

ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

- Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$), связанных с углеводородным радикалом. Вещества, у которых гидроксил находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами.
- В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на **одно-, двух- и трёхатомные**.
- В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты:
первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$,
вторичные $\text{R}-\text{CH}(\text{R}')-\text{OH}$ и третичные $\text{R}-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')-\text{OH}$
- $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}-\text{OH}, \\ | \\ \text{R}' \end{array}$

$\begin{array}{c} | \\ \text{R}' - \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$

Физические свойства

- Низшие спирты (до C_{12}) – жидкости, температуры кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи O–H
- $$\begin{array}{ccc} \text{O}-\text{H} & \cdots & :\text{O}-\text{H} \\ | & & | \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$$
- Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

Таблица. Физические свойства спиртов и фенолов

Название	Формула	d_4^{20}	$t_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{кип} \text{ } ^\circ\text{C}$
Спирты				
метиловый	CH_3OH	0,792	-97	64
этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,79	-114	78
пропиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,804	-120	92
изопропиловый	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	0,786	-88	82
бутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,81	-90	118
вторбутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	0,808	-115	99
третбутиловый	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	0,79	+25	83
циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,962	-24	161
бензиловый	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1,046	-15	205
этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,113	-15,5	198
глицерин	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	1,261	-18,2	290
Фенолы				
фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1,05(43°)	43	180
пирокатехин	$\alpha - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	—	105	245
резорцин	$m - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	—	110	281
гидрохинон	$p - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	—	170	285

Одноатомные спирты

Изомерия

Изомерия углеродного радикала (начиная с C_4H_9OH).

Изомерия положения гидроксильной группы, (начиная с C_3H_7OH).

Межклассовая изомерия с простыми эфирами (CH_3-CH_2-OH и CH_3-O-CH_3).

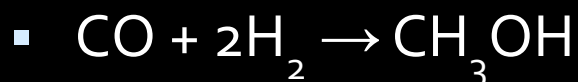
Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово "спирт"; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия:

- CH_3-OH – метанол, метиловый спирт;
- CH_3-CH_2-OH – этанол, этиловый спирт;
- $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ – пропанол-2, изопропиловый спирт.

Получение

- **В промышленности.**

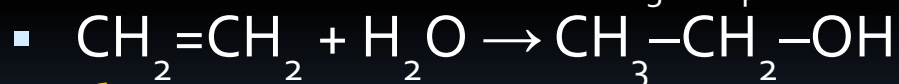
- Метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO, Cu) при 250°C и давлении 5-10 МПа:



- Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

Этанол получают:

гидратацией этилена (H_2PO_4 ; 280°C; 8 МПа)

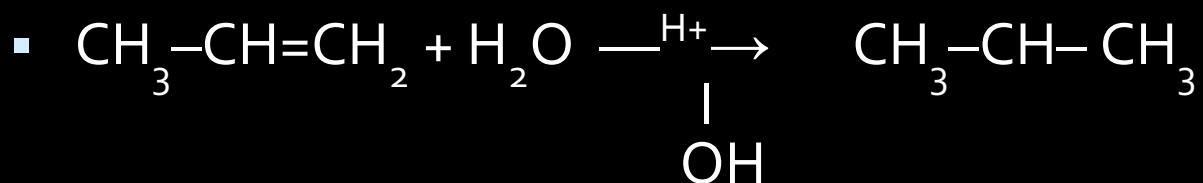


брожением крахмала (или целлюлозы):

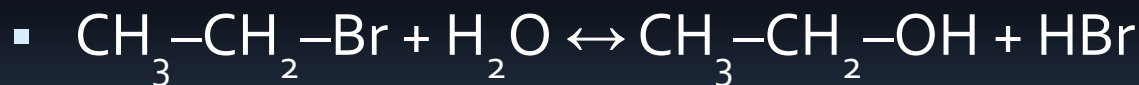
- $\text{крахмал} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (глюкоза)} \xrightarrow{\text{ферменты}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$
(источник крахмала – зерно, картофель)

В лаборатории.

- Гидратация алкенов (согласно правилу В.В. Марковникова):



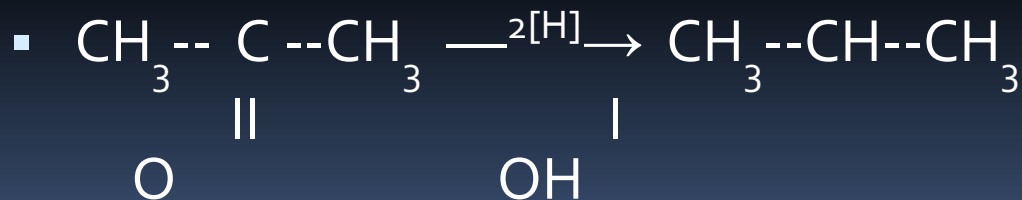
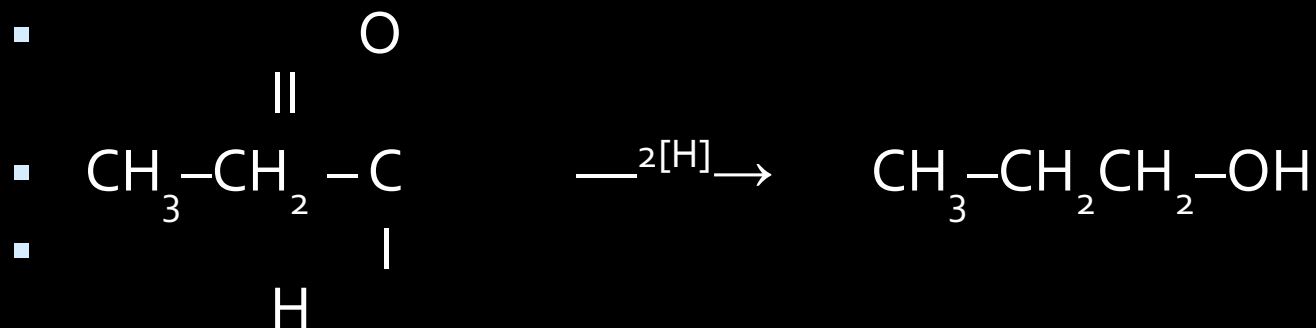
- Гидролиз галогенопроизводных углеводородов:



- Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая связывает образующийся HBr.

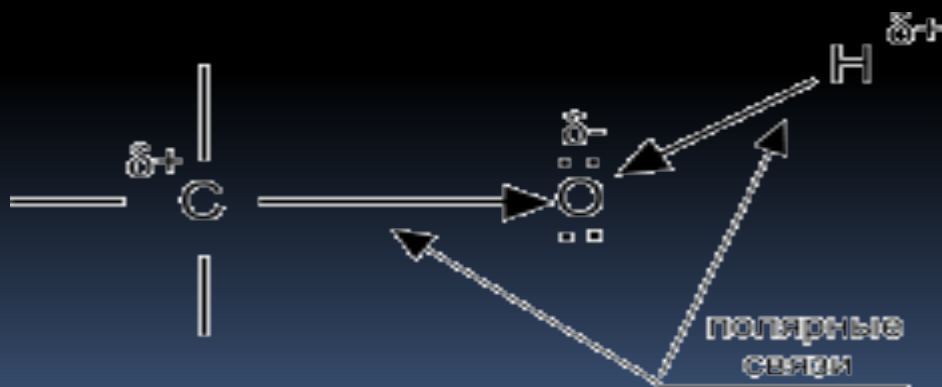
Восстановление карбонильных соединений:

- Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные.



Химические свойства

- Свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ и $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$, и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.
- При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: $\text{C}-\text{OH}$ (с отщеплением гидроксильной группы) или $\text{O}-\text{H}$ (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H , или элиминирование (отщепление), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.

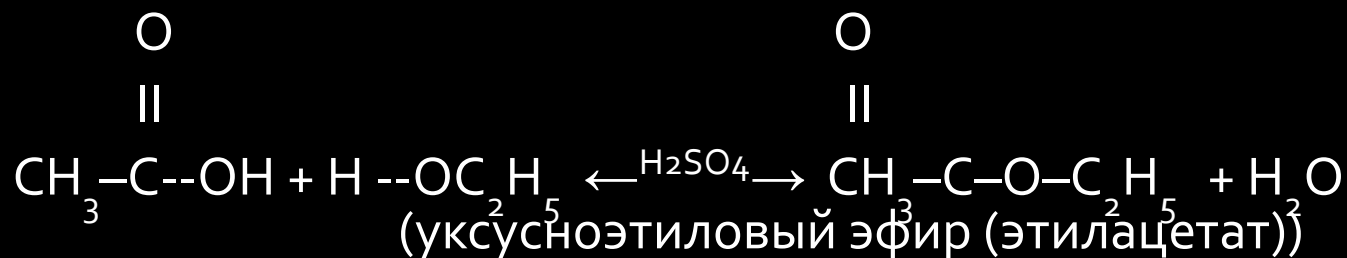


Реакции с разрывом связи RO–H

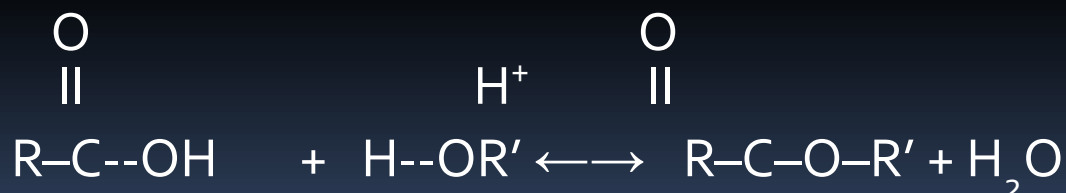
- Спирты реагируют с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения – алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.
-
- $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$
- $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Ca} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca} + \text{H}_2\uparrow$
-
- В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:
-
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OK} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{KOH}$
-
- Это означает, что спирты – более слабые кислоты, чем вода.

Реакция этерификации

- Взаимодействие с органическими кислотами приводит к образованию сложных эфиров.

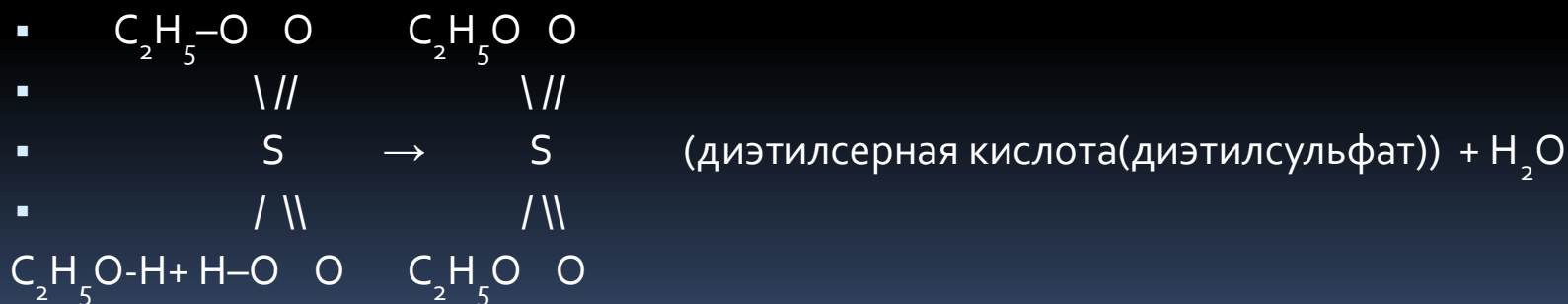
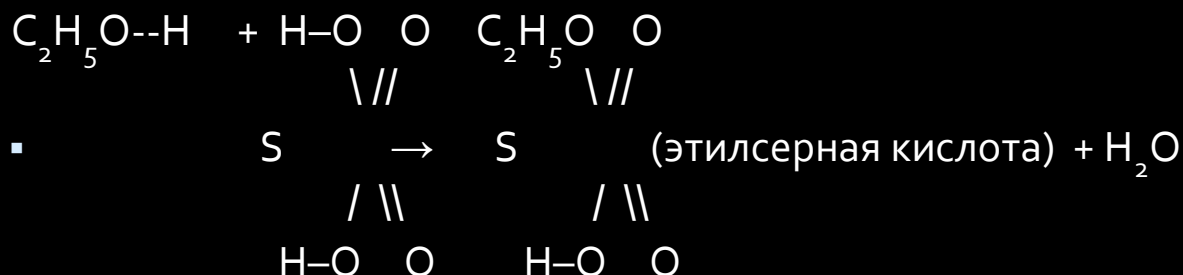


В общем виде:



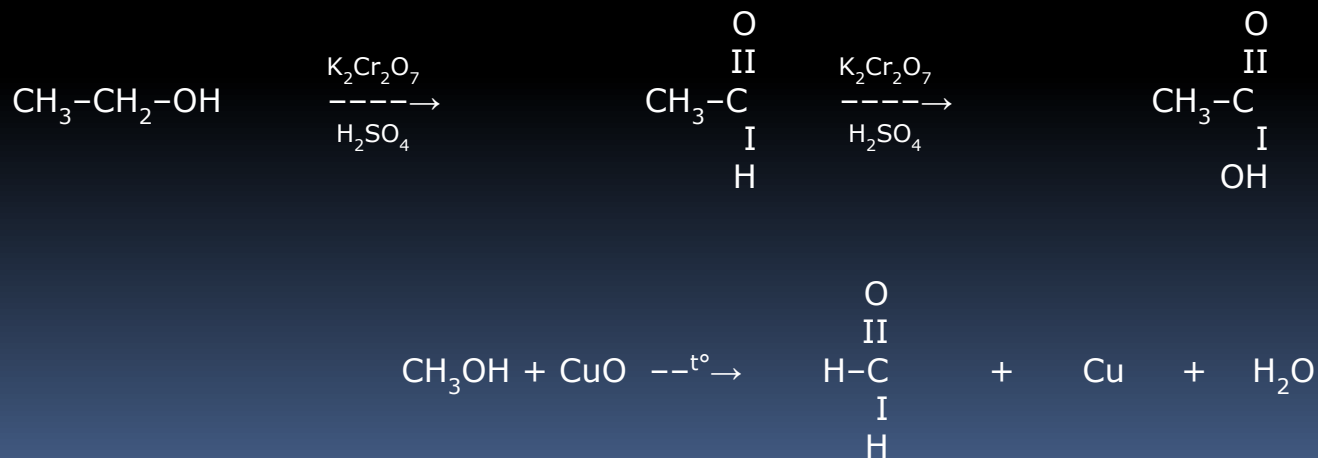
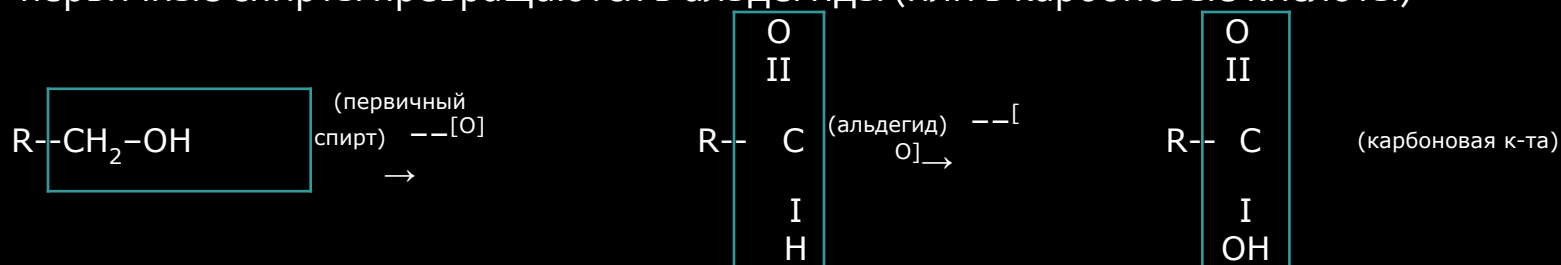
Реакции с разрывом связи R-OH.

- С галогеноводородами:
- $R-OH + HBr \leftrightarrow R-Br + H_2O$
- С концентрированной серной кислотой:

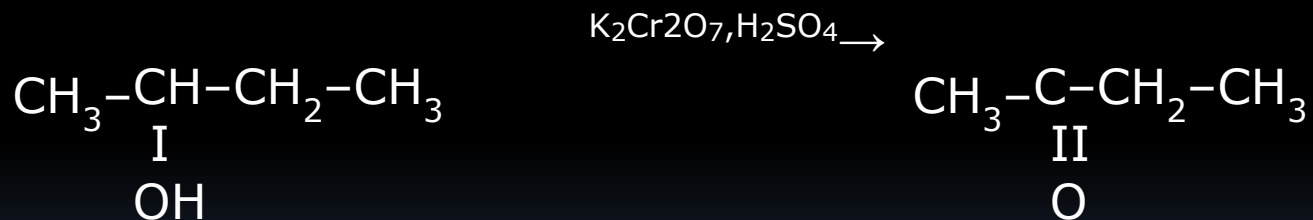
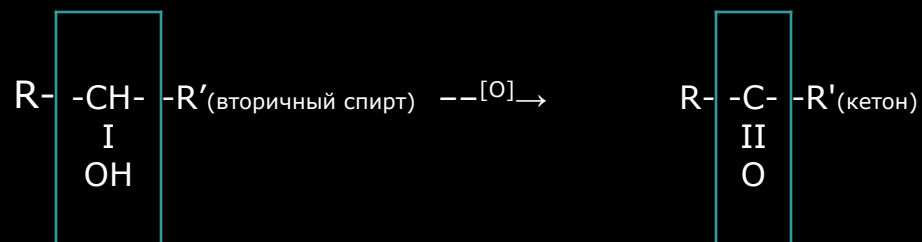


Реакции окисления

- Спирты горят:
- $2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- При действии окислителей:
- первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты)

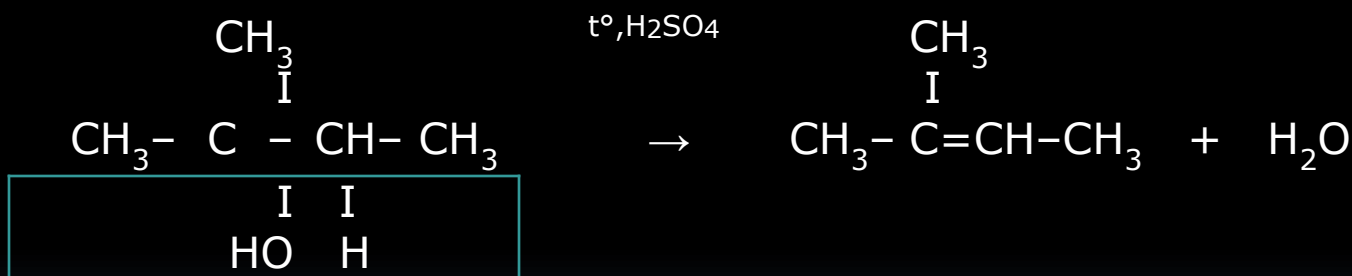
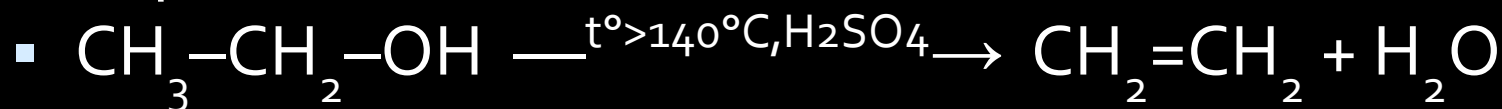


Третичные спирты устойчивы к действию окислителей



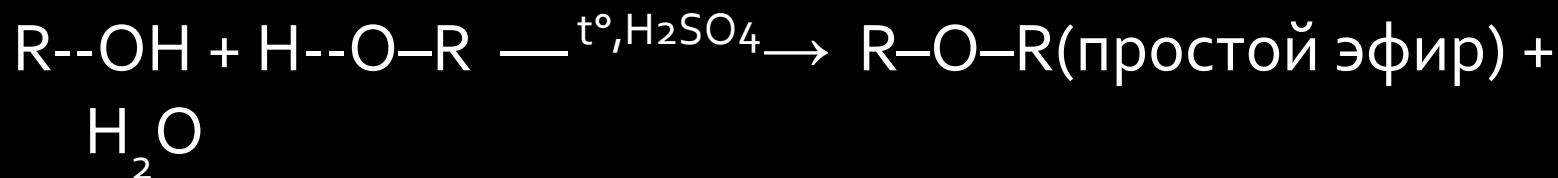
Дегидратация

- Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов



При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода; образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи (правило Зайцева).

Межмолекулярная дегидратация даёт простые эфиры



- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH} + \text{H--O--CH}_2\text{--CH}_3 \xrightarrow{t^\circ < 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_3$ (диэтиловый эфир) + H_2O
- Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.