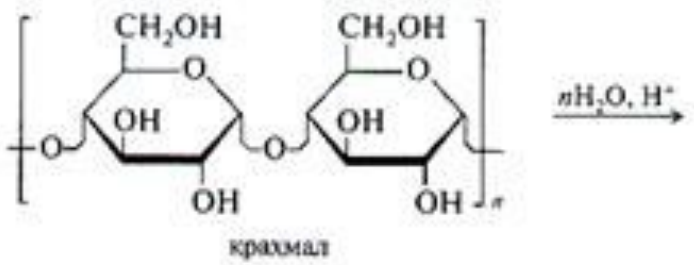
- 9. Из аминов при действии азотистой кислоты



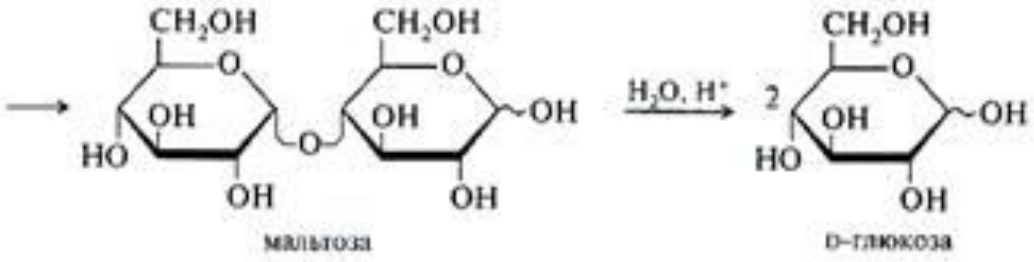
- 10. Из природных объектов – ферментативное брожение полисахаридов

Крахмал Клетчатка $\xrightarrow[\text{ферменты}]{+H_2O}$ **Полисахариды с меньшей молекулярной массой** $\xrightarrow[\text{ферменты}]{+H_2O}$ **Олигосахариды**

$\xrightarrow[\text{ферменты}]{+H_2O}$ **Дисахариды** $\xrightarrow[\text{ферменты}]{+H_2O}$ $C_6H_{12}O_6$ глюкоза $\xrightarrow[\text{ферменты}]{+H_2O}$ $CO_2 + H_2O + C_2H_5OH$



крахмал

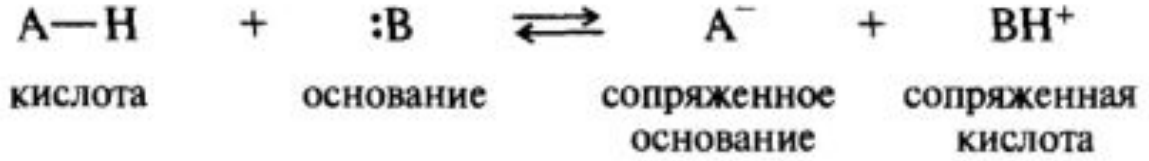


мальтоза

D-глюкоза

Кислотно-основные свойства органических соединений

- **Кислотность и основность** – важнейшие понятия, определяющие многие фундаментальные физико-химические свойства и биологическую активность органических соединений.
- **Кислоты** – вещества, способные отдавать протон (доноры протона), имеют недостаток электронной плотности
- **Основания** – вещества, способные принимать протон (акцепторы протона), имеют избыток электронной плотности
- Кислота и основание образуют сопряженную кислотно-основ

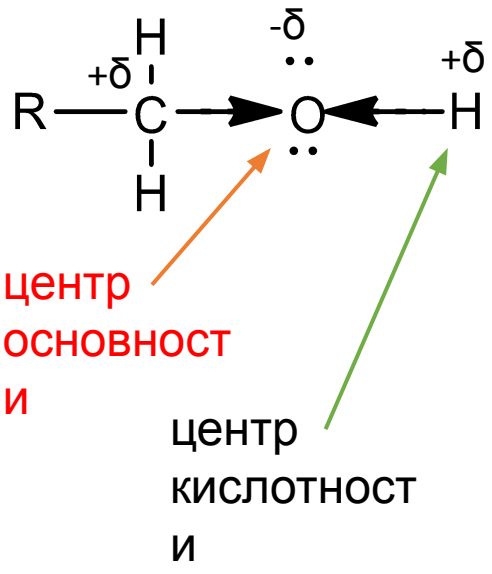


- Кислотные и основные свойства изменяются в гомологическом ряду
- Для органического соединения часто нельзя сказать, что это только кислота или только основание

Таблица 5.2. **Кислоты и основания по Брёнстеду—Лоури**

Кислоты — доноры H^+		Основания — акцепторы H^+	
Класс соединений	Формула	Класс соединений	Формула
Нейтральные молекулы		**Нейтральные молекулы**	
Спирты	ROH	Спирты	$R\ddot{O}—H$
Фенолы	ArOH	Простые эфиры	$R\ddot{O}R$
Карбоновые кислоты	RCOOH	Альдегиды	$RCH{=}\ddot{O}:$
Сульфоновые кислоты	RSO_2OH	Кетоны	$RC(\ddot{O})R$
Тиолы	RSH	Тиолы	$R\ddot{S}H$
Амины	RNH_2	Амины	$R\ddot{N}H_2$, $R_2\ddot{N}H$, $R_3\ddot{N}$
Амиды	$RCONH_2$	Алкены	$>C{=}C<$
Углеводороды	RCH_3	Арены	
Положительно заряженные ионы		**Отрицательно заряженные ионы**	
Алкилоксоний	$R—OH_2^+$	Гидроксид-ион	HO^-
Алкиламмоний	$R—NH_3^+$	Алкоксид-ион	RO^-
σ-Комплекс		Алкилсульфид-ион	RS^-
		Амид-ион	H_2N^-
Диполярный ион	$R—\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{\vert}{CH}}—COO^-$	Ацилат-ион	$RCOO^-$
		Гидрид-ион	H^-

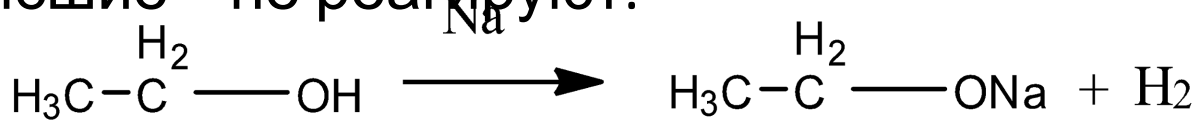
Особенности строения спиртов



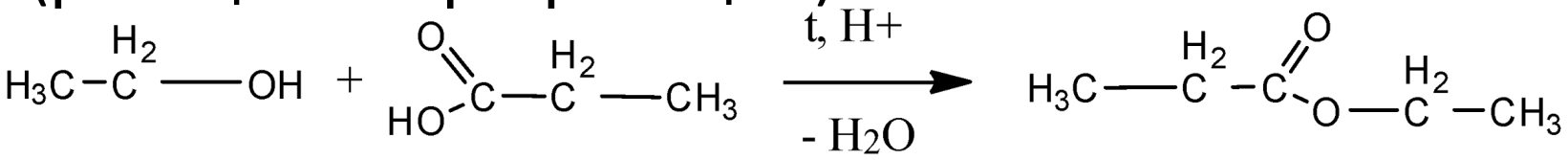
- Наличие гидроксильной группы придает спиртам свойства как кислот, так и оснований.
- В следствии большей электро-отрицательности атома кислорода связи O-H и C-O поляризованы.
- Кислотность спиртов обусловлена полярностью связи O-H
- Атом H становится подвижен и способен отщепляться в виде H^{+}, т.е. спирты способны выступать в роли **OH-кислот**
- Полярность связи C-O обусловливает возможность замещения гидроксила
- Атом O имеет не поделённую пару электронов и это обуславливает **основные свойства спиртов и нуклеофильные свойства**

Химические свойства спиртов

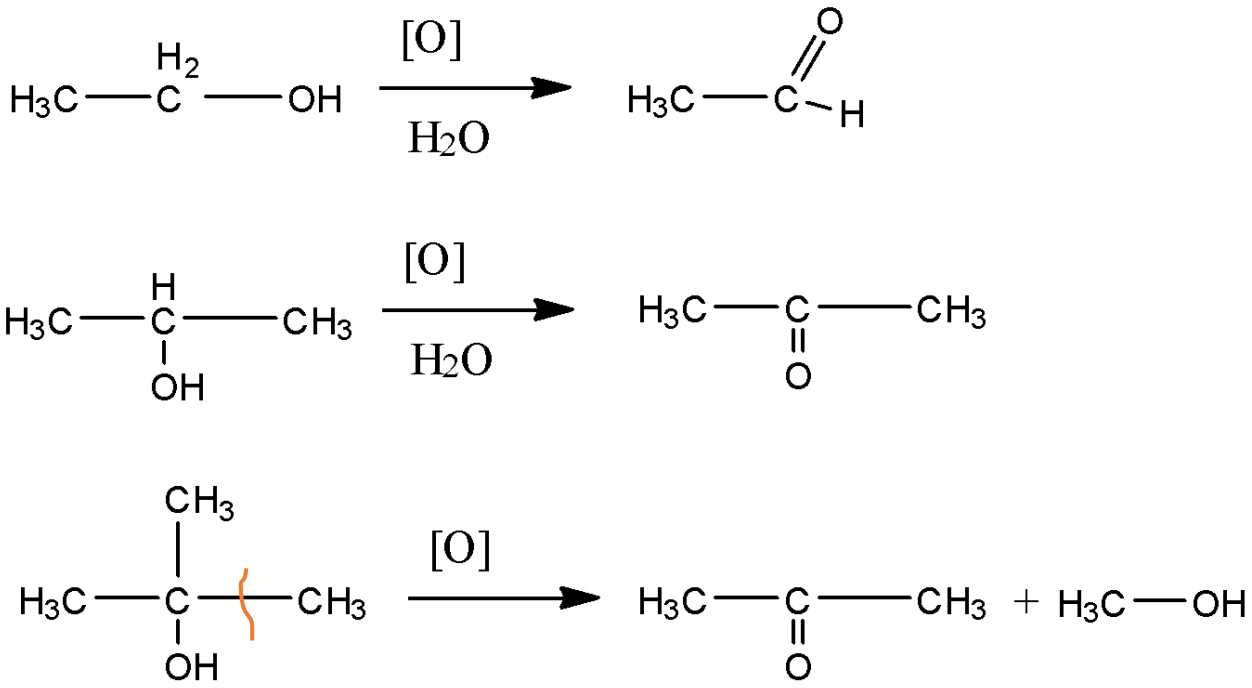
- **1. Кислотные свойства спиртов**
- Взаимодействие с металлами. С ростом углеродной цепочки кислотные свойства уменьшаются. Низшие спирты реагируют активно, высшие – не реагируют.



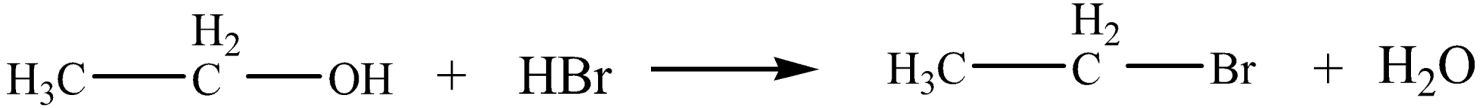
- Взаимодействие с карбоновыми кислотами (реакция этерификации)



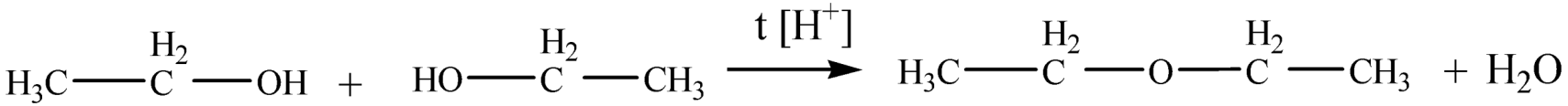
- **2. Реакции окисления**
- Первичные спирты окисляются до альдегидов
- Вторичные спирты окисляются до кетонов
- Третичные спирты окисляются с трудом и образуется два продукта



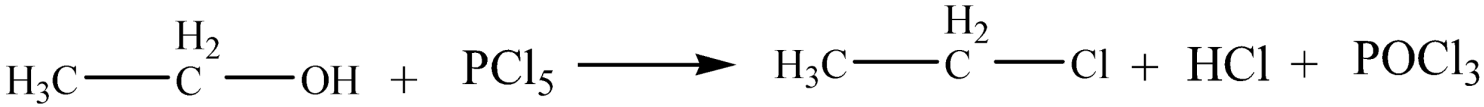
- **3. Основные свойства спиртов**
- Реакция замещения с галогеналканами (S_N)



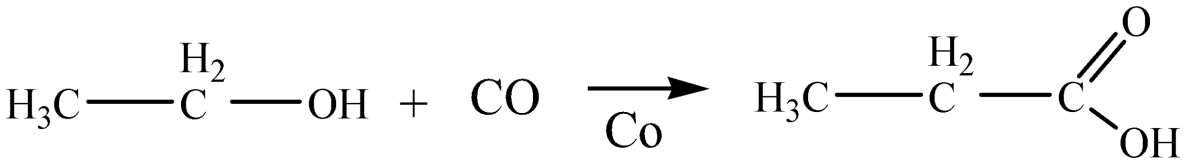
- Образование простых эфиров



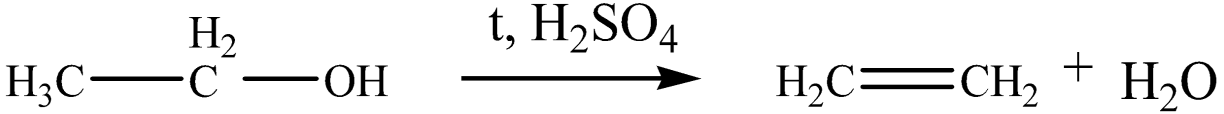
- Взаимодействие с хлоридом фосфора



- **4. Карбанилирование**

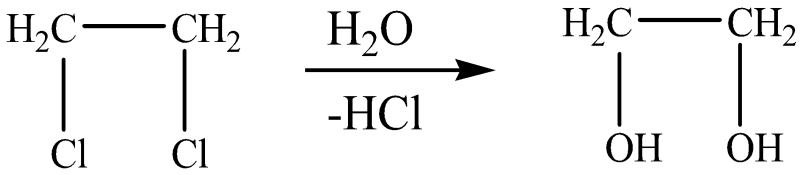


- **5. Реакция дегидратации**



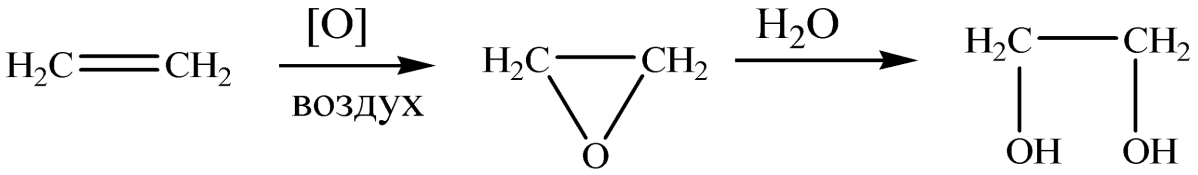
Многоатомные спирты

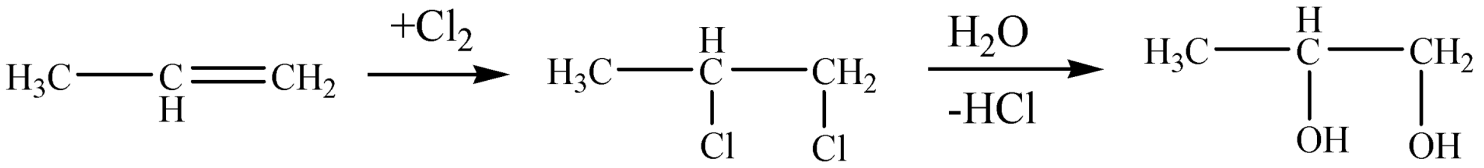
- Получение гидролизом галогенпроизводных



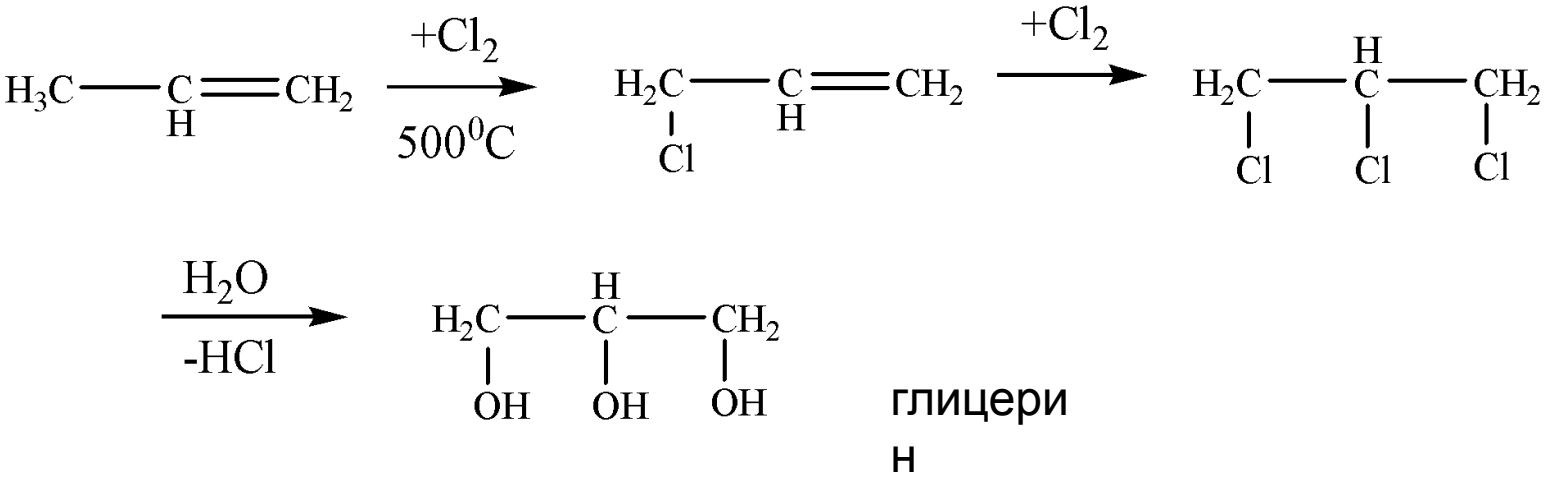
этиленгликоль

- Получение из алкенов





- Получение трехатомных спиртов



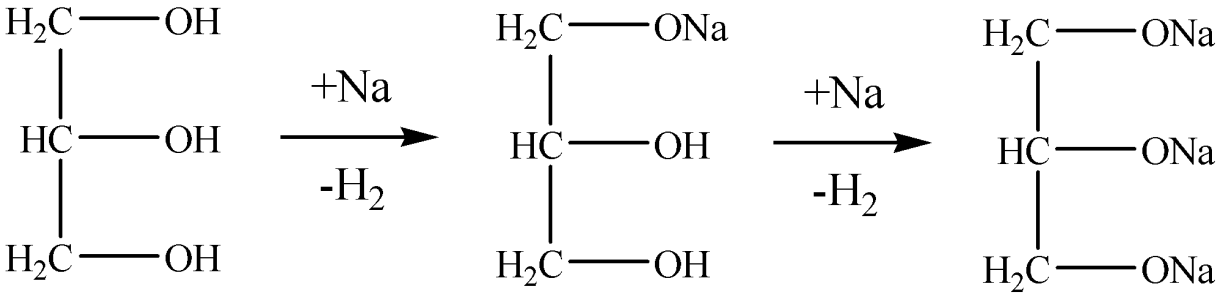
глицерин

Свойства многоатомных спиртов

- Образование ассоциатов за счет водородных связей проявляется у них в большей степени, что связано с большим количеством ОН групп. Это является причиной более **высоких температур кипения**.
- Этиленгликоль и глицерин представляют собой вязкие жидкости.
- По химическим свойствам многоатомные спирты похожи на одноатомные, но т.к. ОН-групп больше, то **кислотные свойства 2-х и 3-х атомных спиртов выше**

Химические свойства многоатомных спиртов

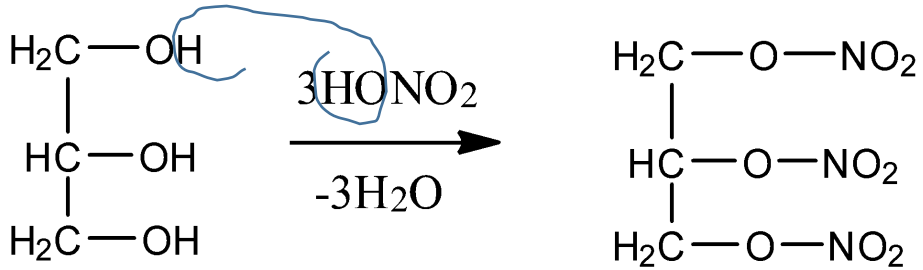
1) Взаимодействие с металлами



Неполный глицерат натрия

Полный глицерат натрия

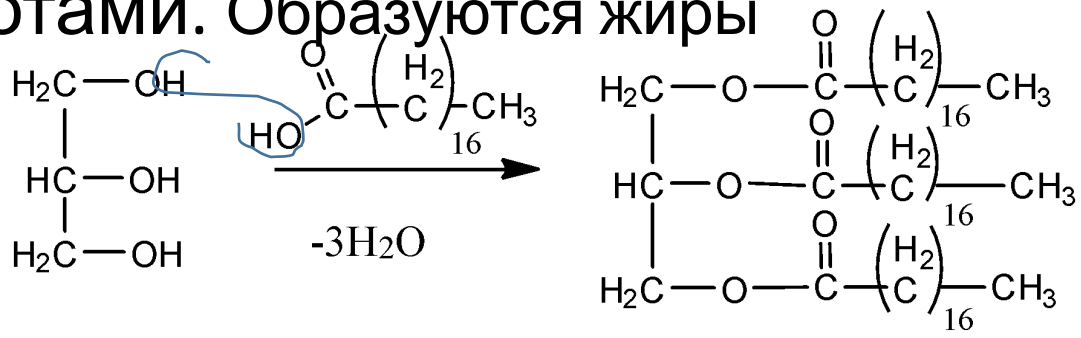
2) Взаимодействие с минеральными кислотами



нитроглицерин

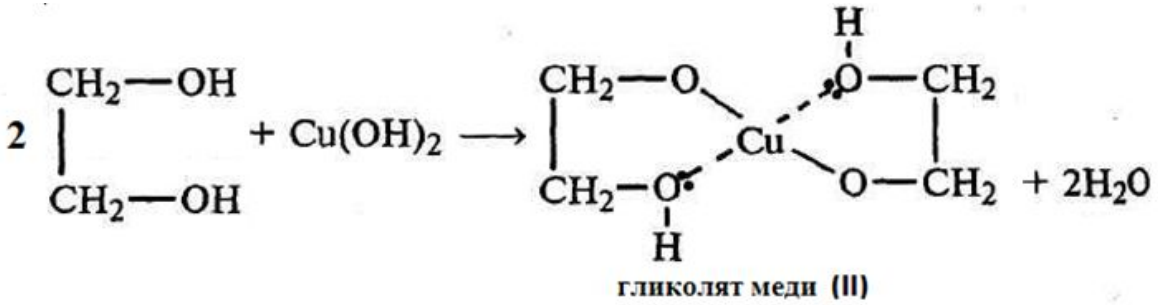
Широко известен благодаря своим взрывчатым и лекарственным свойствам. Впервые синтезирован итальянским химиком Асканио Собреро в 1847 году

3) Взаимодействие с органическими кислотами. Образуются жиры



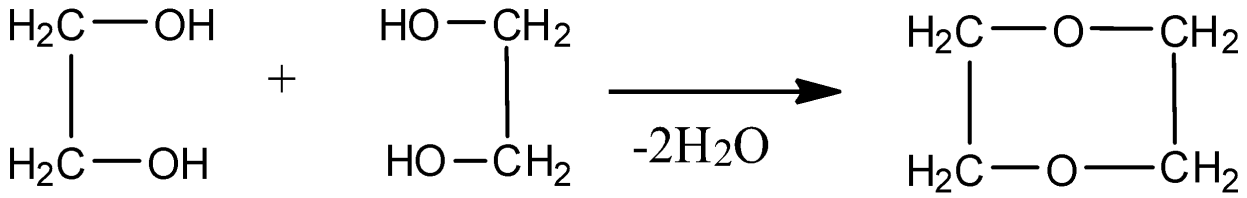
тристеарин

4) Взаимодействие с гидроксидом меди (II).
Качественная реакция на многоатомные спирты



гликолят меди (II)

5) Реакция Фаворского. Образование циклических эфиров



Применение спиртов

- **В органическом синтезе.** Основная доля метилового спирта используется в промышленном синтезе формальдегида
- **В качестве топлива.** Используются в промышленных объёмах три спирта: метанол, этанол и бутанол-1
- **Растворители.** Самым распространённым спиртом среди растворителей является этанол
- **Поверхностно-активные и моющие вещества.** Важнейшим сырьём в производстве современных ПАВ для синтетических моющих средств являются высшие жирные спирты
- **Полимерные материалы и их компоненты.** На основе спиртов синтезируют полиэфиры и полиуретаны
- **Гидравлические жидкости и смазочные материалы.** В производстве тормозных жидкостей широко используют этиленгликоль и эфиры на его основе

- Пестициды и регуляторы роста растений. Галогензамещённые спирты обладают гербицидной и фунгицидной активностью. Свойствами регулятора роста растений обладают этанол, этиленгликоль
- Пищевая промышленность. Основой всех алкогольных напитков является этанол, который получается при сбраживании пищевого сырья — винограда, картофеля, пшеницы и прочих крахмало- или сахаросодержащих продуктов.
- Парфюмерия, косметика и бытовая химия. Спирты довольно широко используются в качестве душистых веществ для составления композиций в парфюмерно-косметической промышленности и производстве отдушек для бытовой химии и прочей потребительской продукции
- Применение спиртов в медицине. Основным спиртом, применяющимся в медицинских целях, является этанол. Его используют в качестве наружного антисептического и раздражающего средства для приготовления компрессов и обтираний. Ещё более широко применяется этиловый спирт для приготовления различных настоек, разведений, экстрактов и прочих лекарственных форм

Токсичность спиртов

- Одноатомные предельные спирты вводят организм в наркозоподобное состояние, а также оказывают токсическое действие
- **Метиловый спирт** – сильный яд (особенно при приёме внутрь) нервного и сердечно-сосудистого действия с выраженным кумулятивным эффектом; поражает органы зрения вплоть до полной слепоты. В больших дозах (30 г и более) вызывает смерть
- **Этиловый спирт** обладает токсическим эффектом. Быстро всасывается через слизистую оболочку желудка и тонкого кишечника, достигая максимальной концентрации в крови через 60—90 минут после его приёма. Этанол вызывает сначала возбуждение, а затем резкое угнетение центральной нервной системы (в том числе разрушает мозговую оболочку); его употребление приводит к нарушению важнейших функций организма, тяжелому поражению органов и систем. Оказывает эмбриотоксическое и тератогенное действие
- Изопропиловый спирт по своему токсическому воздействию напоминает этанол, вызывая угнетение центральной нервной системы и поражая внутренние органы. В высокой концентрации приводит к коме, конвульсиям и летальному исходу (около 3—4 г/кг)
- Этиленгликоль очень токсичен при пероральном попадании в организм, поражает ЦНС и почки