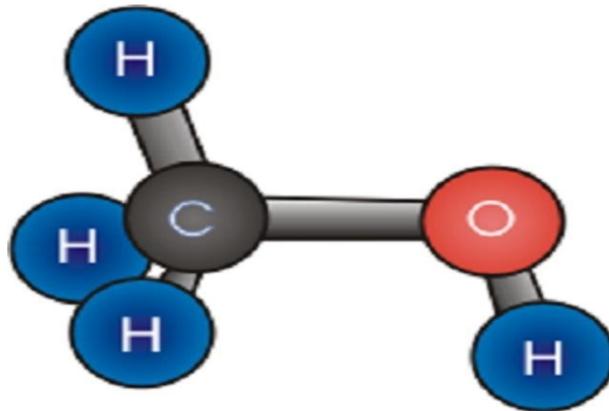


Спирты

Выполнил студент
1-го курса
Группы ИБ-12
Кузнецов Станислав
Преподаватель: Вера
Спиридоновна.

Что такое спирты?

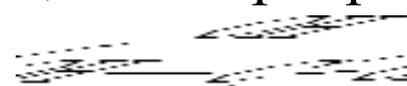
- **СПИРТЫ** (алкоголи) – класс органических соединений, содержащих одну или несколько группировок С–ОН, при этом гидроксильная группа ОН связана с алифатическим атомом углерода (соединения, у которых атом углерода в группировке С–ОН входит в состав ароматического ядра, называются фенолами).
- Спирты представляют собой обширный и разнообразный класс соединений: они весьма распространены в природе и часто выполняют важные функции в живых организмах. Спирты являются важными соединениями с точки зрения органической синтеза, не только представляя интерес как целевые продукты, но и как промежуточные вещества, имеющие ряд уникальных химических свойств. Кроме того, спирты являются промышленно важными продуктами и находят широчайшее применение как в промышленности, так и в повседневной жизни.



Модель молекулы простейшего спирта – Метанола

Классификация спиртов

- Классификация спиртов разнообразна и зависит от того, какой признак строения взят за основу.
- 1. В зависимости от количества гидроксильных групп в молекуле спирты делят на:
 - а) одноатомные (содержат одну гидроксильную ОН-группу), например, метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
 - б) многоатомные (две и более гидроксильных групп), например, этиленгликоль

 - $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, глицерин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.

- Соединения, в которых у одного атома углерода гидроксильных группы, в большинстве случаев нестабильны и легко превращаются в альдегиды, отщепляя при этом воду: $\text{RCH}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{RCH}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ есть две
- Спирты, содержащие три группы ОН у одного атома углерода, не существуют.

- 2) По типу атома углерода, с которым связана группа ОН, спирты делят на:
 - а) первичные, у которых ОН-группа связана с первичным атомом углерода. Первичным называют атом углерода (выделен красным цветом), связанный всего с одним углеродным атомом. Примеры первичных спиртов – этанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, пропанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.
 - б) вторичные, у которых ОН-группа связана с вторичным атомом углерода. Вторичный атом углерода (выделен синим цветом) связан одновременно с двумя атомами углерода, например, вторичный пропанол, вторичный бутанол (рис. 1).

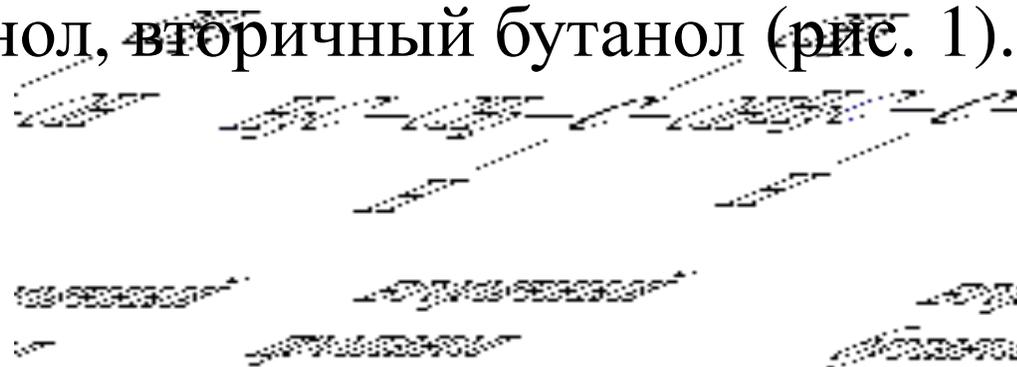


Рис.1. Строение вторичных спиртов

- в) третичные, у которых ОН-группа связана с третичным атомом углерода. Третичный углеродный атом (выделен зеленым цветом) связан одновременно с тремя соседними атомами углерода, например, третичный бутанол и пентанол (рис. 2).

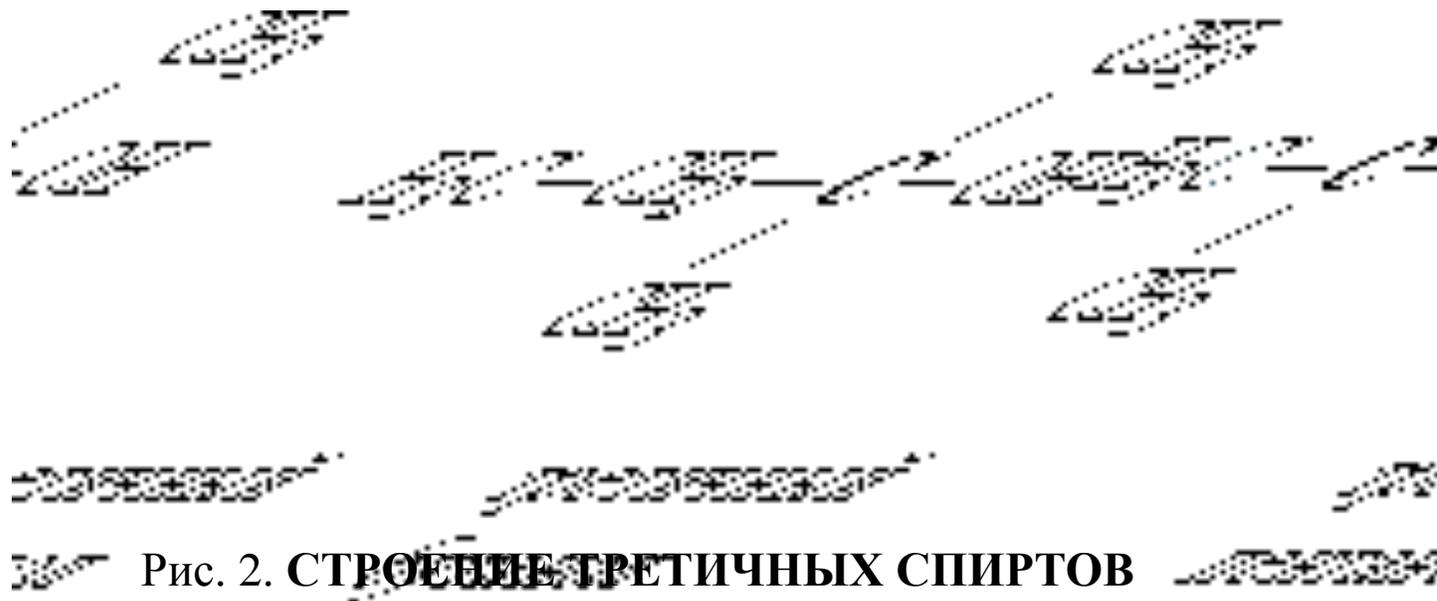
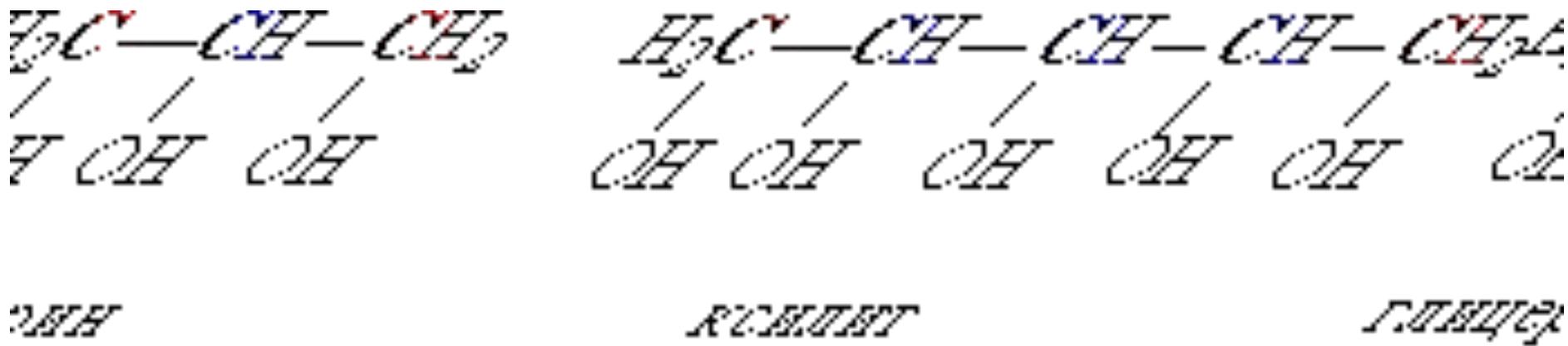


Рис. 2. СТРОЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ

- В соответствии с типом углеродного атома присоединенную к нему спиртовую группу также называют первичной, вторичной или третичной.
- У многоатомных спиртов, содержащих две или более ОН-групп, могут присутствовать одновременно как первичные, так и вторичные НО-группы, например, в глицерине или ксилите (рис. 3).



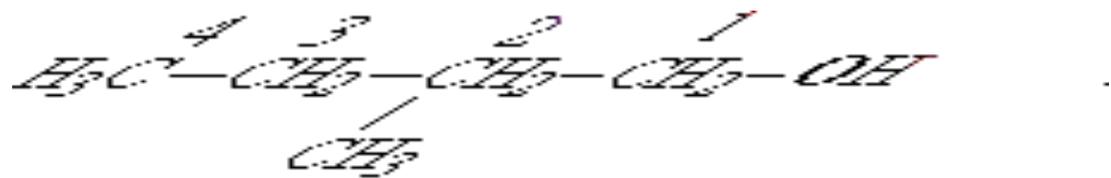
- **Рис. 3. СОЧЕТАНИЕ В СТРУКТУРЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ОН-ГРУПП.**
- 3. По строению органических групп, связанных ОН-группой, спирты подразделяют на предельные (метанол, этанол, пропанол), непредельные, например, аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, ароматические (например, бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), содержащие в составе группы R ароматическую группу.
- Непредельные спирты, у которых ОН-группа «примыкает» к двойной связи, т.е. связана с атомом углерода, участвующим одновременно в образовании двойной связи (например, виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$), крайне нестабильны и сразу же изомеризуются (см. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ) в альдегиды или кетоны:
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$

Номенклатура спиртов.

Для распространенных спиртов, имеющих простое строение, используют упрощенную номенклатуру: название органической группы преобразуют в прилагательное (с помощью суффикса и окончания «овый») и добавляют слово «спирт»:

CH_3OH	метиловый спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	этиловый спирт
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHOH}$	изопропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	бутиловый спирт

- в том случае, когда строение органической группы более сложное, используют общие для всей органической химии правила. Названия, составленные по таким правилам, называют систематическими. В соответствии с этими правилами, углеводородную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена ОН-группа. Далее используют эту нумерацию, чтобы указать положение различных заместителей вдоль основной цепи, в конце названия добавляют суффикс «ол» и цифру, указывающую положение ОН-группы (рис. 4):



2-метил-1-бутанол

2-мет.

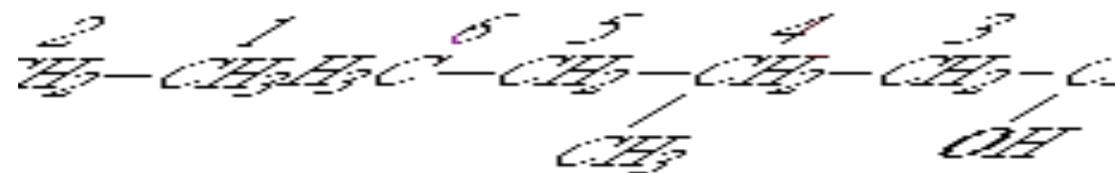
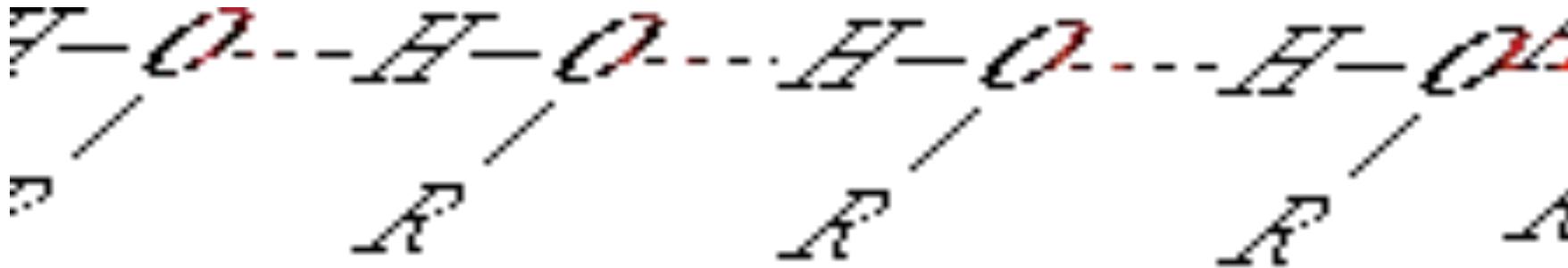


Рис. 4. **СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ НАЗВАНИЯ СПИРТОВ.** Функциональные (ОН) и замещающие (CH₃) группы, а также соответствующие им цифровые индексы выделены различающимися цветами.

- Систематические названия простейших спиртов составляют по тем же правилам: метанол, этанол, бутанол. Для некоторых спиртов сохранились тривиальные (упрощенные) названия, сложившиеся исторически: пропаргиловый спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, глицерин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, фенетиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Физические свойства спиртов.

- Спирты растворимы в большинстве органических растворителей, первые три простейших представителя – метанол, этанол и пропанол, а также третичный бутанол $(\text{H}_3\text{C})_3\text{COH}$ – смешиваются с водой в любых соотношениях. При увеличении количества атомов С в органической группе начинает сказываться гидрофобный (водоотталкивающий) эффект, растворимость в воде становится ограниченной, а при R, содержащем свыше 9 атомов углерода, практически исчезает.
- Благодаря наличию OH-групп между молекулами спиртов возникают водородные связи.



- Рис. 5. **ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В СПИРТАХ** (показаны пунктиром)
- В результате у всех спиртов более высокая температура кипения, чем у соответствующих углеводородов, например, T. кип. этанола $+78^\circ\text{C}$, а T. кип. этана $-88,63^\circ\text{C}$; T. кип. бутанола и бутана соответственно $+117,4^\circ\text{C}$ и $-0,5^\circ\text{C}$.

Химические свойства спиртов.

- Спирты отличаются разнообразными превращениями. Реакции спиртов имеют некоторые общие закономерности: реакционная способность первичных одноатомных спиртов выше, чем вторичных, в свою очередь, вторичные спирты химически более активны, чем третичные. Для двухатомных спиртов, в том случае, когда ОН-группы находятся у соседних атомов углерода, наблюдается повышенная (в сравнении с одноатомными спиртами) реакционная способность из-за взаимного влияния этих групп. Для спиртов возможны реакции, проходящие с разрывом как С–О, так и О–Н – связей.

Реакции, протекающие по связи O–H.

- При взаимодействии с активными металлами (Na, K, Mg, Al) спирты проявляют свойства слабых кислот и образуют соли, называемые алкоголятами или алкоксидами:
$$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OK} + \text{H}_2$$
- Алкоголяты химически не стабильны и при действии воды гидролизуются с образованием спирта и гидроксида металла:
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH}$$
- Эта реакция показывает, что спирты в сравнении с водой представляют собой более слабые кислоты (сильная кислота вытесняет слабую), кроме того, при взаимодействии с растворами щелочей спирты не образуют алкоголяты. Тем не менее, в многоатомных спиртах (в том случае, когда OH-группы присоединены к соседним атомам C) кислотность спиртовых групп намного выше, и они могут образовывать алкоголяты не только при взаимодействии с металлами, но и со щелочами:
$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONa} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Когда в многоатомных спиртах HO-группы присоединены к не соседствующим атомам C, свойства спиртов близки к одноатомным, поскольку взаимовлияние HO-групп не проявляется.
- При взаимодействии с минеральными или органическими кислотами спирты образуют сложные эфиры – соединения, содержащие фрагмент R–O–A (A – остаток кислоты). Образование сложных эфиров происходит и при взаимодействии спиртов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот (рис. 6).



пропанол

серная кислота

пропилсульфат



глицерин

азотная
кислота

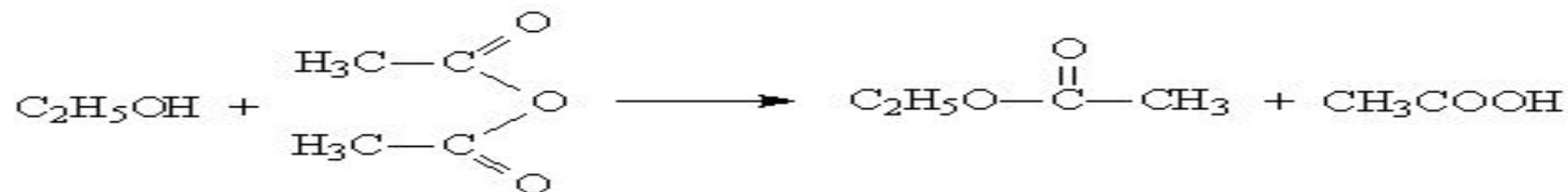
тринитрат глицерина
(нитроглицерин)



этанол

уксусная
кислота

этилацетат



ангидрид
уксусной кислоты



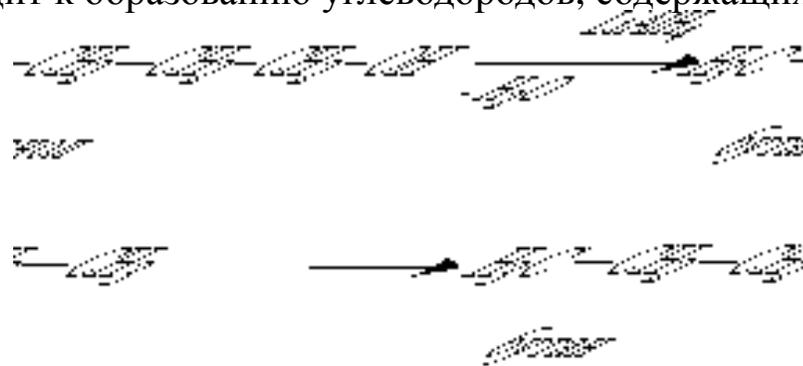
хлорангидрид
уксусной кислоты

- При действии окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) первичные спирты образуют альдегиды, а вторичные – кетоны (рис.7)



• **Рис. 7. ОБРАЗОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СПИРТОВ**

- Восстановление спиртов приводит к образованию углеводородов, содержащих то же количество атомов С, что молекула исходного спирта (рис.8).

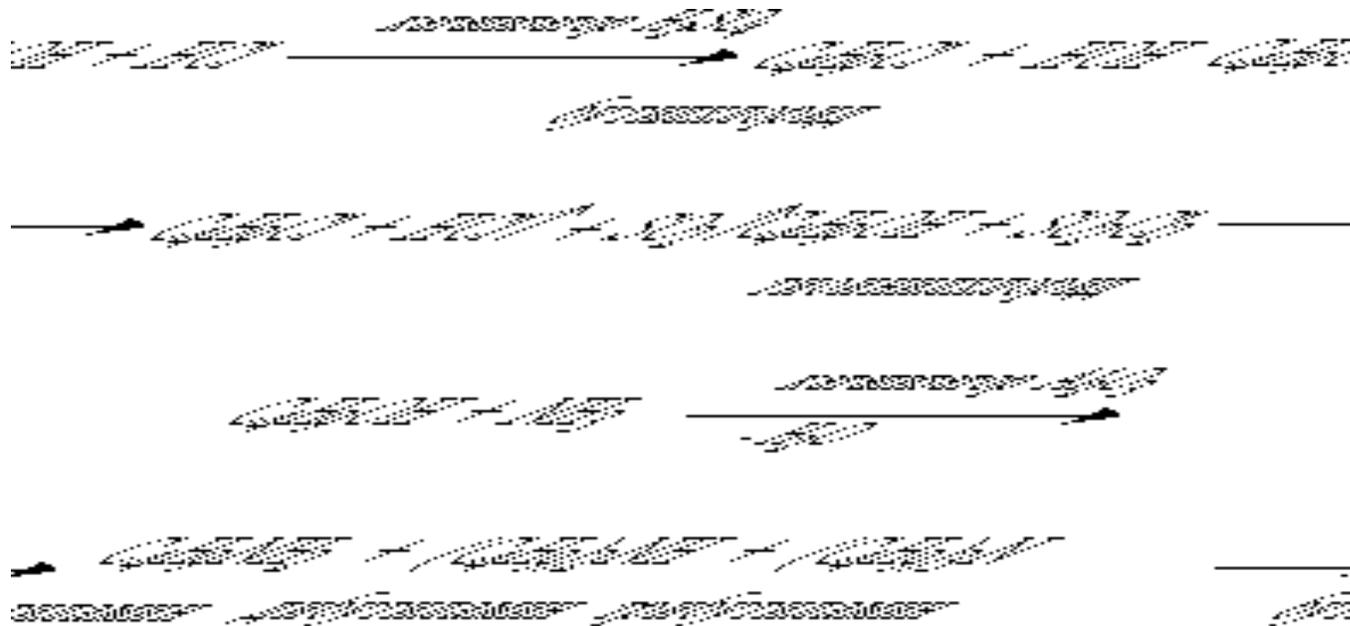


• **Рис. 8. ВОССТАНОВЛЕНИЕ БУТАНОЛА**

Реакции, протекающие по связи С–О.

- В присутствии катализаторов или сильных минеральных кислот происходит дегидратация спиртов (отщепление воды), при этом реакция может идти в двух направлениях:
 - а) межмолекулярная дегидратация с участием двух молекул спирта, при этом связи С–О у одной из молекул разрываются, в результате образуются простые эфиры – соединения, содержащие фрагмент R–O–R (рис. 9А).
 - б) при внутримолекулярной дегидратации образуются алкены - углеводороды с двойной связью. Часто оба процесса – образование простого эфира и алкена – протекают параллельно (рис. 9Б).
- В случае вторичных спиртов при образовании алкена возможны два направления реакции (рис. 9В), преимущественное направление то, при котором в процессе конденсации отщепляется водород от наименее гидрогенизированного атома углерода (отмечен цифрой 3), т.е. окруженного меньшим количеством атомов водорода (в сравнении с атомом 1). Показанные на рис. 10 реакции используют для получения алкенов и простых эфиров.

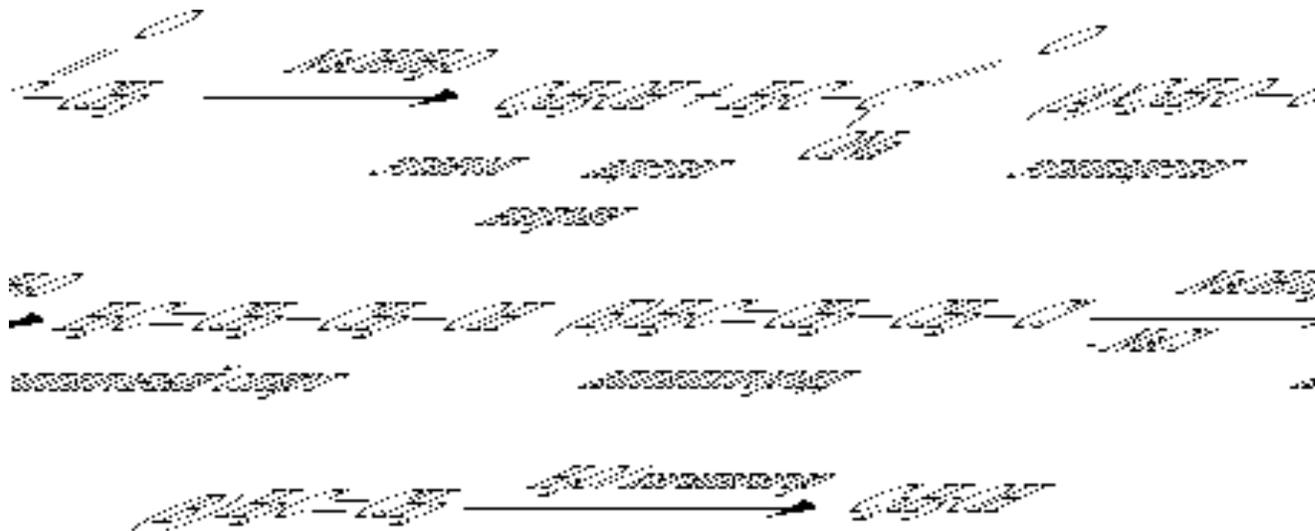
- Разрыв связи С–О в спиртах происходит также при замещении ОН-группы галогеном, или аминогруппой (рис. 10).



- **Рис. 10. ЗАМЕНА ОН-ГРУППЫ В СПИРТАХ ГАЛОГЕНОМ ИЛИ АМИНОГРУППОЙ**
- Реакции, показанные на рис. 10, используют для получения галогенуглеводородов и аминов.

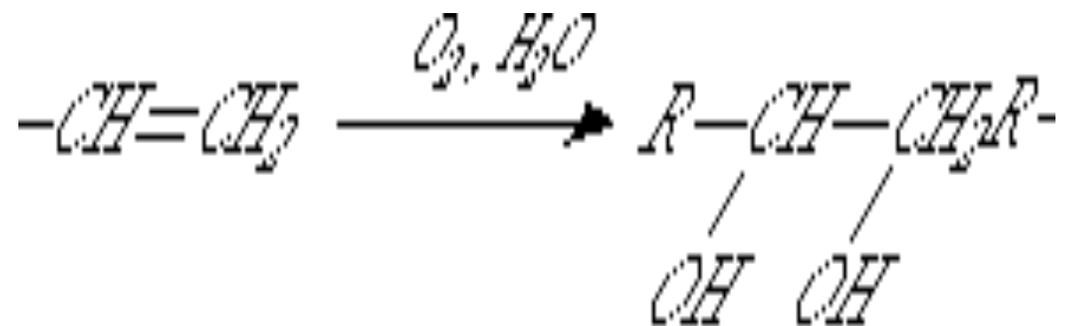
Получение спиртов

- Некоторые из показанных выше реакций (рис. 6,9,10) обратимы и при изменении условий могут протекать в противоположном направлении, приводя к получению спиртов, например при гидролизе сложных эфиров и галогенуглеводородов (рис.11А и Б, соответственно), а также гидратацией алкенов – присоединением воды (рис.11В).



- Рис. 11. ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ ГИДРОЛИЗОМ И ГИДРАТАЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
- Реакция гидролиза алкенов (рис. 11, схема В) лежит в основе промышленного производства низших спиртов, содержащих до 4 атомов С.

- Этанол образуется и при так называемом спиртовом брожении сахаров, например, глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Процесс протекает в присутствии дрожжевых грибков и приводит к образованию этанола и CO_2 :
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$
- Брожением можно получить не более чем 15%-ный водный раствор спирта, поскольку при более высокой концентрации спирта дрожжевые грибки погибают. Растворы спирта более высокой концентрации получают перегонкой.
- Метанол получают в промышленности восстановлением монооксида углерода при $400^\circ C$ под давлением 20–30 МПа в присутствии катализатора, состоящего из оксидов меди, хрома, и алюминия:
- $CO + 2 H_2 \rightarrow H_3COH$
- Если вместо гидролиза алкенов (рис. 11) проводить окисление, то образуются двухатомные спирты (рис. 12)



- **Рис. 12. ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ**

Применение спиртов

- Способность спиртов участвовать в разнообразных химических реакциях позволяет их использовать для получения всевозможных органических соединений: альдегидов, кетонов, карбоновых кислот простых и сложных эфиров, применяемых в качестве органических растворителей, при производстве полимеров, красителей и лекарственных препаратов.
- Метанол CH_3OH используют как растворитель, а также в производстве формальдегида, применяемого для получения фенолформальдегидных смол, в последнее время метанол рассматривают как перспективное моторное топливо. Большие объемы метанола используют при добыче и транспорте природного газа. Метанол – наиболее токсичное соединение среди всех спиртов, смертельная доза при приеме внутрь – 100 мл.
- Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – исходное соединение для получения ацетальдегида, уксусной кислоты, а также для производства сложных эфиров карбоновых кислот, используемых в качестве растворителей. Кроме того, этанол – основной компонент всех спиртных напитков, его широко применяют и в медицине как дезинфицирующее средство.
- Бутанол используют как растворитель жиров и смол, кроме того, он служит сырьем для получения душистых веществ (бутилацетата, бутилсалицилата и др.). В шампунях он используется как компонент, повышающий прозрачность растворов.

- Фенетиловый спирт $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$ обладает запахом розы, содержится в розовом масле, его используют в парфюмерий.
- Этиленгликоль $HOCH_2-CH_2OH$ используют в производстве пластмасс и как антифриз (добавка, снижающая температуру замерзания водных растворов), кроме того, при изготовлении текстильных и типографских красок.
- Диэтиленгликоль $HOCH_2-CH_2OCH_2-CH_2OH$ используют для заполнения тормозных гидравлических приспособлений, а также в текстильной промышленности при отделке и крашении тканей.
- Глицерин $HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$ применяют для получения полиэфирных глифталевых смол, кроме того, он является компонентом многих косметических препаратов. Нитроглицерин (рис. 6) – основной компонент динамита, применяемого в горном деле и железнодорожном строительстве в качестве взрывчатого вещества.
- Пентаэритрит $(HOCH_2)_4C$ применяют для получения полиэфиров (пентафталевые смолы), в качестве отвердителя синтетических смол, как пластификатор поливинилхлорида, а также в производстве взрывчатого вещества тетранитропентаэритрита.
- Многоатомные спирты ксилит $HOCH_2-(CHON)_3-CH_2OH$ и сорбит $neHOCH_2-(CHON)_4-CH_2OH$ имеют сладкий вкус, их используют вместо сахара в производстве кондитерских изделий для больных диабетом и людей страдающих от ожирения. Сорбит содержится в ягодах рябины и вишни.