# СПИРТЫ

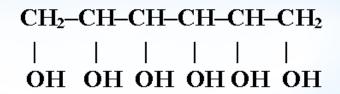
#### І.Классификация спиртов

1. В зависимости от количества -ОН групп спирты бывают:

- а) одноатомные  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3-CH_2-CH_2OH$
- б) двухатомные (диолы, гликоли)

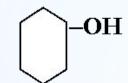
в) трёхатомные (триолы)

г) многоатомные



### 2. В зависимости от строения углеводородного скелета спирты бывают:

- а) алифатические
  - насыщенные CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
  - ненасыщенные  $CH_2 = CH CH_2 OH$ ,  $CH = C CH_2 OH$
- б) циклические



в) ароматические

# 3. В зависимости от характера углеродного атома, несущего гидроксильную группу, спирты бывают:

1) первичные

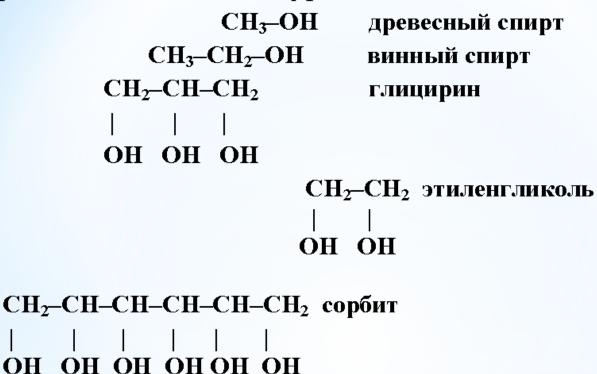
$$CH_3 - CH_2 - OH$$

2) вторичные

3) третичные

#### П.Изомерия и номенклатура

1. Тривиальная номенклатура:



2. Рациональная номенклатура: СН<sub>3</sub>—ОН метиловый спирт СН<sub>3</sub>—СН<sub>2</sub>—ОН этиловый спирт

СН<sub>3</sub>-С-СН<sub>3</sub> третбутиловый спирт ОН

5

#### 3. Систематическая номенклатура IUPAC:

28.12.2015

6

#### 4. Карбинольная номенклатура:

За основу принимается карбинол СН<sub>3</sub>- ОН, остальные соединения рассматриваются как алкил- и арилзамещенные карбинола

#### III. Способы получения

Если в результате химической реакции образуется двухатомный спирт и две гидроксильные группы находятся при одном С атоме, то происходит выделение воды и образование альдегида или кетона

Если в результате химической реакции образуется трёхатомный спирт и три гидроксильные группы находятся при одном С атоме, то происходит выделение воды и образование кислоты

CI OH O

$$|CH_3-C-C| + 3H_2O \xrightarrow{-3HCl} CH_3-C-OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-C-OH$$

OH OH

#### Если гидроксильная группа находится при углероде с ненасыщенной связью, то происходит кетоенольная таутомерия

(правило Эльтекова)

#### Промышленное получение спиртов

#### 1. Получение метилового спирта:

До 1925 года метанол получали пиролизом древесины. В настоящее время его получают присоединением водорода к угарному газу (Баденская фабрика; Патар). Для проведения процесса требуются высокие температуры (около  $450^{\circ}$ C), давление (200 атм) и катализатор (ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

$$CO + 3 H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

- \*Метанол является очень важным промышленным продуктом: он используется в производстве формальдегида, сложных эфиров, напр. диметилтерефталата, и др. продуктов и как растворитель.
- \*Продукт окисления метанола формальдегид используется в производстве фенолоформальдегидных смол, карбамидных смол, изопрена и др. важных продуктов

#### 2. Получение этилового спирта

1) брожение глюкозы

2) гидратация этилена

$$H_2C=CH_2 + H_2O \xrightarrow{70 \text{ атм. } 300^{\circ}C}$$
  $CH_3-CH_2-OH_3$ 

#### 3. Получение изопропилового спирта

1) гидратация пропилена

$$H_2C = CH - CH_3 + H_2O$$
  $\xrightarrow{70 \text{ атм. } 300^{\circ}C}$   $CH_3 - CH - CH_3$  OH

#### Лабораторные способы получения

#### 1.Гидролиз галогенопроизводных углеводородов:

$$CH_3$$
— $CH_2$ — $CI + H_2O \longrightarrow CH_3$ — $CH_2$ — $OH + HCI$ 
 $CH_3$ — $CH_2$ — $CI + NaOH \longrightarrow CH_3$ — $CH_2$ — $OH + NaCI$ 
вод.р.

#### 2. Гидратация олефинов:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+ Al_2O_3} CH_3 - CH_2 - OH$$
 (по правилу Марковникова)

Механизм реакции:

$$CH_2 = CH - CH_3 + H^{\dagger} \longrightarrow CH_3 - CH^{\dagger} - CH_3 \longrightarrow$$

12

#### 3. Синтез спиртов из карбонильных соединений при помощи реактива Гриньяра

- 1) синтез из альдегидов:
  - а) синтез первичных спиртов

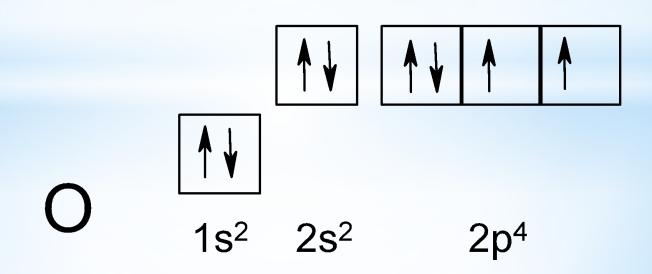
#### используется только муравьиный альдегид

#### б) синтез вторичных спиртов используется любой альдегид

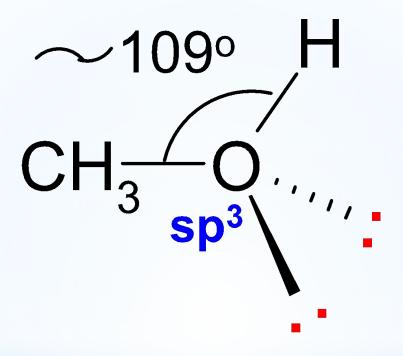
#### 2) синтез из кетонов (синтез третичных спиртов):

#### 3) синтез из сложных эфиров:

# IV. Электронное строение атома кислорода



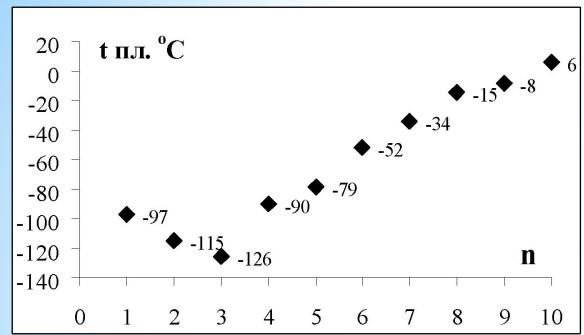
17



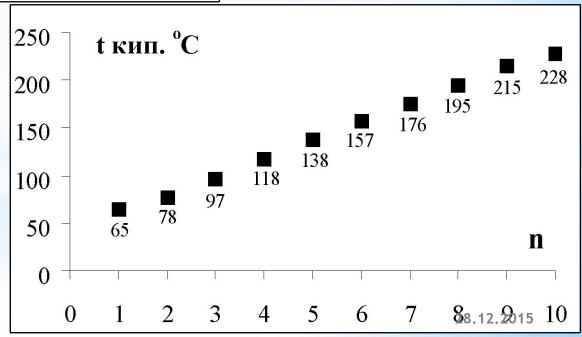
#### V. Физические свойства

- \*Гидроксигруппа является сильно полярной группой, поэтому низшие спирты растворяются в воде неограниченно: метанол, этанол, пропанол смешиваются с водой во всех отношениях.
- \*С увеличением количества атомов углерода спирты всё более начинают напоминать углеводороды.
- \*Растворимость амилового спирта (пентанола-1) 2,7 г/ 100 мл,
- \*растворимость октанола-1 0,059 г/ 100 г.

9 28.12.201



Низшие члены гомологического ряда спиртов являются жидкостями и, начиная с С<sub>12</sub> одноатомные спирты становятся твёрдыми телами

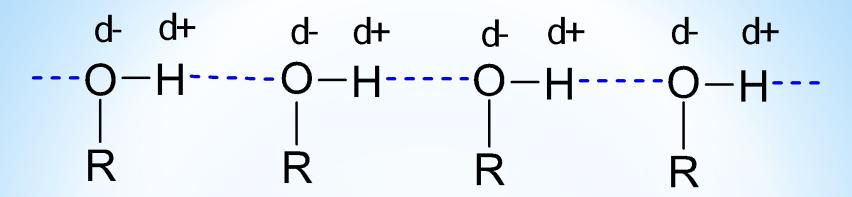


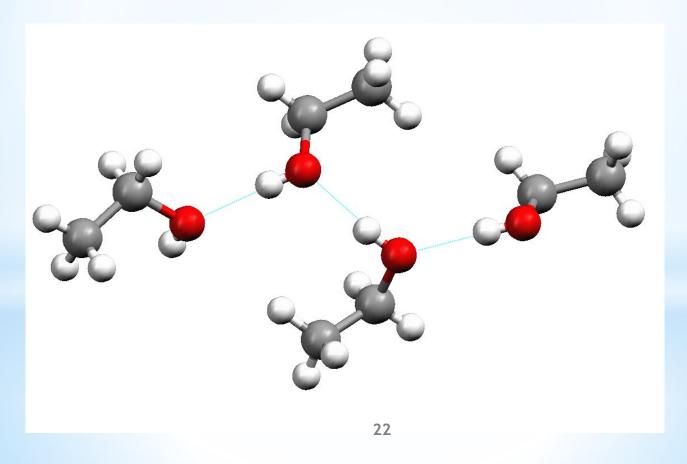
# Температуры кипения спиртов являются аномально высокими по сравнению с температурами кипения изомерных им простых эфиров

### Сопоставление температур кипения изомерных спиртов и простых эфиров

спирт	формула	Т. кип. ℃	Эфир	формула	Т. кип. ℃
этиловый	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78	диметиловый	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-24
бутиловый	C₄H <sub>9</sub> OH	118	диэтиловый	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+34.6
гексиловый	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	157	дипропиловый	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	141

21 28.12.2015







Метиловый спирт сильный яд (особенно при приеме внутрь) нервного и сердечнососудистого действия; поражает органы зрения вплоть до полной слепоты. В больших дозах (30 грамм и более) вызывает смерть

Этиловый спирт обладает токсическим эффектом. Быстро всасывается через слизистую оболочку желудка и тонкого кишечника, достигая максимальной концентрации в крови через 20-60 минут после его приёма, вызывая вначале возбуждение, а затем резкое угнетение центральной нервной системы (в том числе разрушает мозговую оболочку)

Этиленгликоль — очень токсичен при попадании в организм; поражает ЦНС и почки, вызывает гемолиз эритроцитов; обладает мутагенным действием

Аллиловый спирт — вызывает острое отравление, в больших количествах при приеме внутрь — потеря сознания, тяжёлая кома и смерть.

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

24 28.12.2015

#### VI. Химические свойства



#### Реакции поликонденсации

#### 1. Кислотные свойства спиртов

Спирты подобно воде способны проявлять как кислотные, так и основные свойства.

Как слабые кислоты, спирты способны диссоциировать по связи O-H с образованием алкоксид-иона:

$$R - OH + H_2O \longrightarrow R - O^- + H_3O^+$$

Кислотные характеристики спиртов оценивают по константе кислотности:

$$K_a = \frac{[R - O][H_3O]^{\dagger}}{[R - OH]}$$

1) реакции со щелочными металлами:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3ONa + H_2$$

алкоголят натрия, метилат натрия

## Опыт 1. Взаимодействие спиртов с металлическим натрием

С увеличением количества атомов углерода кислотные свойства спиртов уменьшаются

2) реакции этерификации (реакции взаимодействия с карбоновыми кислотами):

ОН О 
$$| CH_3-C=O + CH_3OH \xrightarrow{+H^+} CH_3-C-O-CH_3 + H_2O$$
 уксусная кислота

#### Механизм реакции:

#### Кислотные свойства спиртов изменяются в следующем ряду:

$$CH_{3} \\ H_{2}O > CH_{3} - OH > CH_{3} - CH_{2} - OH > CH_{3} - CH_{-}CH_{3} > CH_{3} - C - OH \\ | & | \\ OH & CH_{3} \\ \\$$

#### 2. Реакции нуклеофильного замещения

Реакционная способность спиртов в реакциях нуклеофильного замещения

аллиловый спирт, бензиловый спирт > третичный спирт >

>вторичный спирт > первичный спирт > метиловый спирт

Реакционная способность галогеноводородов в реакциях нуклеофильного замещения

HJ > HBr > HCl > HF

1)  $CH_3OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$ 

2) 
$$3 \text{ CH}_3\text{OH} + \text{PCl}_3 \longrightarrow 3 \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_3\text{PO}_3$$

3) 
$$CH_3OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3Cl + POCl_3 + HCl$$

4) 
$$CH_3OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3Cl + SO_2 + HCl$$

#### Опыт 2. Взаимодействие этилового спирта с бромоводородом

1. NaBr + 
$$H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HBr$$
2. HBr +  $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$  бромоэтан

#### 3. Реакции элиминирования (реакции отщепления)

1) реакции внутримолекулярной дегидратации:

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{+H^+} CH_2 = CH - CH_3 + H_2O$$

Механизм реакции:

$$\begin{array}{c} H-O^{^{+}}-H\\ & |\\ CH_{3}-CH_{2}-CH_{2}-OH \xrightarrow{H^{^{+}}} CH_{3}-CH_{2}-CH_{2} \xrightarrow{-H_{2}O} CH_{2}^{^{+}}-CH_{2}-CH_{3} \xrightarrow{} \end{array}$$

$$\longrightarrow$$
 CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>

#### 4. Реакции окисления

1) Окисление первичных спиртов:

2) Окисление вторичных спиртов:

3) Окисление третичных спиртов:

Третичные спирты окисляются тяжело и только в кислой среде (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$   $+H_2SO_4$   $KMnO_4+H_2SO_4$   $CH_3-C-CH_3$   $+H_2SO_4$   $CH_3-C-CH_2$   $CH_3-C-CH_3$   $+H_2O$   $CH_3-C-CH_3$   $+H_2O$   $CH_3-C-CH_3$   $+H_2O$   $CH_3-C-CH_3$   $+H_2O$   $CH_3-C-CH_3$   $+H_2O$   $H_3$   $H_3$   $H_4$   $H_4$   $H_4$   $H_5$   $H_4$   $H_5$   $H_5$ 

## **МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ**

## 1. Изомерия и номенклатура

этиленгликоль

глицерин

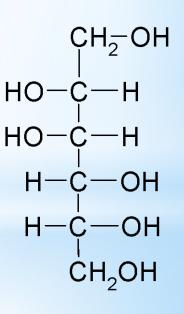
эритрит

Многоатомные спирты имеют общее название глициты

рибит

КСИЛИТ

$$CH_{2}-OH$$
 $-C-OH$ 
 $-C-OH$ 
 $-C-OH$ 
 $-C-OH$ 
 $-C-OH$ 
 $-C-OH$ 
 $-C-OH$ 



**D-сорбит** (D-глюцит) дульцит

**D-** маннит

Многоатомные спирты часто встречаются в природе.

Сорбит содержится в плодах рябины (лат. sorbus - рябина),

Маннит - в так называемой манне застывшем сока ясеня

**Дульцит** - содержится в мадагаскарской манне.

#### 2. Физические и биологические свойства

- \*Этиленгликоль и пропиленгликоль являются высококипящими жидкостями, глицерин представляет собой очень вязкую жидкость. Многоатомные спирты с количеством гидроксигрупп больше трёх являются твёрдыми телами.
- \*Многоатомные спирты прекрасно растворяются в воде. Это обусловлено наличием нескольких полярных групп -ОН. Водные растворы этиленгликоля не замерзают при очень низкой температуре, поэтому используются как антифризы в системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания.
- \*Почти все многоатомные спирты обладают сладким вкусом. Поэтому ксилит и сорбит используются в питании больных диабетом.

28.12.2015

#### 3. Химические свойства:

1) кислотные свойства а) образование комплексных солей

Качественная реакция на многоатомные спирты образующееся комплексное соединение имеет интенсивную васильковую окраску

2 
$$CH_{2}^{-}OH$$
 +  $Cu(OH)_{2}$  +  $2 NaOH$   $\longrightarrow$  2  $Na^{+}\begin{bmatrix} CH_{2}^{-}O & O-CH_{2} \\ CH_{2}^{-}O & O-CH_{2} \end{bmatrix}^{2-}$  +  $4H_{2}O$ 

## б) образование жиров

глицерин стеариновая кислота

тристеароилглицерин (тристеарин)

### в) образование нитратов

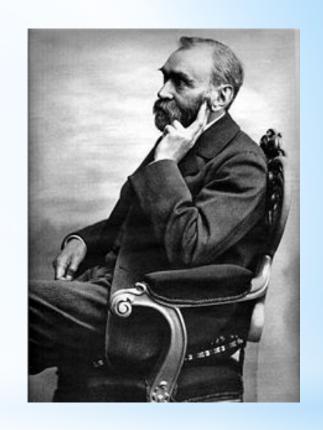
$$CH_{2}^{-}OH + HONO_{2}$$
 $CH_{2}^{-}OH + HONO_{2}$ 
 $CH_{2}^{-}OH + HONO_{2}$ 
 $CH_{2}^{-}OH + HONO_{2}$ 
 $CH_{2}^{-}OH + HONO_{2}$ 
 $CH_{2}^{-}OH + HONO_{2}$ 

нитроглицерин

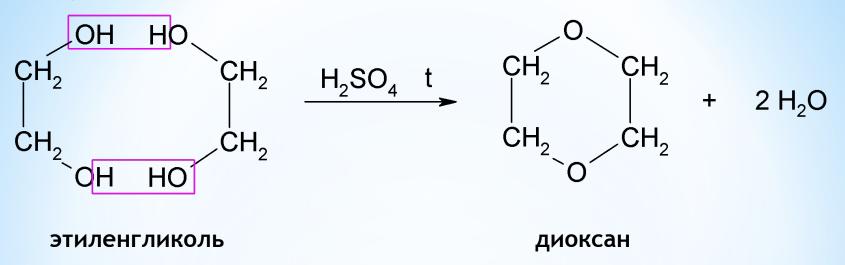
28.12.2015

Нитроглицерин используется во взрывчатых веществах - динамитах и бездымных порохах - баллиститах. Динамит и баллистит были изобретены А. Нобелем в 1867 и 1888 годах.

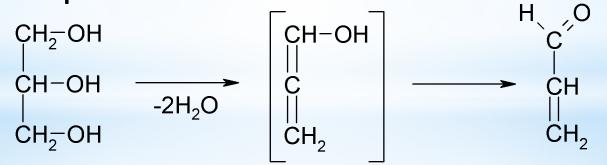
В медицине нитроглицерин используется как сосудорасширяющее средство, используется при приступах стенокардии.



г) образование циклических эфиров



2. Реакции элиминирования - внутримолекулярная дегидратация.



глицерин

пропадиенол

акролеин

#### 3. Реакции окисления

$$CH_{2}$$
—OH  $CH_{2}$ —OH

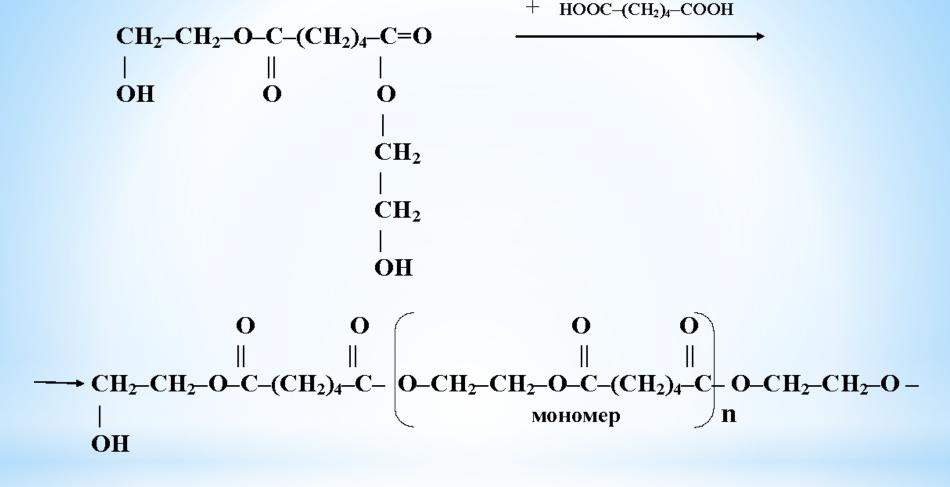
При действии мягких окислителей  $(H_2O_2/Fe^{2+}, O_2/Pt, Br_2/coдa)$  окисляется только одна спиртовая группа - первичная или вторичная.

Более сильные окислители ( $CrO_3$ ,  $KMnO_4$ ) окисляют многоатомные спирты до карбоновых кислот, кетонов и углекислого газа и воды.

## 4. Реакции поликонденсации

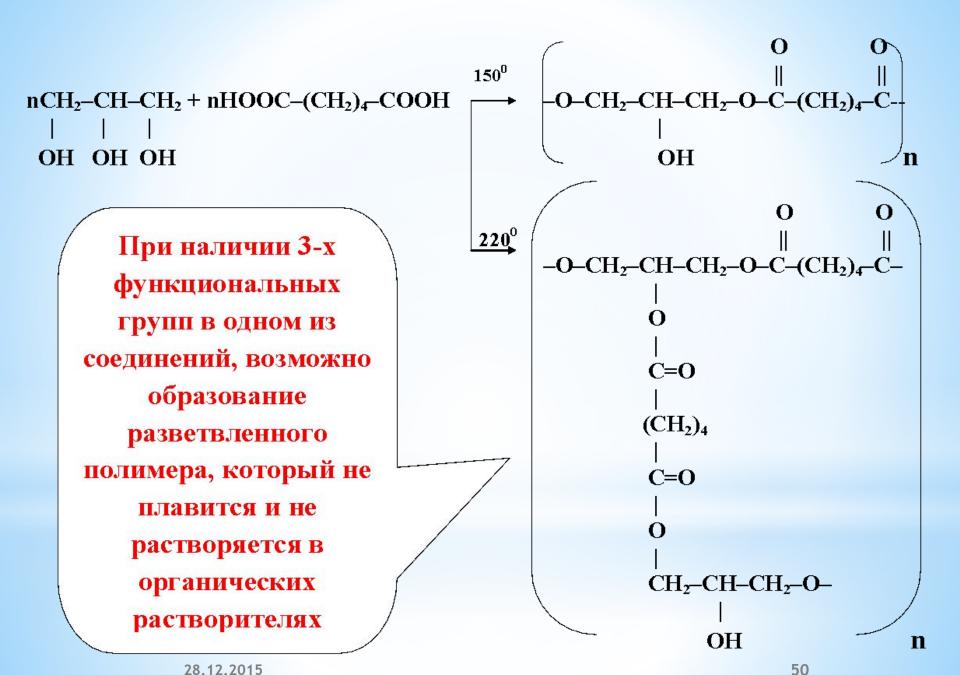
Реакции поликонденсации - процессы образования высокомолекулярных соединений за счет наличия двух и более функциональных групп.

28.12.2015 48



**ВМС** линейного строения - легкоплавкий и хорошо растворимый полимер в различных растворителях

28.12.2015 49



# Спасибо за Ваше внимание!

28.12.2015