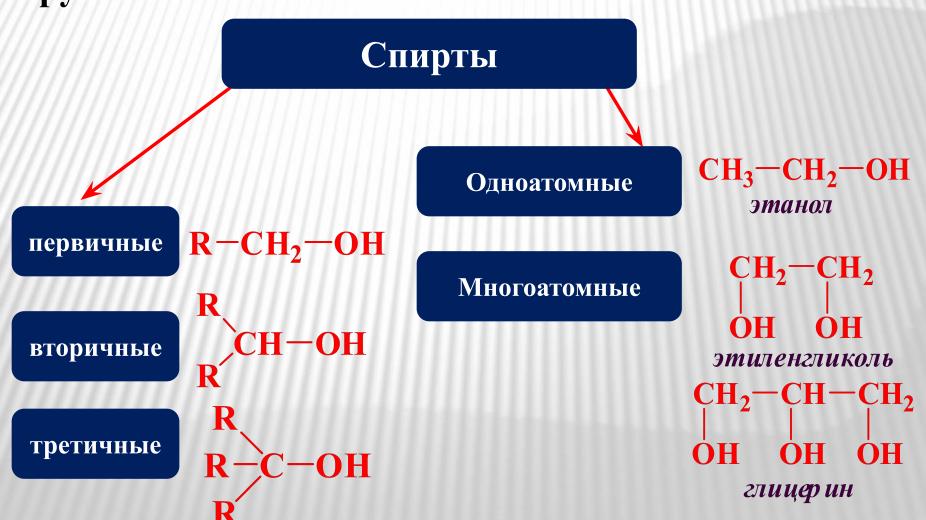
Спирты, фенолы, простые эфиры и их тиоаналоги

Лекция №9

Спирты — это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода у насыщенного атома углерода замещены на ОН-группы.



Способы получения одноатомных спиртов

Гидратация алкенов

$$R-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2O} R-CH-CH_3$$

/ Щелочной гидролиз галогенпроизводных

$$R-CH-CH_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} R-CH-CH_3$$

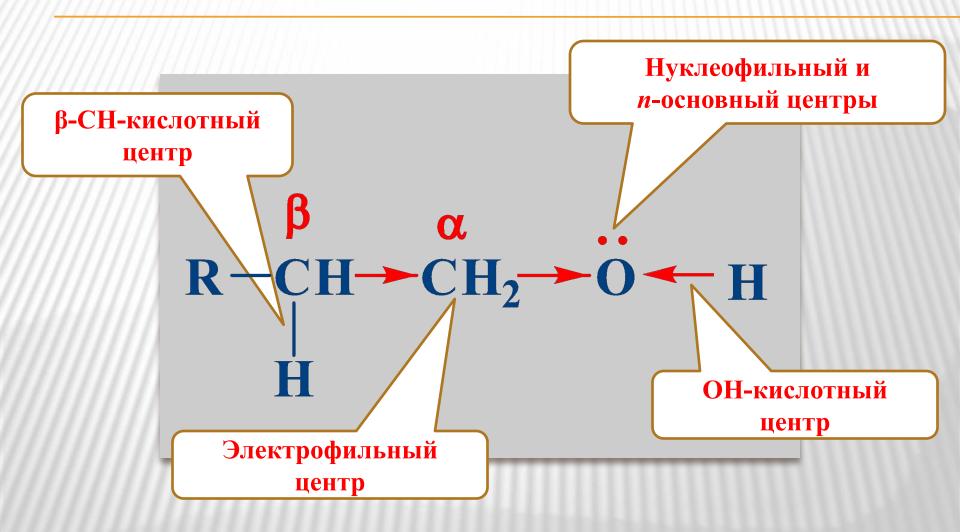
$$\downarrow \\ Hal$$

$$OH$$

Восстановление карбонильных соединений

$$\begin{array}{ccc}
R-C-CH_3 & \xrightarrow{H_2} & R-CH-CH_3 \\
O & OH
\end{array}$$

Реакционные центры в спиртах



Кислотные свойства спиртов

Одноатомные спирты — слабые ОН-кислоты, реагируют только с активными металлами, образуя соли - алкоголяты.

Многоатомные спирты обладают более сильными кислотными свойствами, они обратимо реагируют с безводными щелочами.

$$CH_{2}$$
-OH $+ Cu(OH)_{2}$ CH_{2} -O $+ Cu(OH)_{2}$ CH_{2} -O $+ CH_{2}$ $+ CH_{2}$ O $+ CH_{2}$

гликолят меди

Образование ярко окрашенных комплексов с ионами меди (II) – качественная реакция на вицинальные многоатомные спирты.

Реакции с участием нуклеофильного центра

Алкилирование (реакция Вильямсона)

✓ Ацилирование

$$CH_{3}CH_{2}OH + CH_{3}COOH$$
 $\stackrel{\text{H}^{+}}{=}$ $CH_{3}-C$ $\stackrel{\text{O}}{=}$ $H_{2}O$ $OC_{2}H_{5}$ $\xrightarrow{\text{этил ацетат}}$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OH$ $CH_{2}-OHO_{2}$ $CH_{2}-OH$

Реакции с участием электрофильного центра

ОН-группа является плохо уходящей группой, поэтому, чтобы ее заместить, необходимо превратить ее в хорошо уходящую группу (H,O).

$$R-OH + HHal \longrightarrow R-Hal + H_2O$$

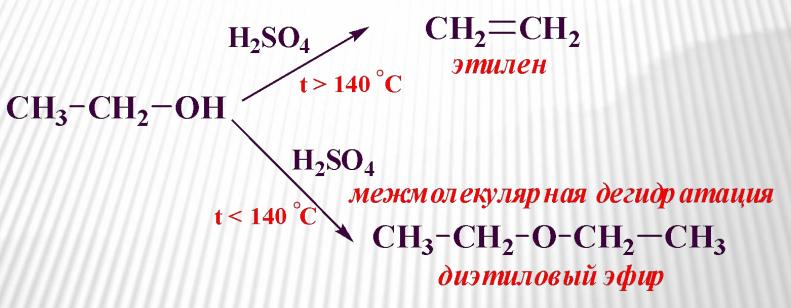
Проба Лукаса

$$R-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R-Hal + H_2O$$

- ✓ Третичные спирты быстрое расслоение смеси на 2 фазы;
- ✓ Первичные спирты прозрачные, изменений нет.

Реакции с участием СН-кислотного центра (дегидратация)

внутр имолекулярная дегидр атация



Окисление спиртов

✓ Первичные спирты окисляются до альдегидов, а затем — до карбоновых кислот

$$R-COOH \xrightarrow{KMnO_4} R-CH_2OH \xrightarrow{CuO} R-C \xrightarrow{H^+, t} R-CH_2OH \xrightarrow{T} R-C \xrightarrow{H}$$
 Вторичные спирты окисляются легче первичных

кетонов

$$R_1$$
-CH- R_2 $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7}$ R_1 -C- R_2 OH \xrightarrow{O} ОН \xrightarrow{O}

$$R_{1}$$

$$CH-OH$$

$$CH-OH$$

$$CH-OH$$

$$R_{2}$$

$$+ (CH_{3}COO)_{4}Pb \longrightarrow R_{2}$$

$$+ (CH_{3}COO)_{2}Pb$$

$$+ (CH_{3}COO)_{2}Pb$$

Фенолы — это производные аренов, в которых один или несколько атомов водорода у ароматического кольца замещены на ОН-группы.

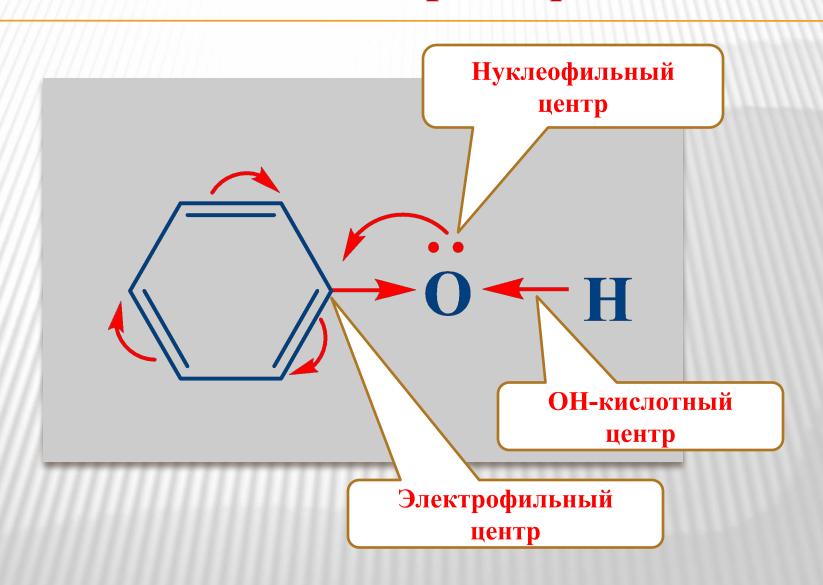
Способы получения фенолов

🖊 Кумольный способ (окисление изопропилбензола)

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

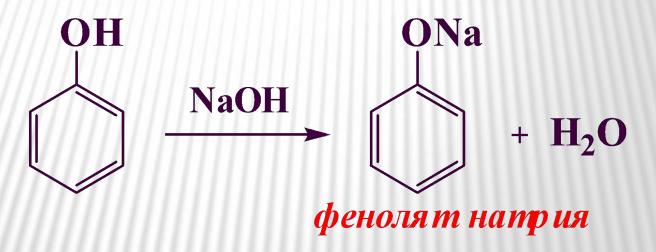
- Сплавление солей ароматических сульфокислот со щелочами
- Разложение солей диазония

Реакционные центры в фенолах



Кислотные свойства фенолов

В отличие от спиртов фенолы обладают более сильными кислотными свойствами и способны взаимодействовать не только с активными металлами, но и со щелочами с образованием солей — фенолятов.



Кислотные свойства многоатомных фенолов выражены сильнее, чем у одноатомных фенолов.

Реакции с участием нуклеофильного центра

✓ Алкилирование

$$O-CH_3$$
 OH $O-C_2H_5$ (CH₃O)₂SO₂ $NaOH$ C_2H_5Br фенетол

✓ Ацилирование

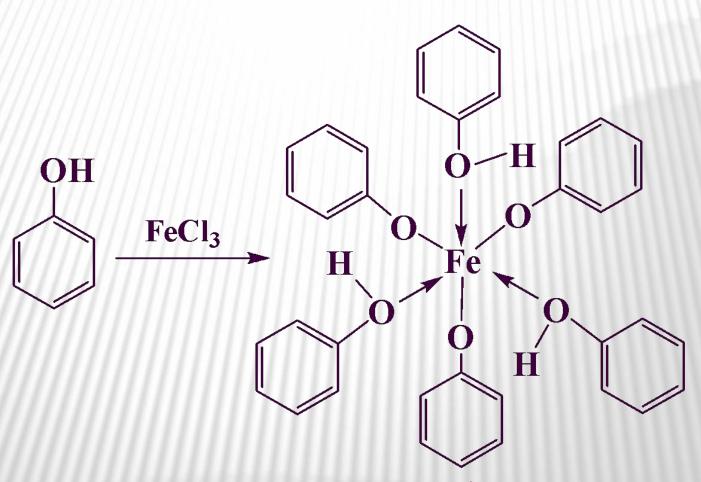
Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце

2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)

Окислительно-восстановительные реакции фенолов

$$\begin{array}{c|c}
OH & OH \\
\hline
& 3 H_2 \\
\hline
& kat, t, p
\end{array}$$

Качественная реакция на фенолы



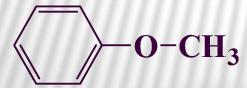
ком плекс сине-фиолетового цвета

Простые эфиры — это соединения общей формулы R_1 -O- R_2 , где R_1 и R_2 — углеводородные радикалы.



Ациклические

СН₃—СН₂—О—СН₂—СН₃
диэтиловый эфир



метилфениловый эфир (анизол)

Циклические



оксолан (тетр агидр офуран)

Расщепление простых эфиров

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
CH_{3} \\
CH_{2} \\
CH_{2} \\
CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
CH_{3} \\
CH_{3} \\
CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
CH_{3} \\
CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
CH_{3}
\end{array}$$

Тиолы — это производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на меркаптогруппу SH.

R—SH

Сульфиды — это серные аналоги простых эфиров, имеющие общую формулу R₁-S-R₂.

 R_1 —S— R_2

Кислотные свойства тиолов

Тиолы обладают повышенной кислотностью по сравнению со спиртами, реагируют как с активными металлами, так и со щелочами, образуя соли - тиоляты.

$$CH_3CH_2SH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2SNa + H_2O$$

этантиолят натр ия

С соединениями тяжелых металлов тиолы образуют нерастворимые соли. Это свойство используется в фармации для создания специфических антидотов.

Окисление тиолов

Мягкое окисление

$$R - SH \xrightarrow{H_2O_2} R - S - S - R$$

$$\frac{\partial u cynb \phi u \partial}{\partial u cynb \phi u \partial}$$

Жесткое окисление

$$R - SH \xrightarrow{[O]} R - S - OH \xrightarrow{[O]} R - S - OH$$
 сульфиновая кислота сульфоновая кислота

 $[O] = HNO_3$, $KMnO_4$, CH_3COOOH