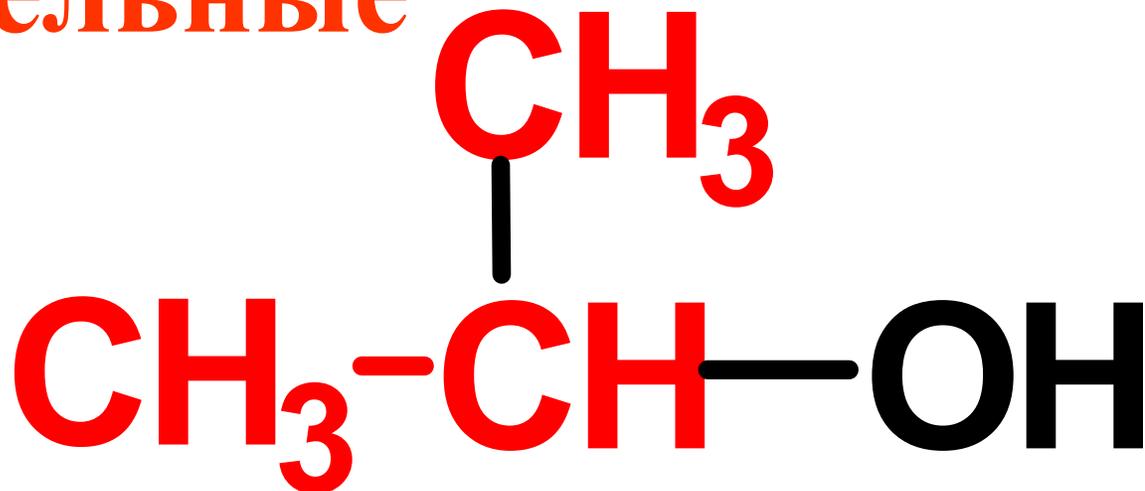


Спирты – производные углеводородов у которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу **ОН**.

Классификация спиртов

1. В зависимости от природы углеводородного радикала, с которым связан гидроксил, различают:

а) предельные



ИЗОПРОПАНОЛ

б) непредельные

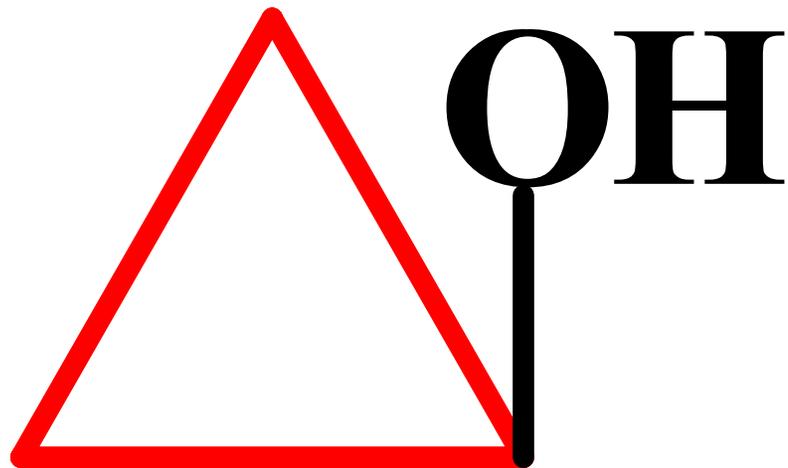


этенол

енол

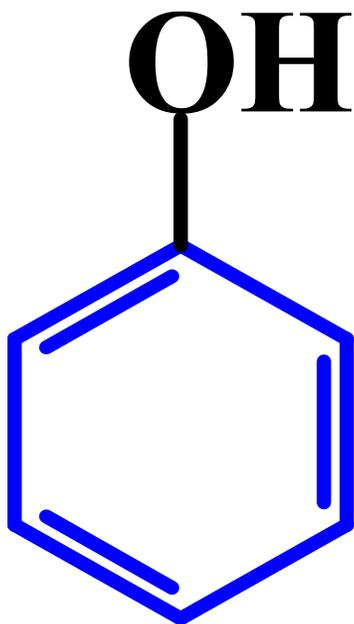
виниловый спирт

В) алициклические



циклопропанол

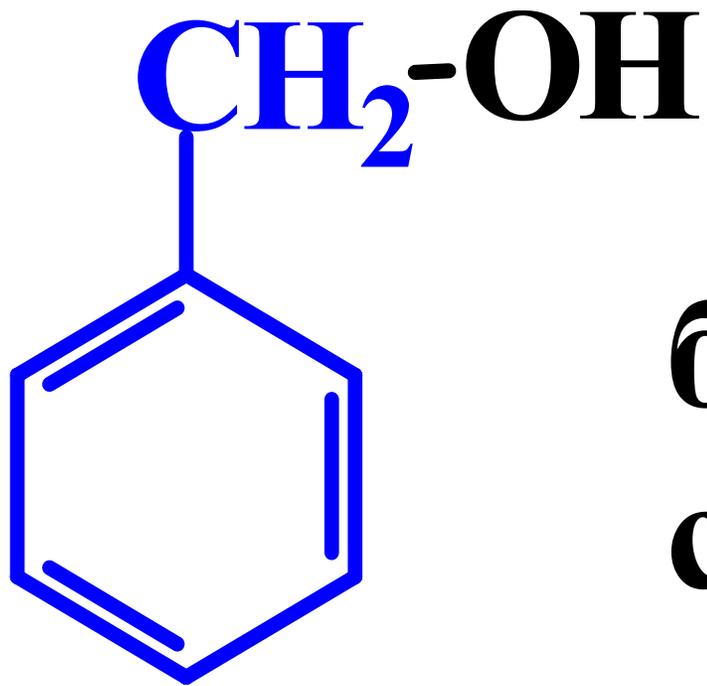
г)ароматические



фениловый спирт

фенол

д) **жирноароматические**, которые содержат гидроксильную группу в боковой цепи



**бензиловый
спирт**

2. В зависимости от характера sp^3 -гибридного атома углерода, с которым связан гидроксил, различают:

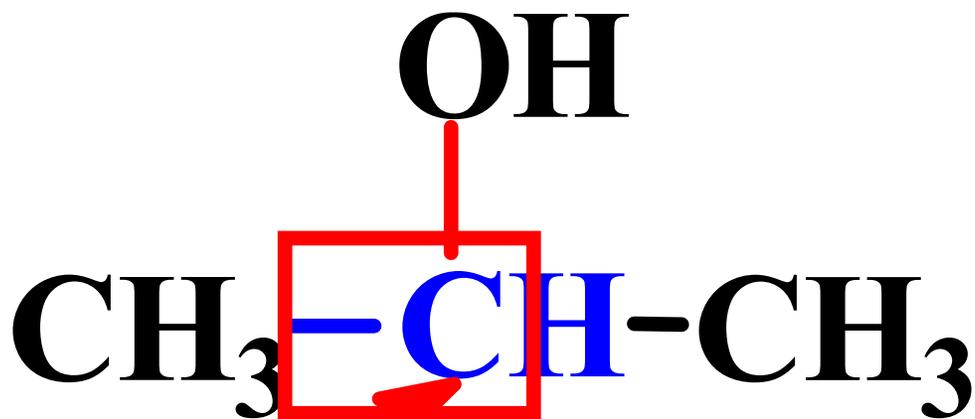
- первичные спирты



первичный

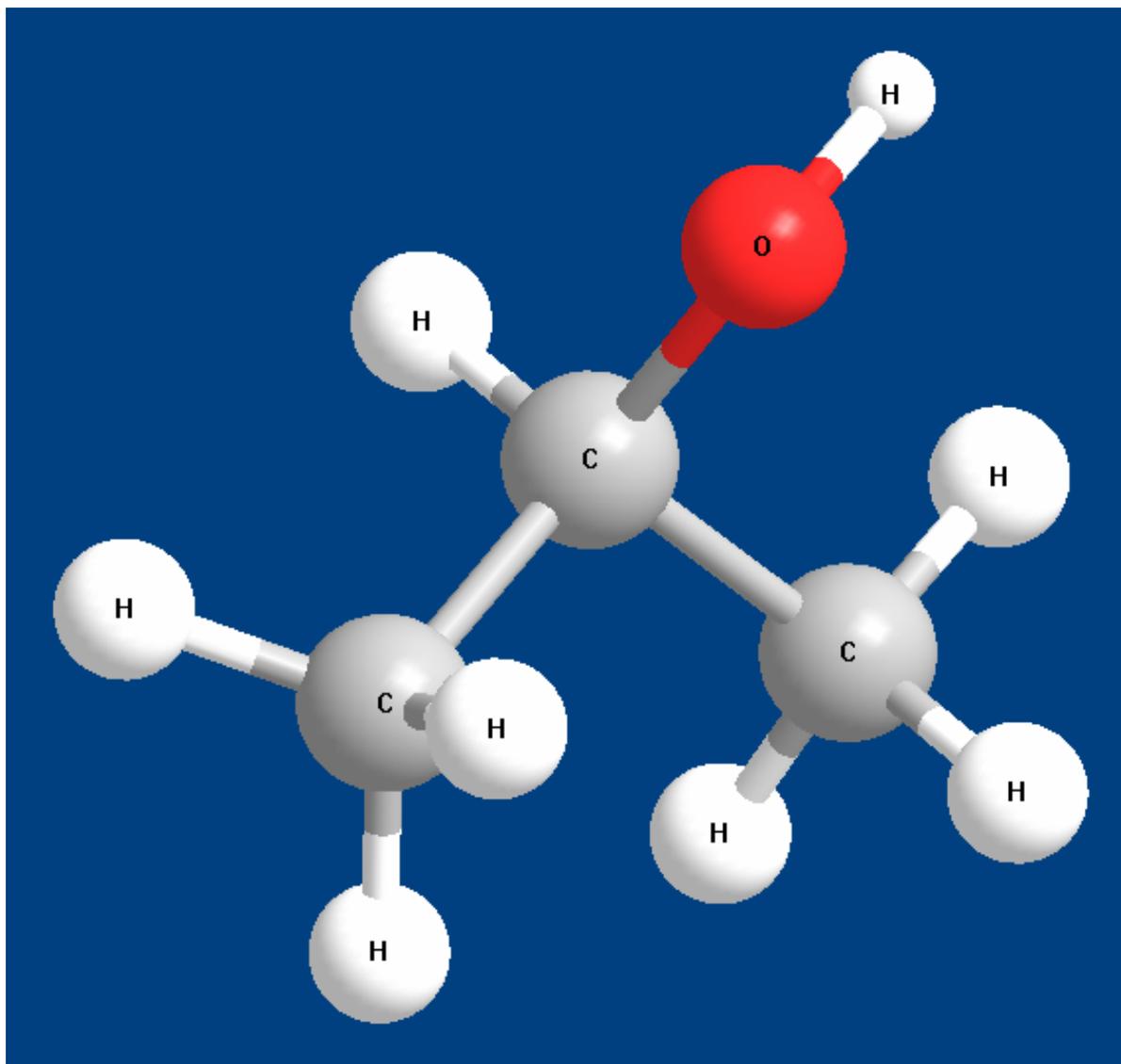
атом С

- вторичные спирты

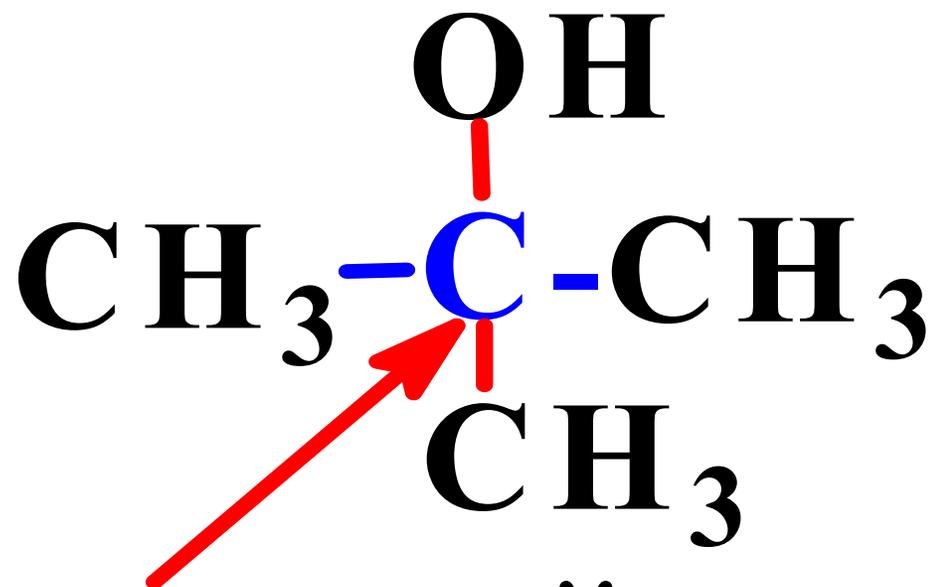


**вторичный
атом С**

изопропиловый спирт



- третичные



третичный

атом С

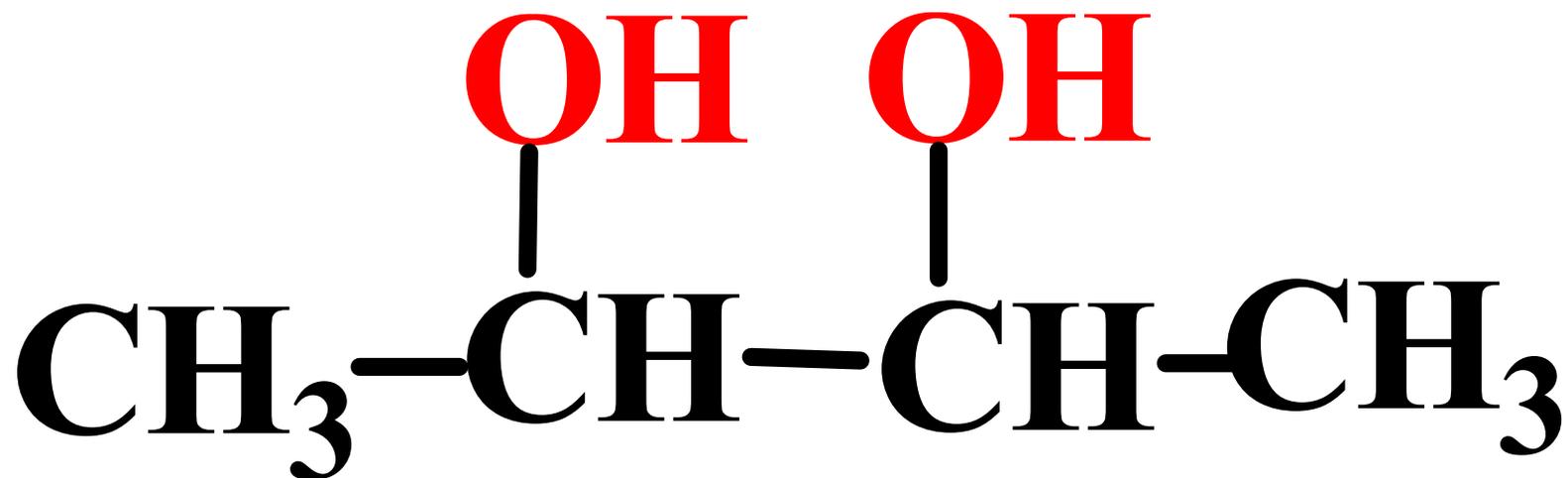
третбутанол

3. В зависимости от числа гидроксильных групп различают:

-одноатомные спирты



-двухатомные



бутандиол-2,3

**- многоатомные – тема
«Углеводы»**

Номенклатура.

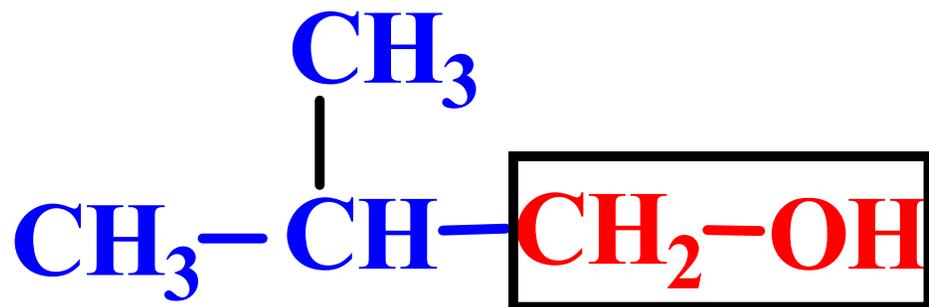
Рациональная: **К**

названию углеводородных

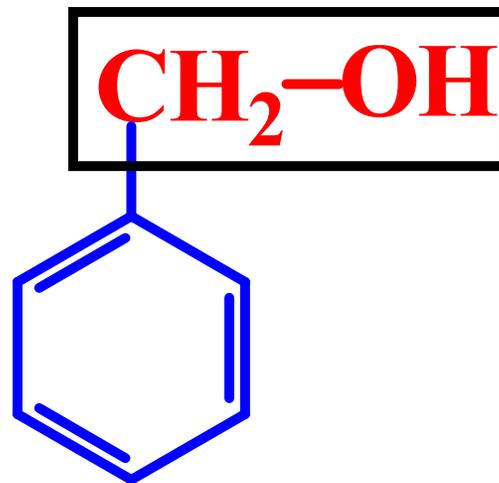
радикалов добавляется

название ОСНОВЫ —

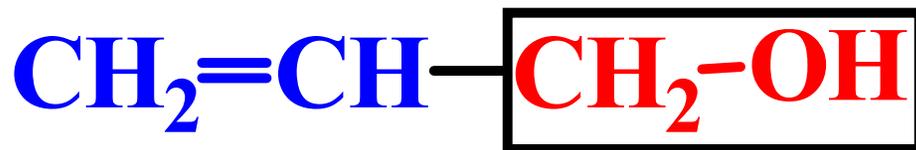
карбинол



изопропилкарбинол



фенилкарбинол

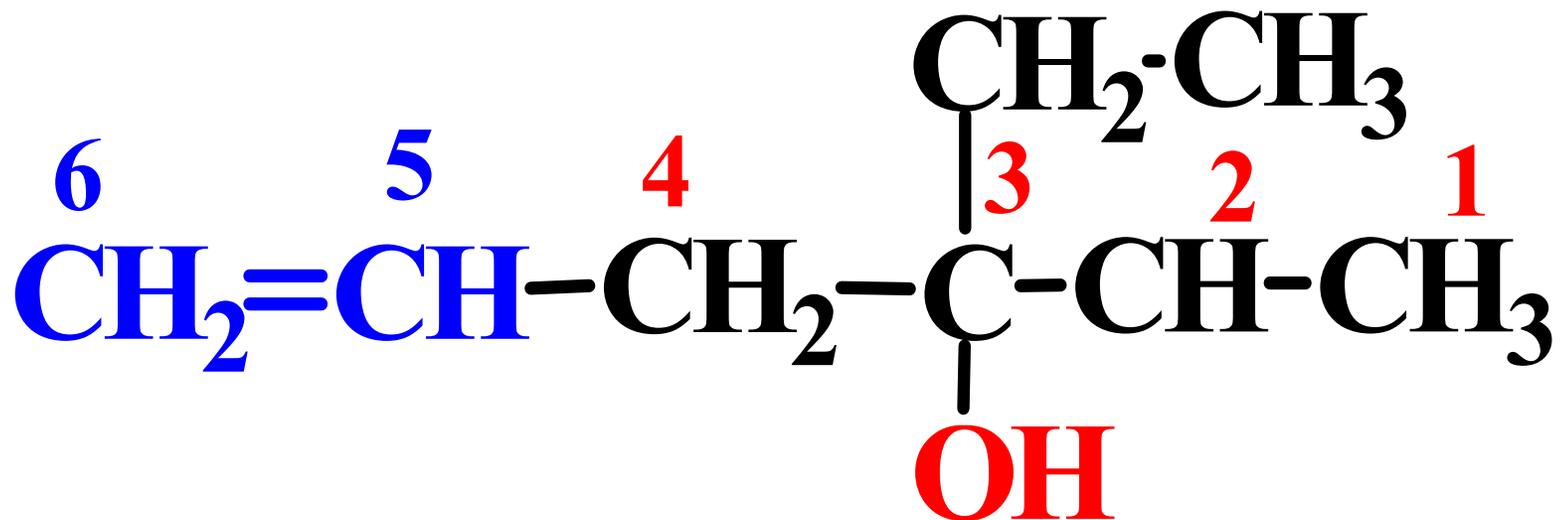


винилкарбинол

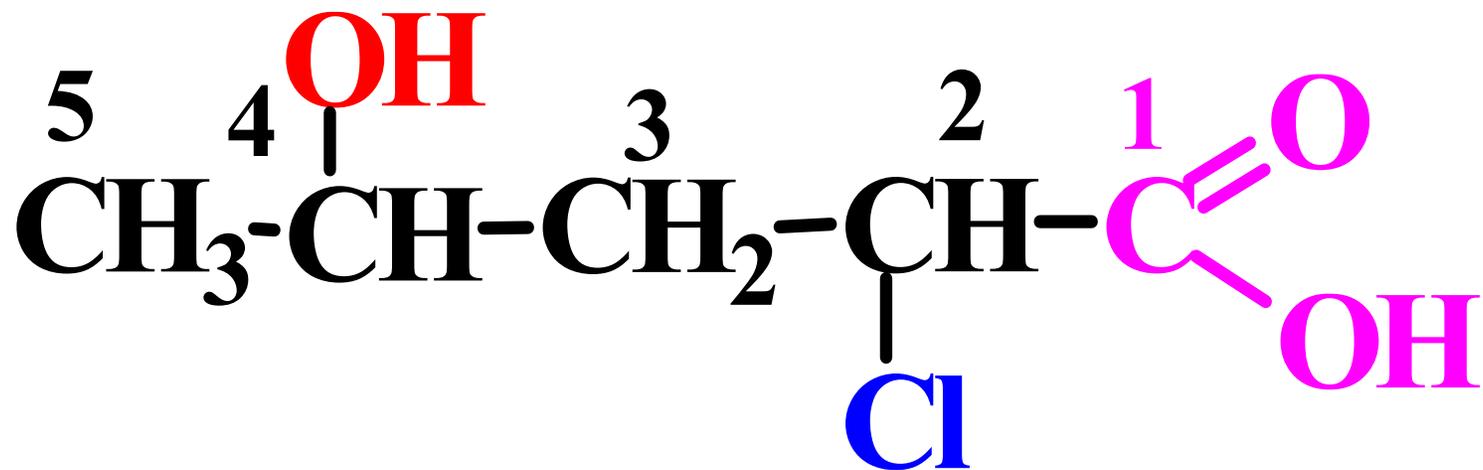
Систематическая:

-к названию главной цепи, добавляют суффикс – **ол**, с указанием номера атома углерода, указывающего положение гидроксила;

-если есть более старшие функциональные группы (например, карбонильная), то присутствие **ОН** группы обозначают приставкой – **гидрокси**

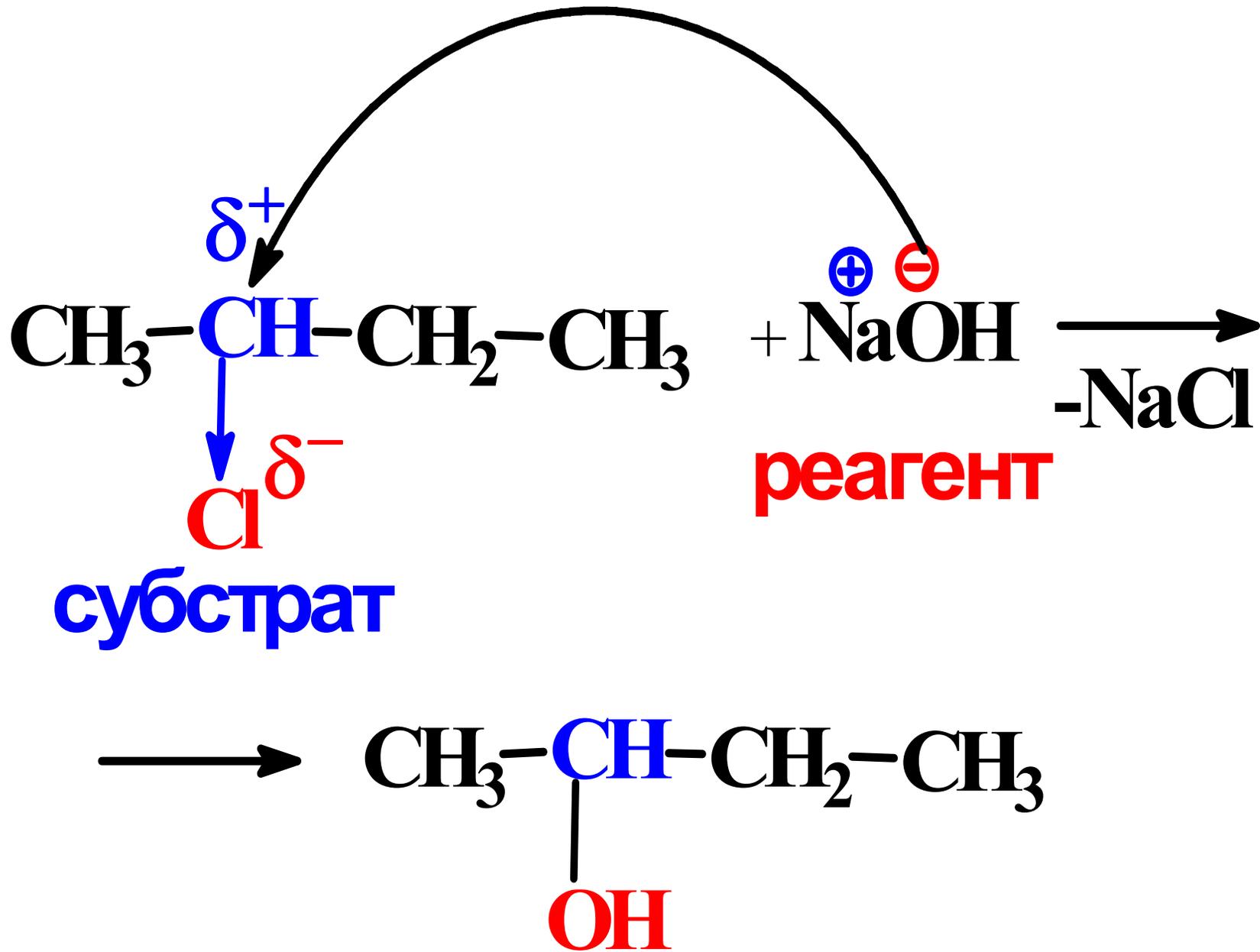


3-этилгексен-5-ол-3

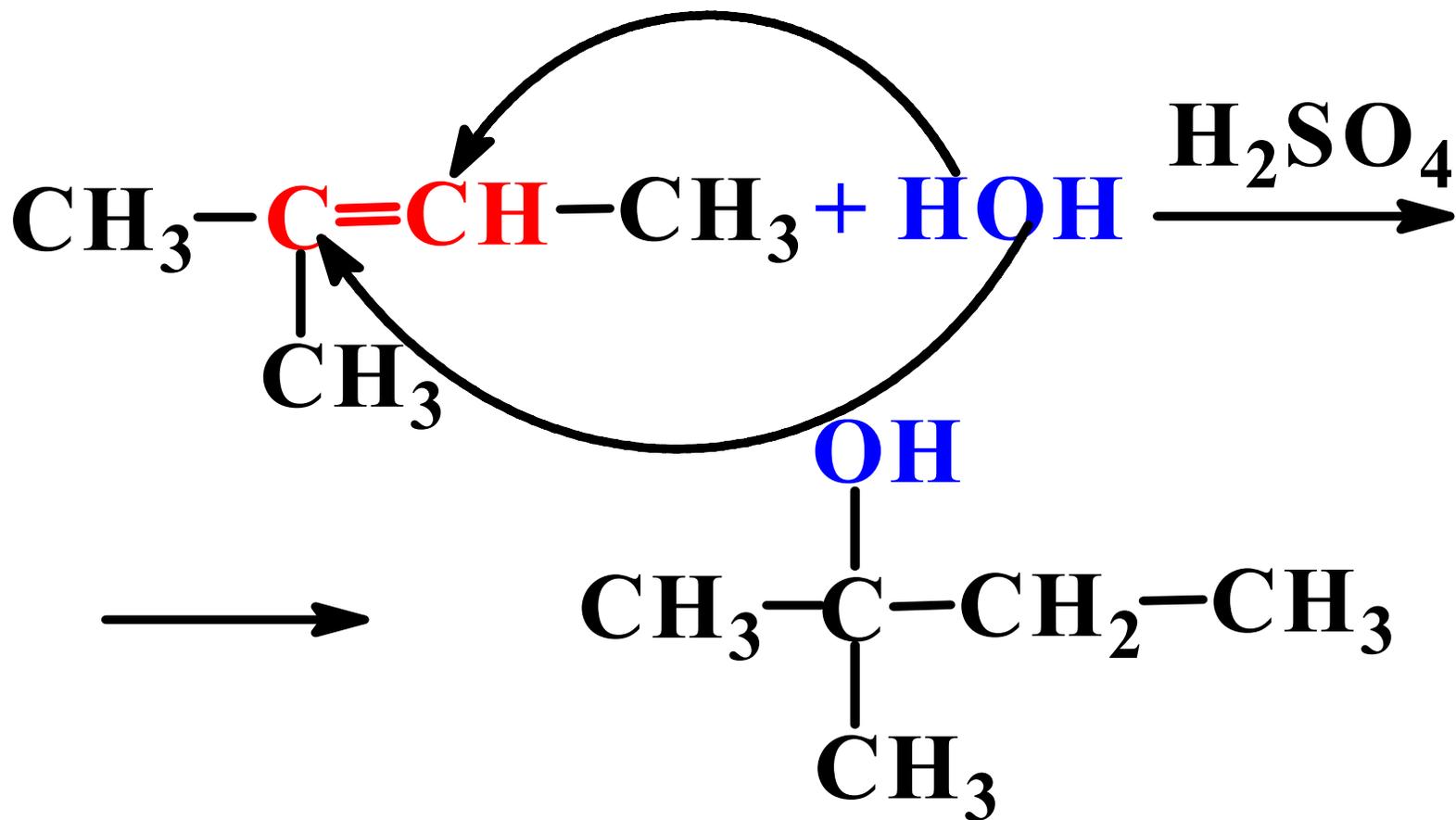


Способы получения

1. Реакции гидролиза галогенопроизводных углеводородов

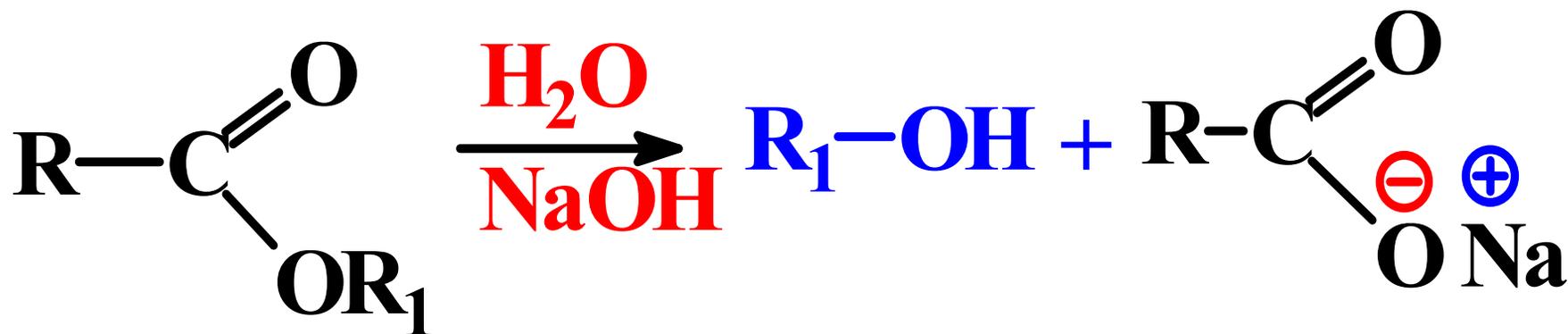


2. Гидратация алкенов (присоединение воды)

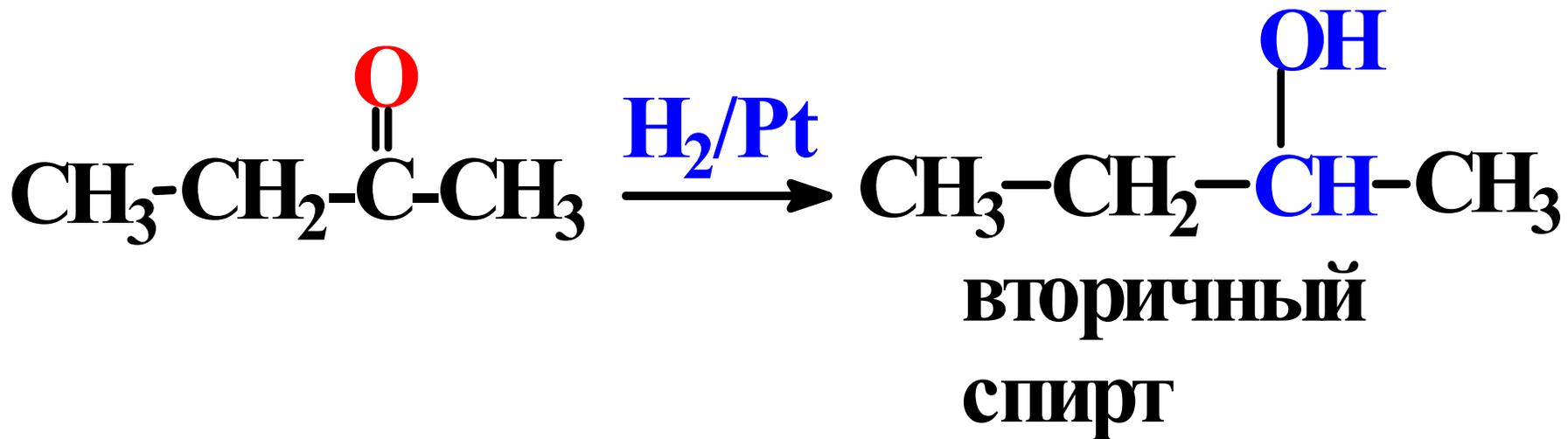
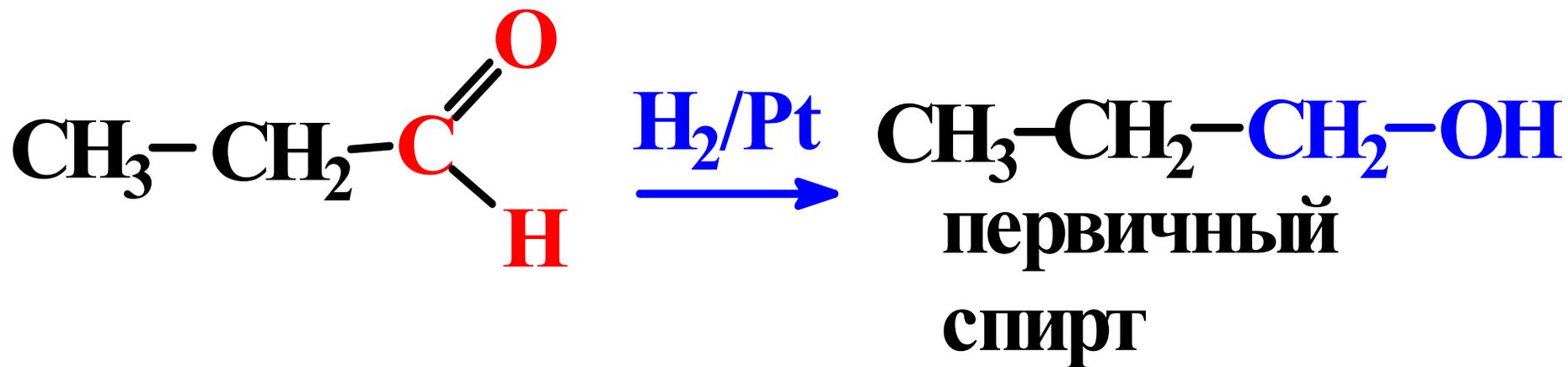


2-метилбутанол-2

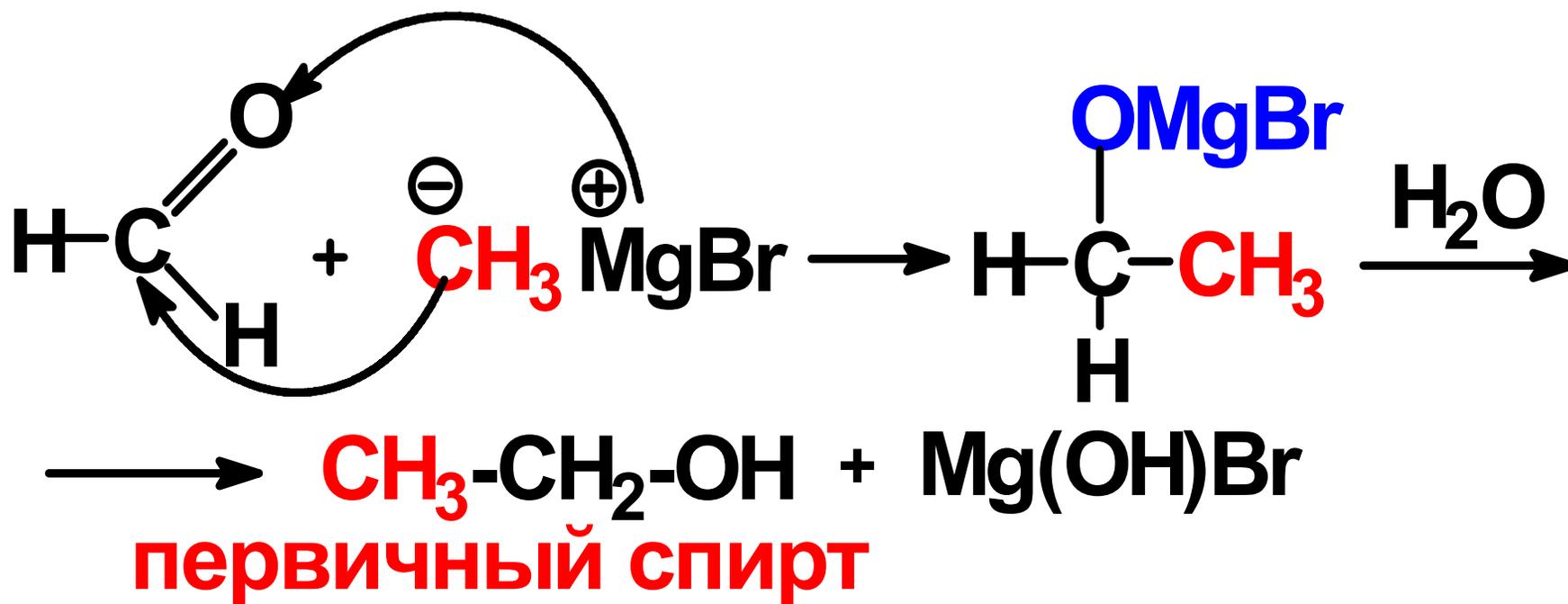
3. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот

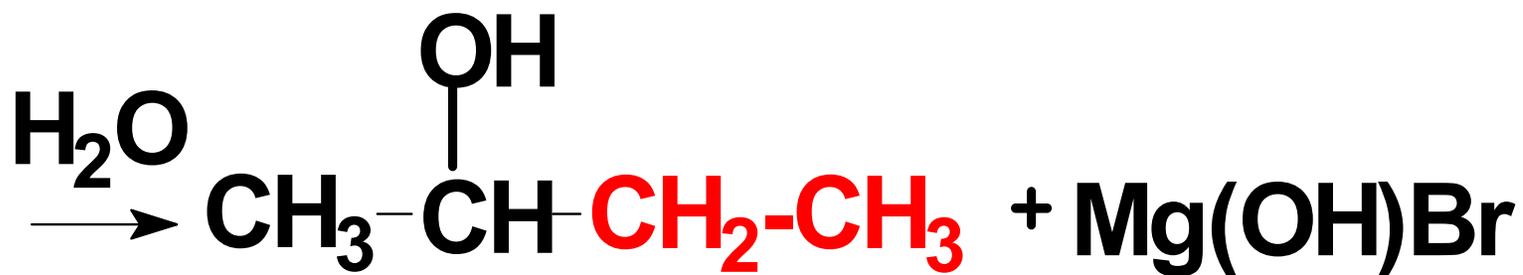
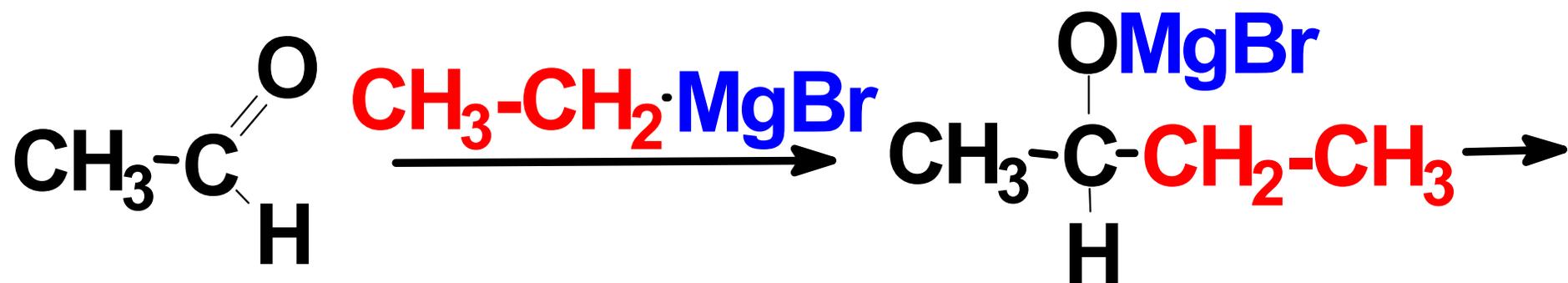


4. Восстановление альдегидов и кетонов

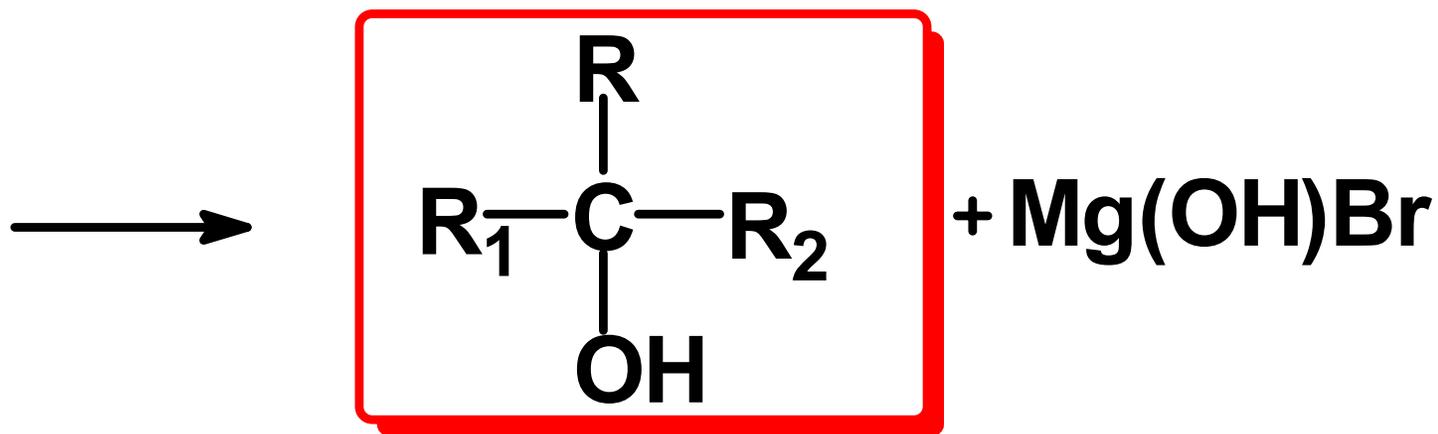
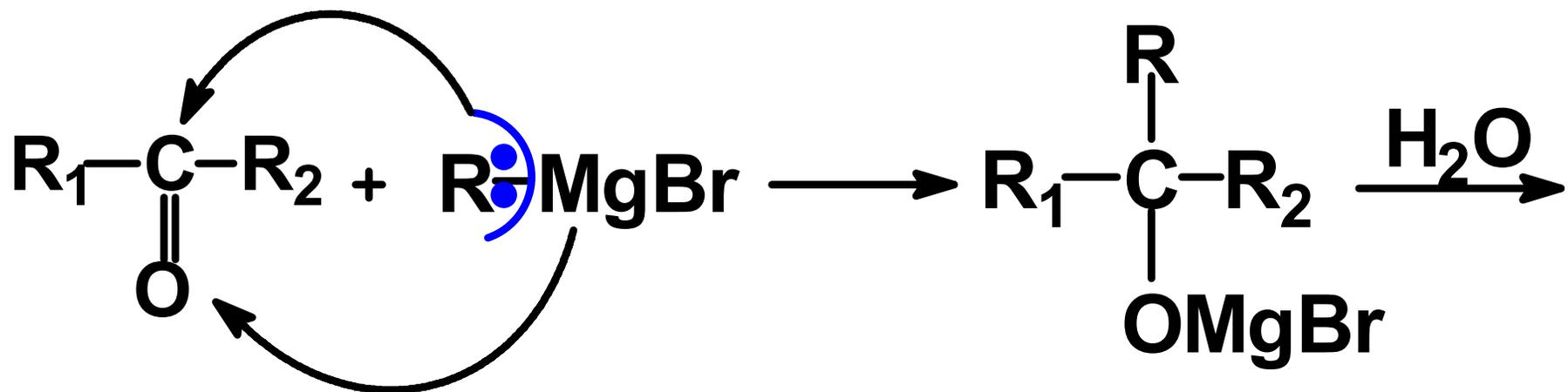


5 Реакции с магниорганическими соединениями.



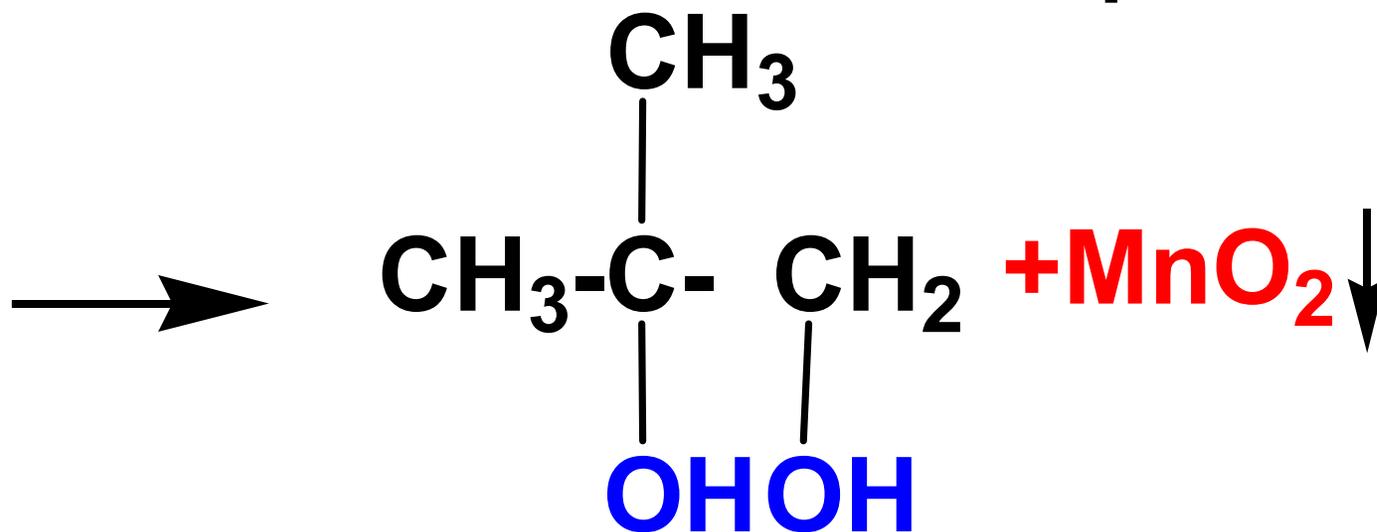
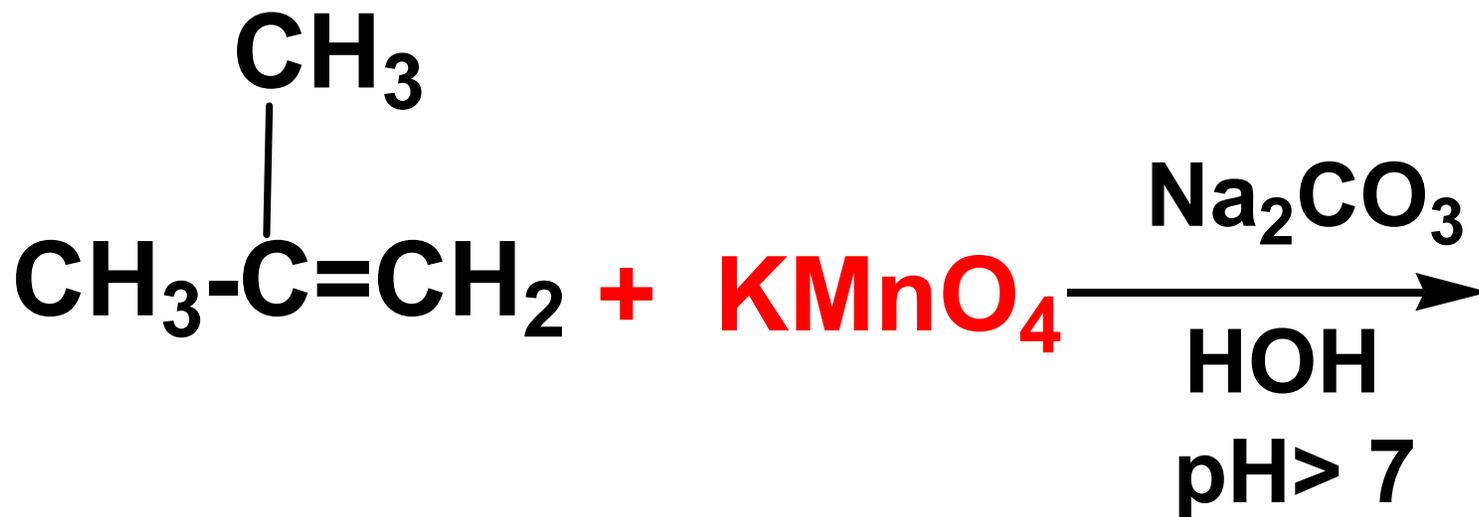


вторичный спирт



третичный спирт

6. Окисление алкенов по Вагнеру – получение двухатомных спиртов



Физические свойства спиртов

$C_1 - C_{11}$ - жидкости

C_{12} и выше – твердые
вещества

Ткип спиртов выше, чем у
соответствующих алканов
или галогенопроизводных
УВ.

CH₃-CH₃ – 88,6°C (газ)

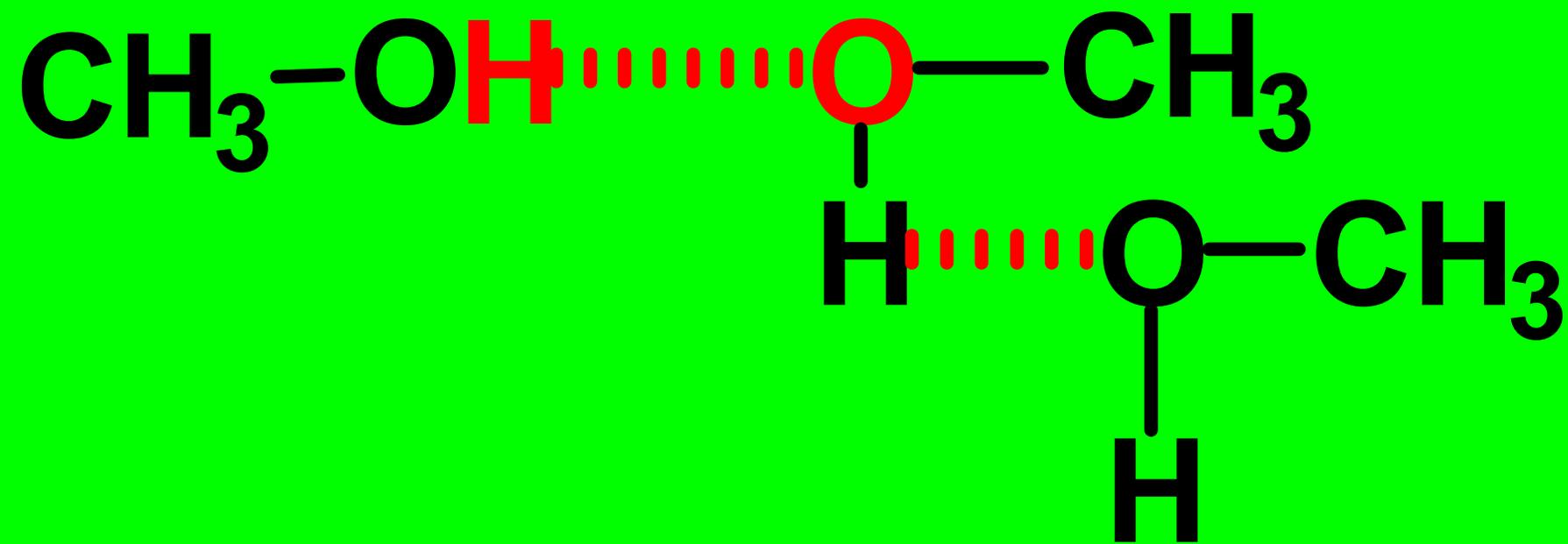
CH₃Cl – 24,2°C (газ)

CH₃OH 64,7 (жидкость)

HO-CH₂-CH₂-OH 197 °C

HO-CH₂CH(OH)-CH₂OH 290°C

Высокие температуры кипения спиртов можно объяснить образованием между молекулами водородных связей (электростатическое взаимодействие). Требуется дополнительная энергия на разрыв ассоциированных молекул.



Образование водородных связей спиртами обуславливает растворимость их в воде. Низшие спирты хорошо растворимы, с увеличением молекулярной массы растворимость падает.

Химические свойства

1. Кислотность спиртов

обусловлена полярностью

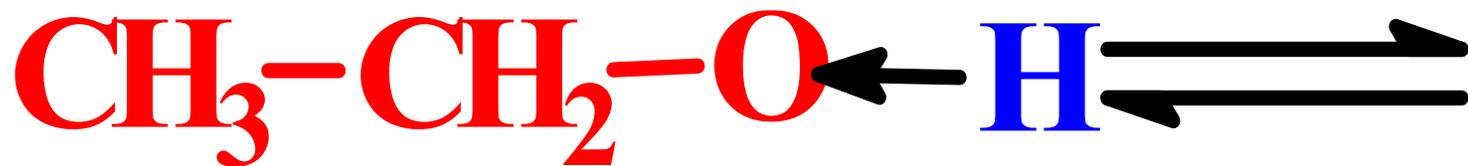
связи $\text{C}-\text{O}\leftarrow\text{H}$,

которая приводит к ее

гетеролитическому разрыву с

образованием протона и

алкоголята спирта



Спирты – слабые

КИСЛОТЫ:

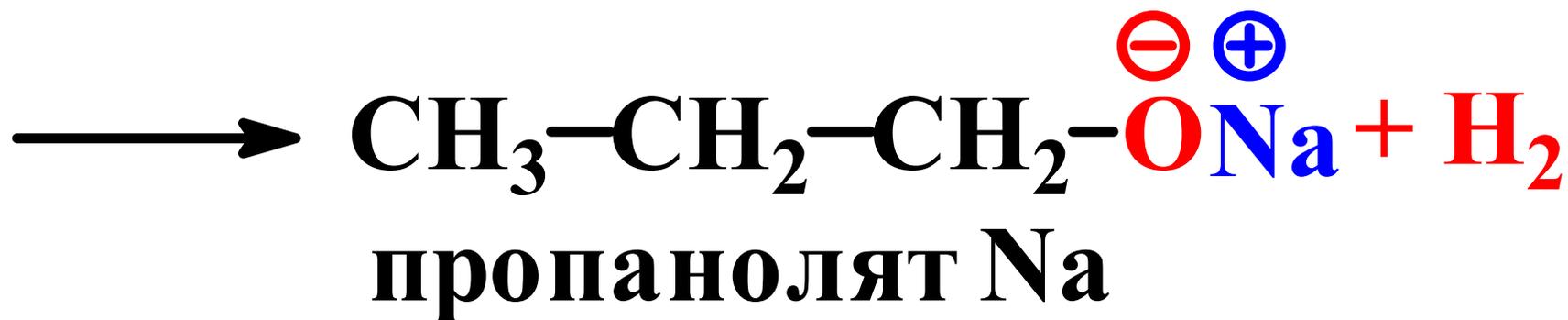
pK_a $CH_3OH = 16$

pK_a $H_2O = 14$

pK_a $CH_3COOH = 4,7$

pK_a $HCl < 1$

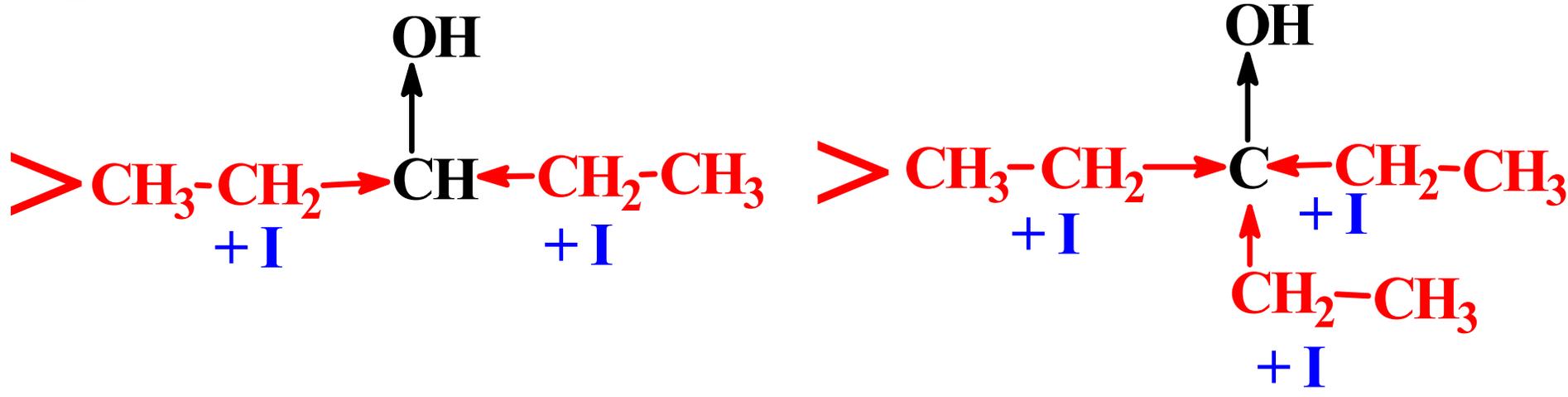
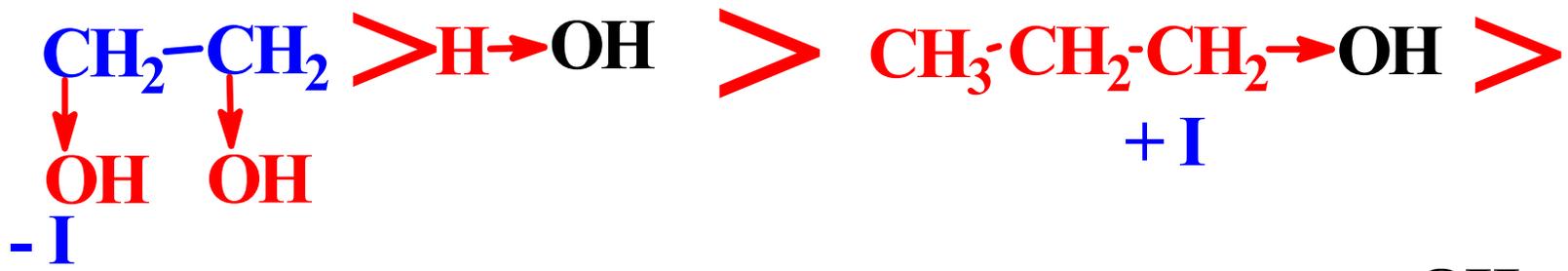
Разорвать связь $O \leftarrow H$ могут только щелочные и щелочноземельные металлы: Li, Na, K, Mg, Ca



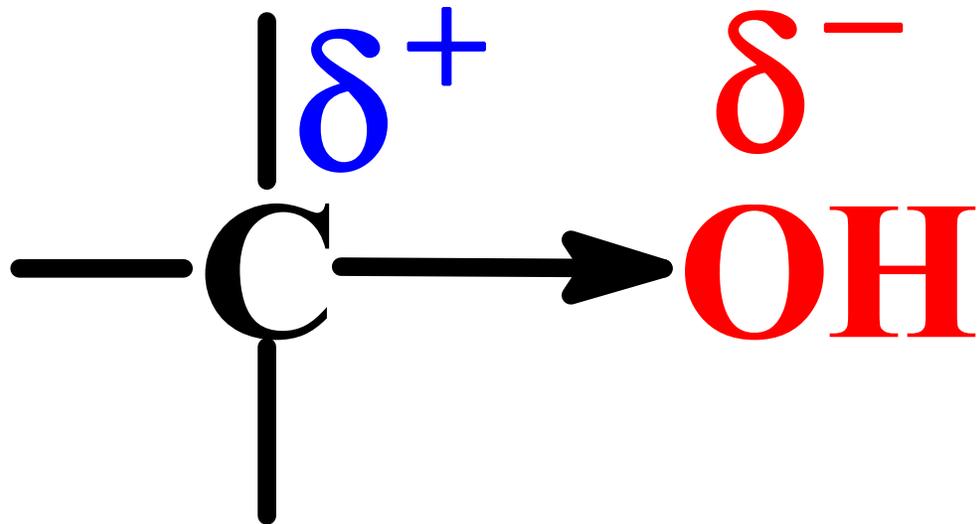


Кислотность спиртов

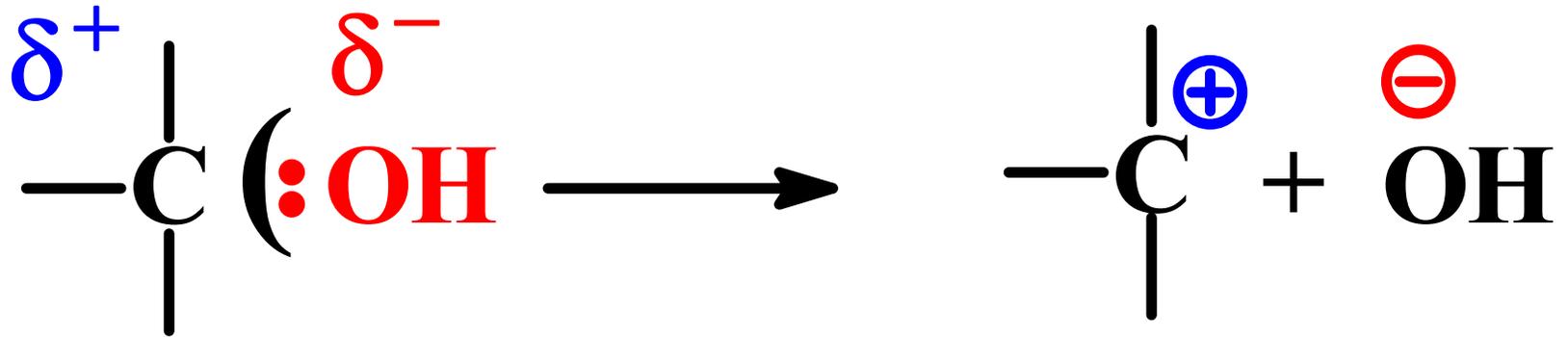
уменьшается от первичных к вторичным и третичным: первичные > вторичные > третичные; так как в этом ряду увеличивается электронная плотность на атоме кислорода за счет увеличения количества алкильных групп с +I-эффектом.



2. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы (S_N) обусловлены полярностью связи $C-O$:



Атом кислорода более электроотрицателен, чем углерод, поэтому связь **углерод–кислород поляризована, и электроны этой связи смещены к кислороду. На углероде появляется недостаток электронов, а на атоме кислорода – избыток. Такая связь склонна к гетеролитическому разрыву:**



Такой атом углерода может атаковать только **нуклеофильный реагент**, который вытесняет **гидроксильную группу**, замещая ее. А реакции такого типа называются реакциями нуклеофильного замещения **S_N**.

В качестве нуклеофилов используют:

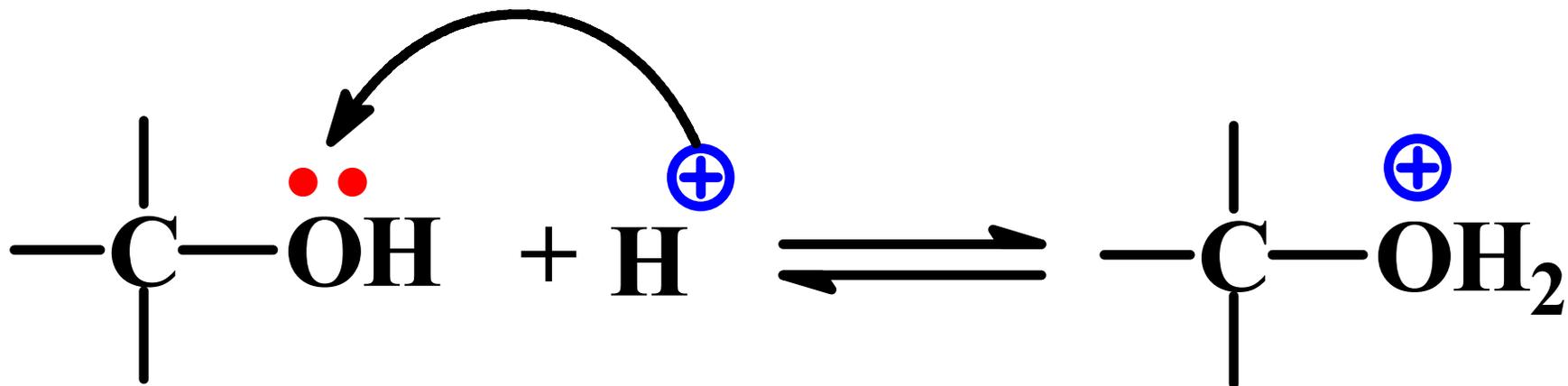
- галогеноводородные кислоты: **HBr, HCl, HI;**

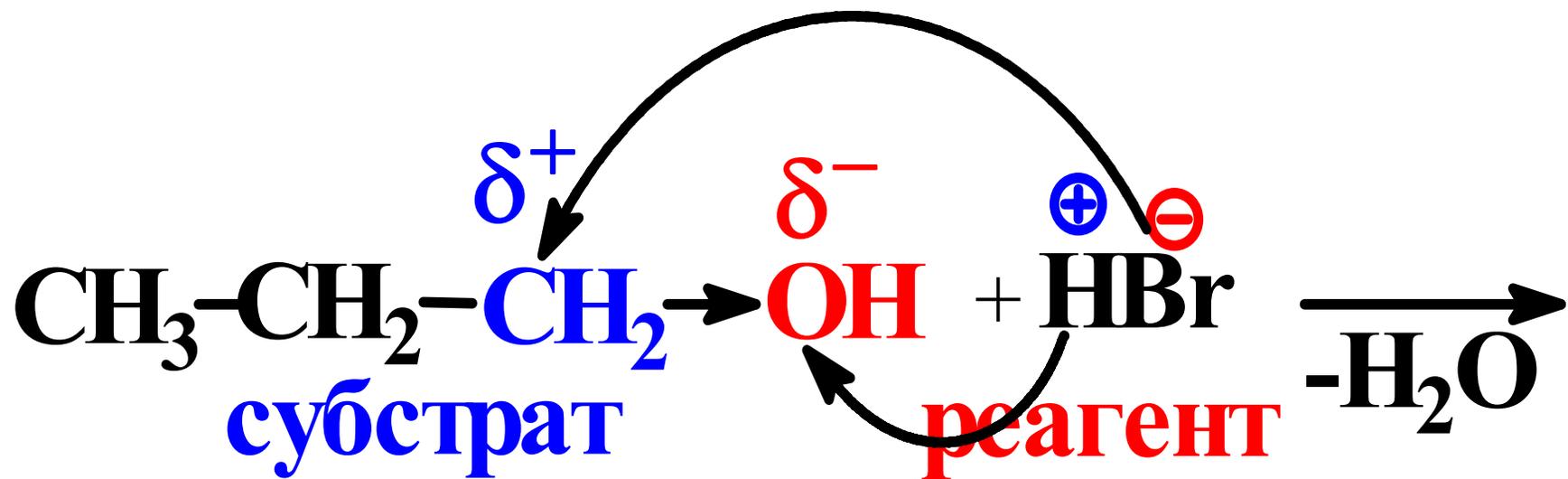
- галогениды фосфора:
PBr₃, PCl₃, PBr₅, PCl₅

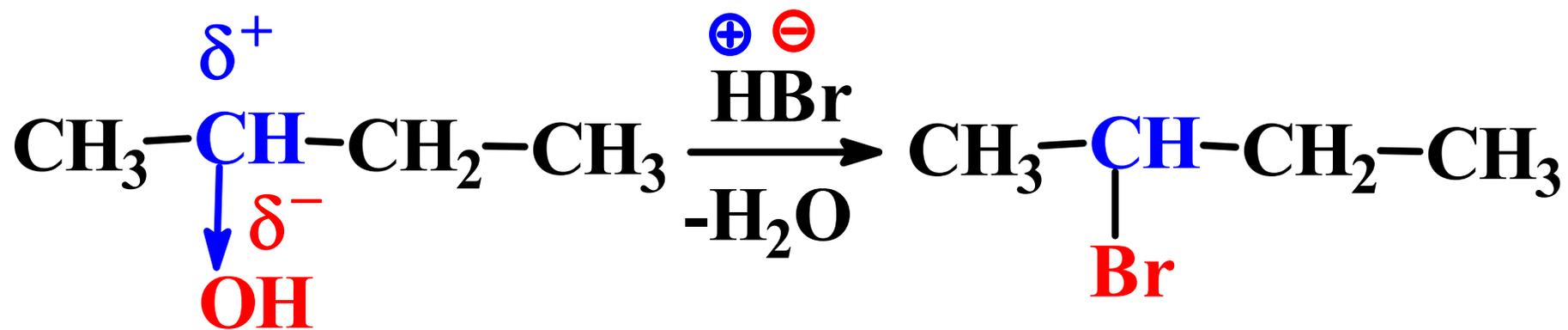
- Тионилхлорид **SOCl₂**

- **спирты**- **R-OH**

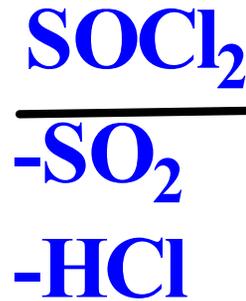
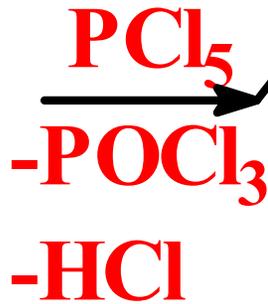
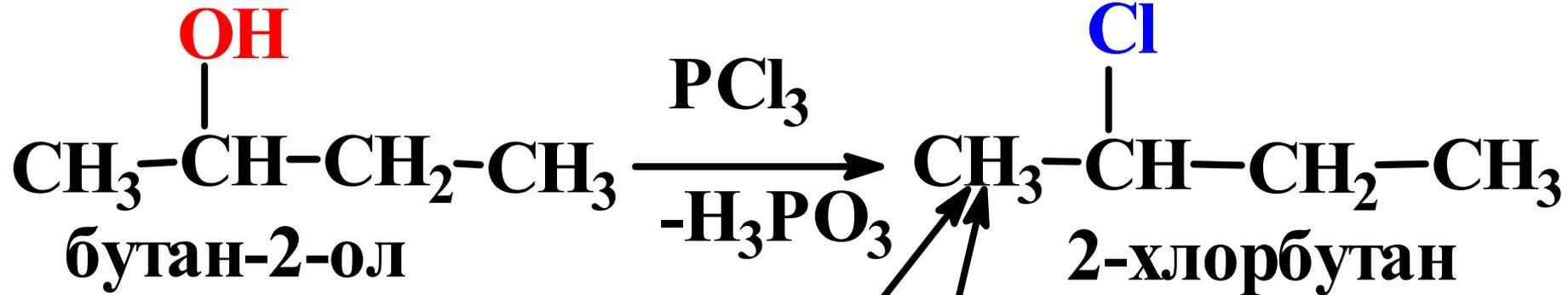
1). Реакции нуклеофильного замещения S_N спиртов галогеноводородными кислотами требуют кислотного катализа, т.к. — OH невыгодная уходящая группа с большим отрицательным зарядом на маленькой частице.







**2). Реакции нуклеофильного
замещения S_N спиртов
галогенидами фосфора: PBr_3 ,
 PCl_3 , PBr_5 , PCl_5**

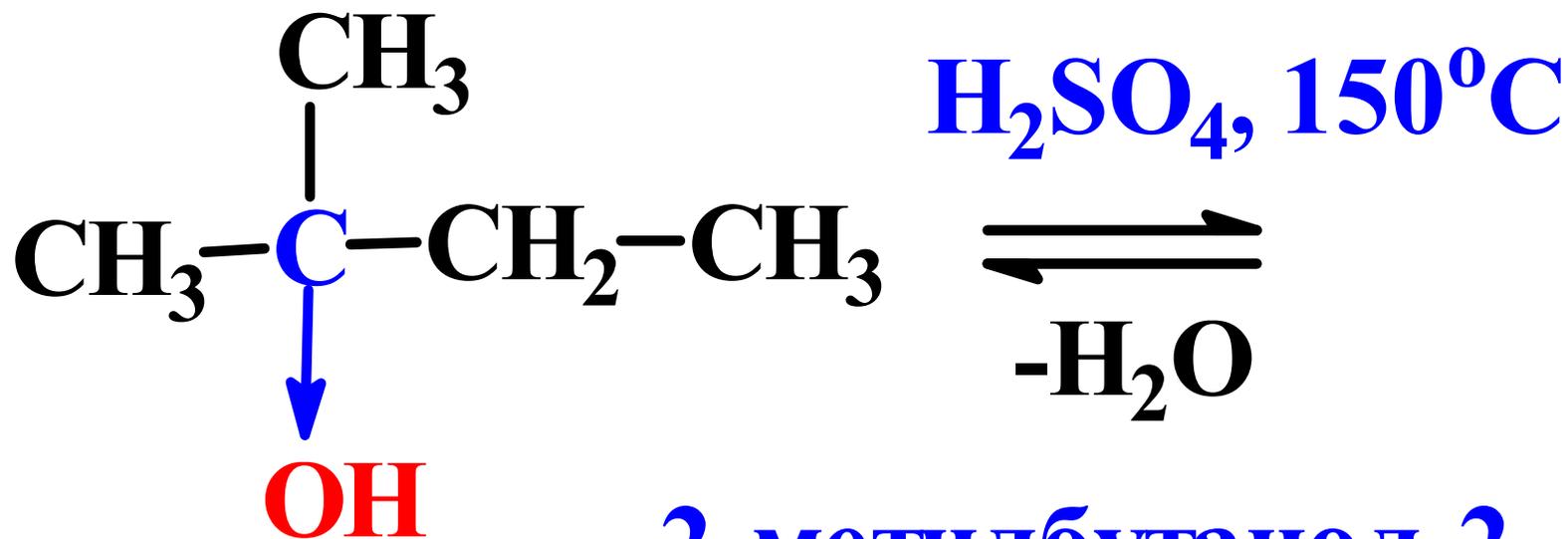


3). Реакции нуклеофильного замещения S_N спиртов со спиртами – реакция межмолекулярной дегидратации с образованием простых эфиров. В качестве водоотнимающих средств используют H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 , P_2O_5 .

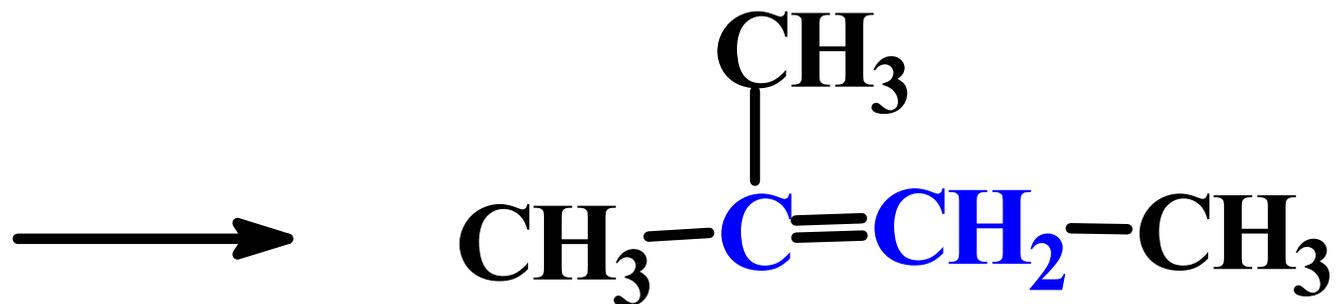
3. Внутримолекулярная дегидратация спиртов – образуются алкены.

Характерна для третичных спиртов. Способствует высокая температура: $\geq 150^\circ \text{C}$.

Отщепление воды идет по правилу Зайцева.



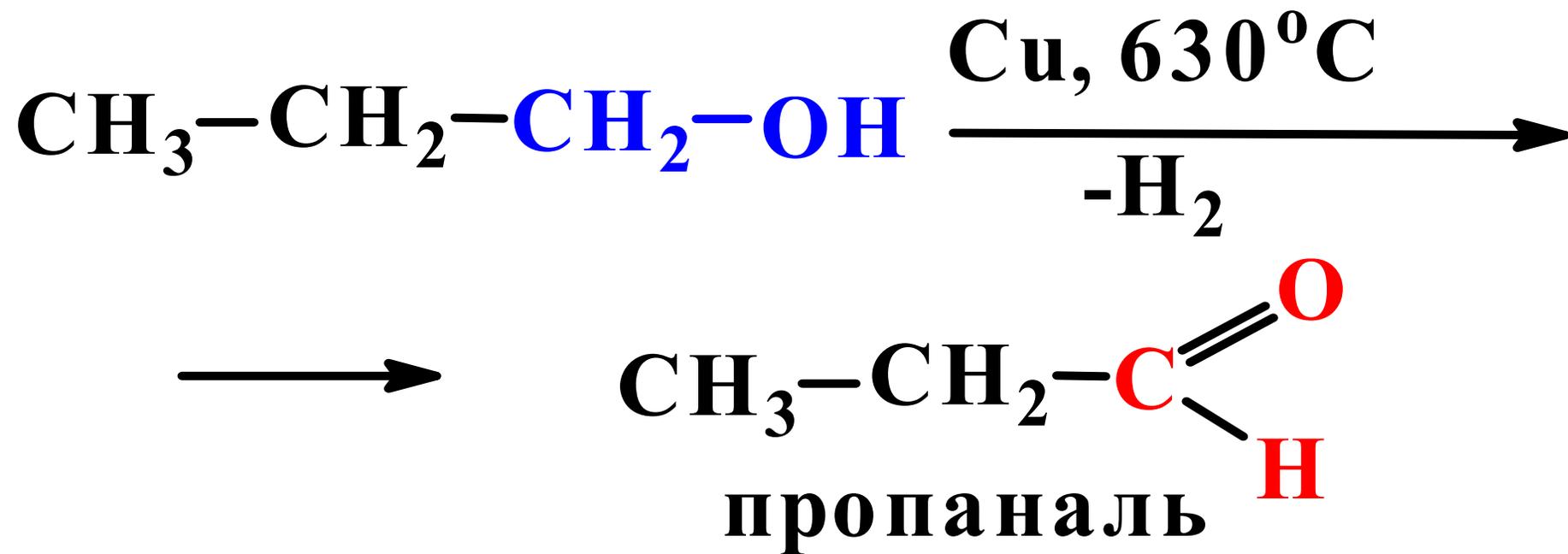
2-метилбутанол-2

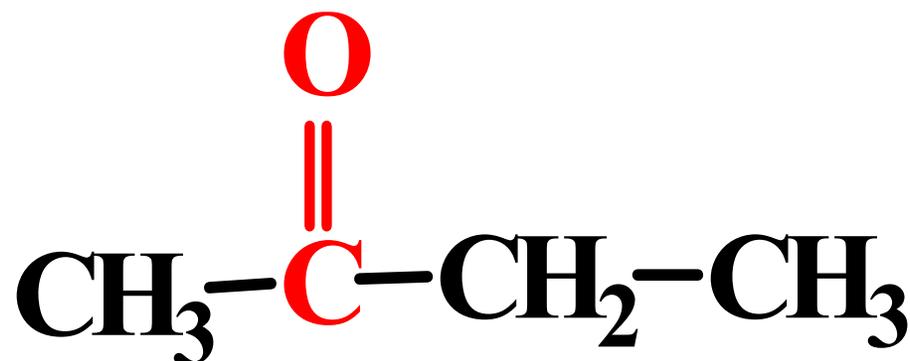
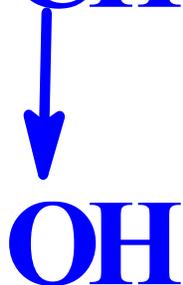
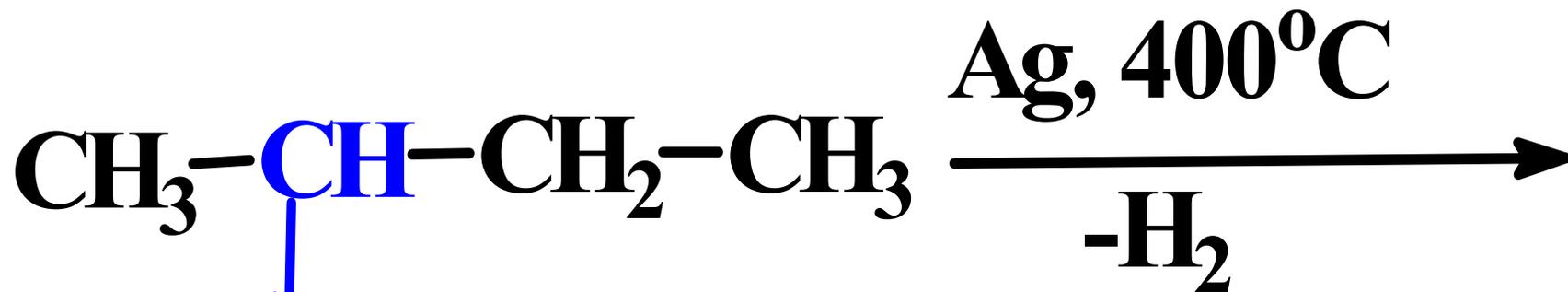


2-метилбутен-2

4. Дегидрирование спиртов:

первичные образуют альдегиды,
вторичные – кетоны

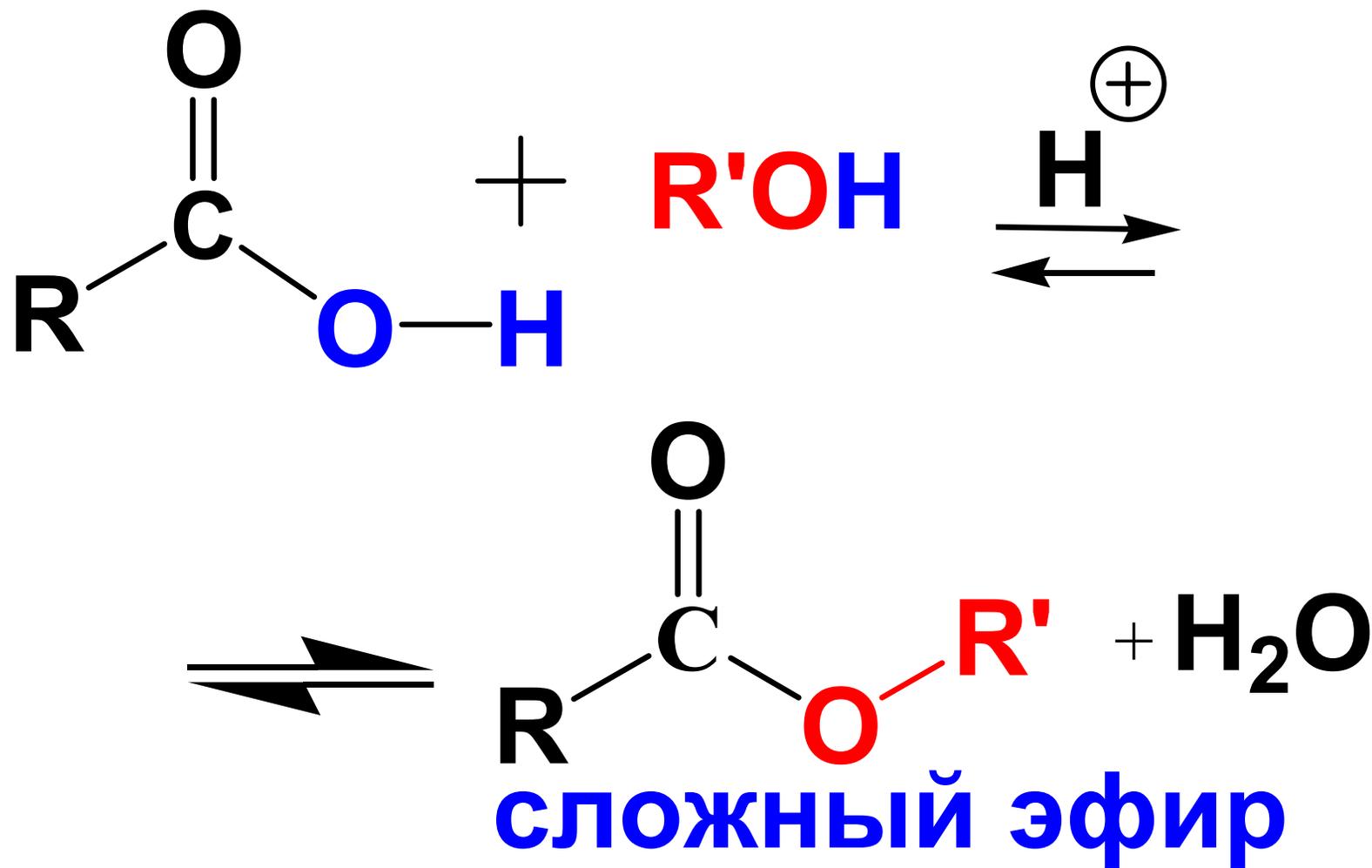


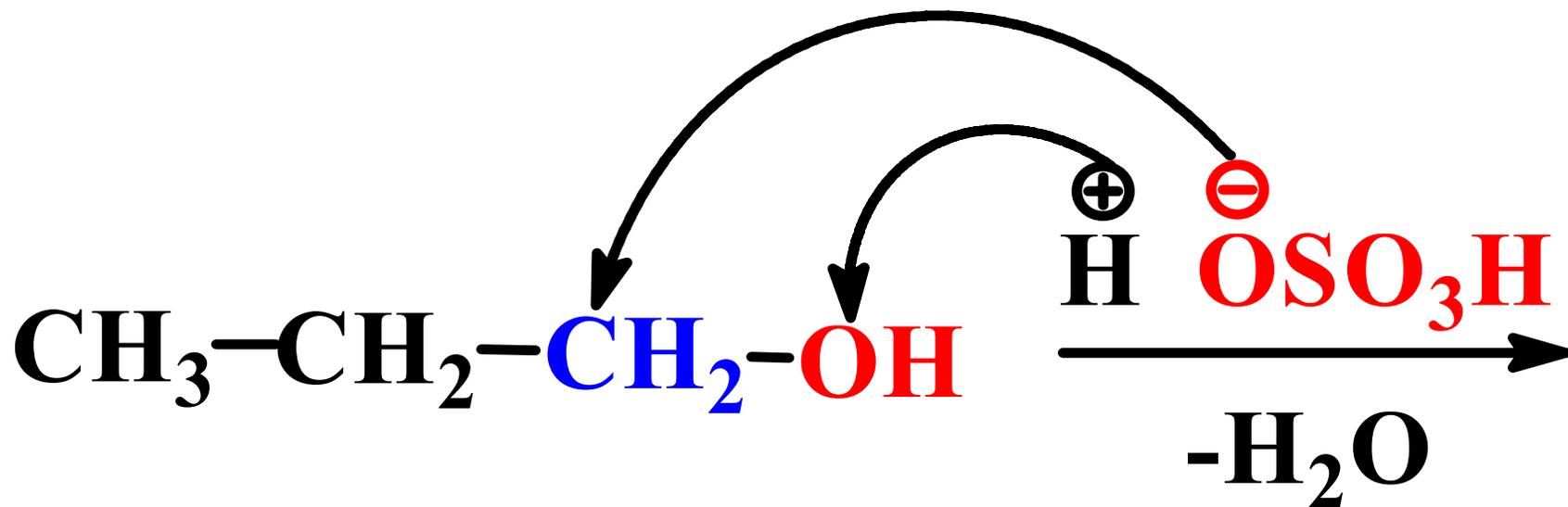


бутанон

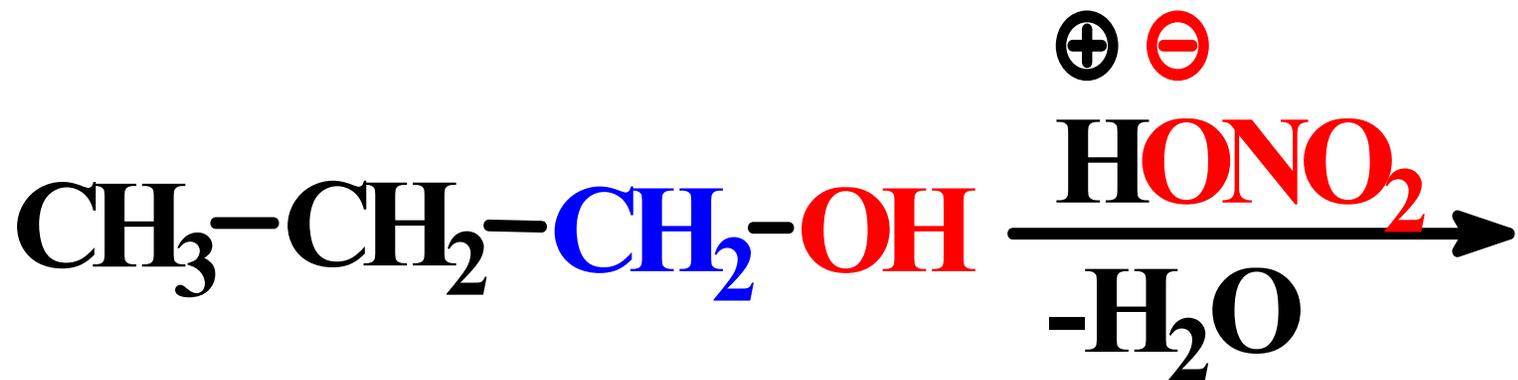
5. Реакции

этерификации спиртов с органическими и неорганическими кислотами – образование сложных эфиров кислот:



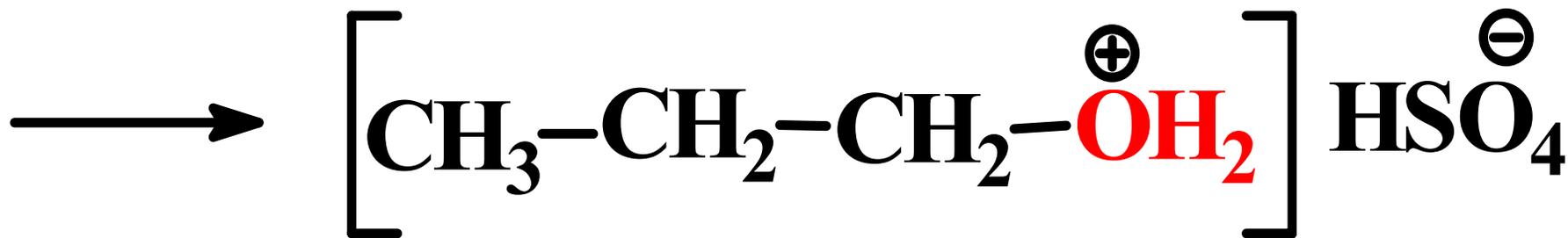
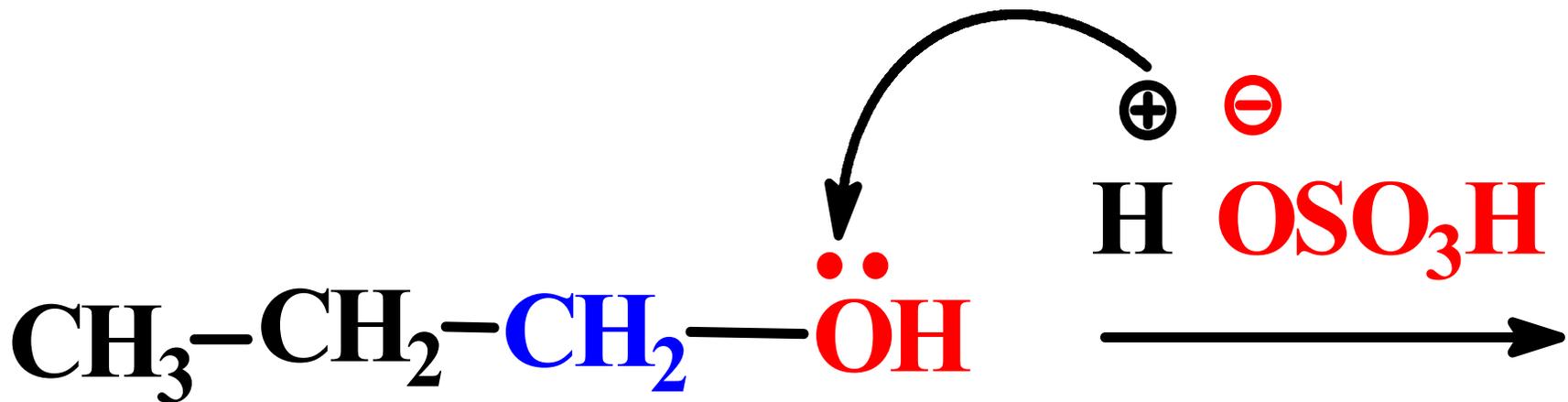


**пропилсерная
кислота**



6. Основные свойства спиртов.

Спирты – слабые основания, из-за высокой ЭО кислорода, поэтому реагируют только с сильными кислотами: минеральными, с образованием оксониевых солей.



пропилоксоний сульфат

Представители спиртов и их применение

CH_3OH – метанол, сильный яд, в малых количествах вызывает слепоту, в больших – смерть.

-Применяют в качестве растворителя, а также для получения метилтретбутилового эфира (антидетонатор), формальдегида,

C_2H_5OH – этанол, применяют

-в производстве бутадиенового
каучука по Лебедеву,

- растворитель

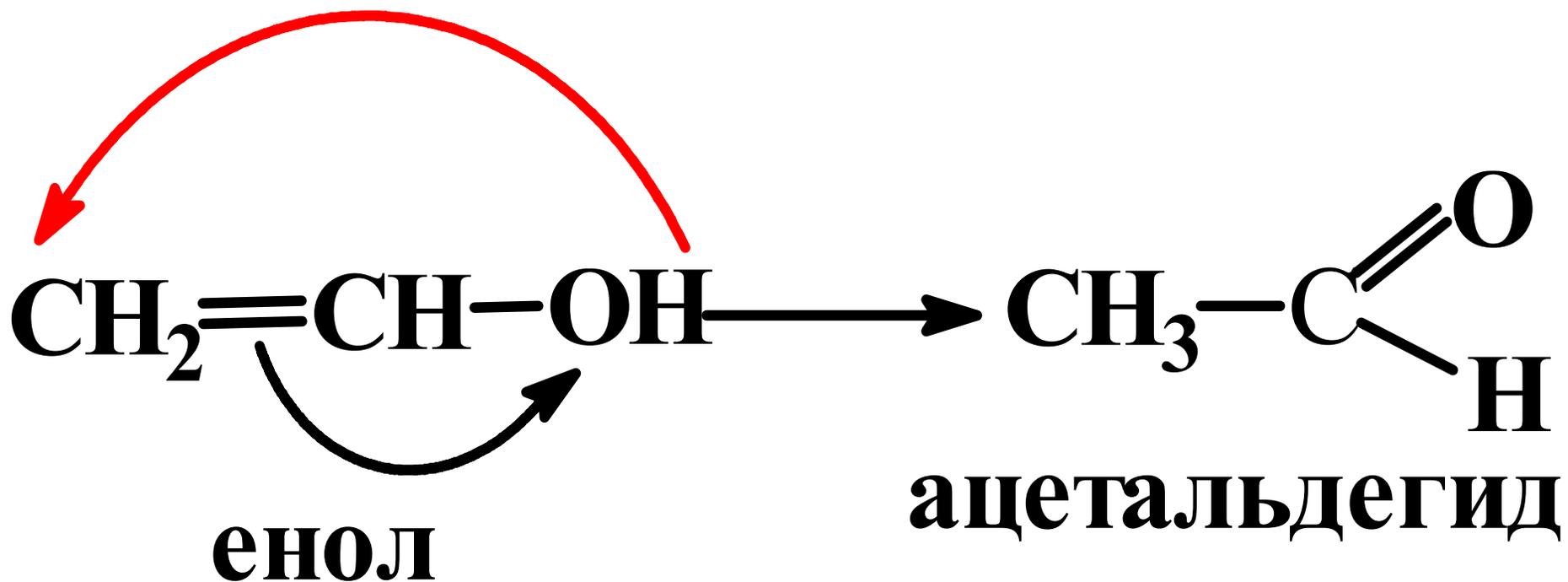
- консервант анатомических
препаратов

-в парфюмерной и лекарственной
промышленности

Денатурированный спирт содержит
метанол или пиридин

Ненасыщенные спирты:

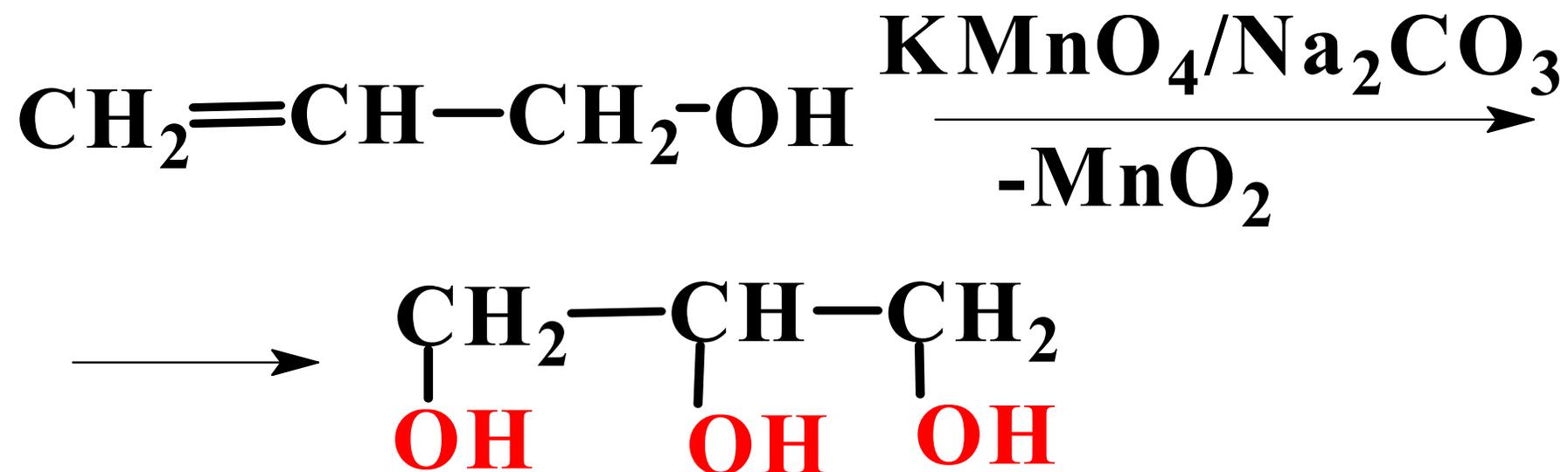
1. Виниловый спирт



Правило Эльтекова-Эрленмейера:
соединения, содержащие
гидроксильную группу при двойной
связи – называются **ВИНИЛОВЫМИ**
спиртами. Они неустойчивы и
перегруппировываются в альдегиды
или кетоны.

Эфиры винилового спирта
устойчивы, используют для получения
полимеров, которые прозрачны и
растворимы в воде

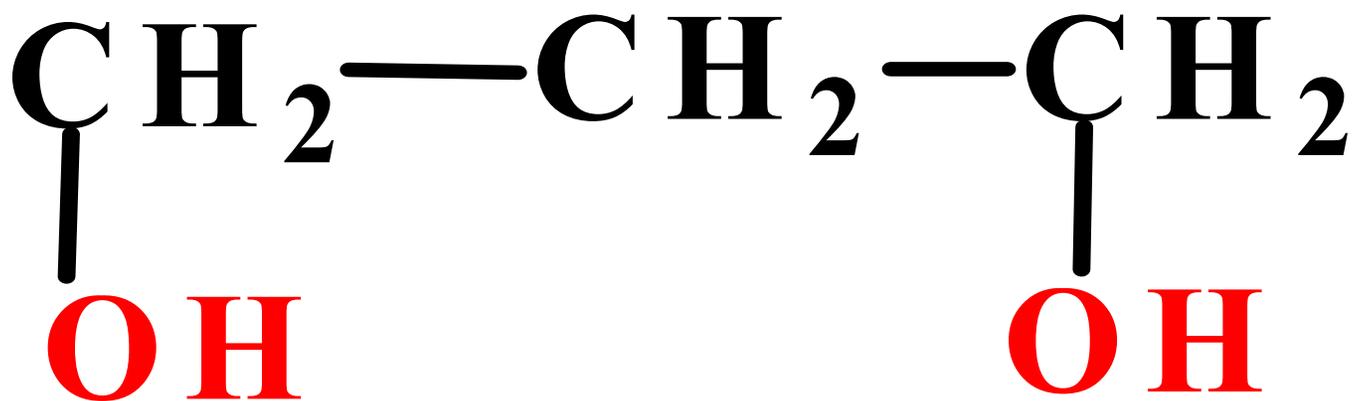
2. Аллиловый спирт– применяют в синтезе трехатомного спирта-глицерина



Многоатомные спирты

Многоатомные спирты –
называют гликолями.

Двухатомные – **дио́лы**, трехатомные
– **трио́лы**

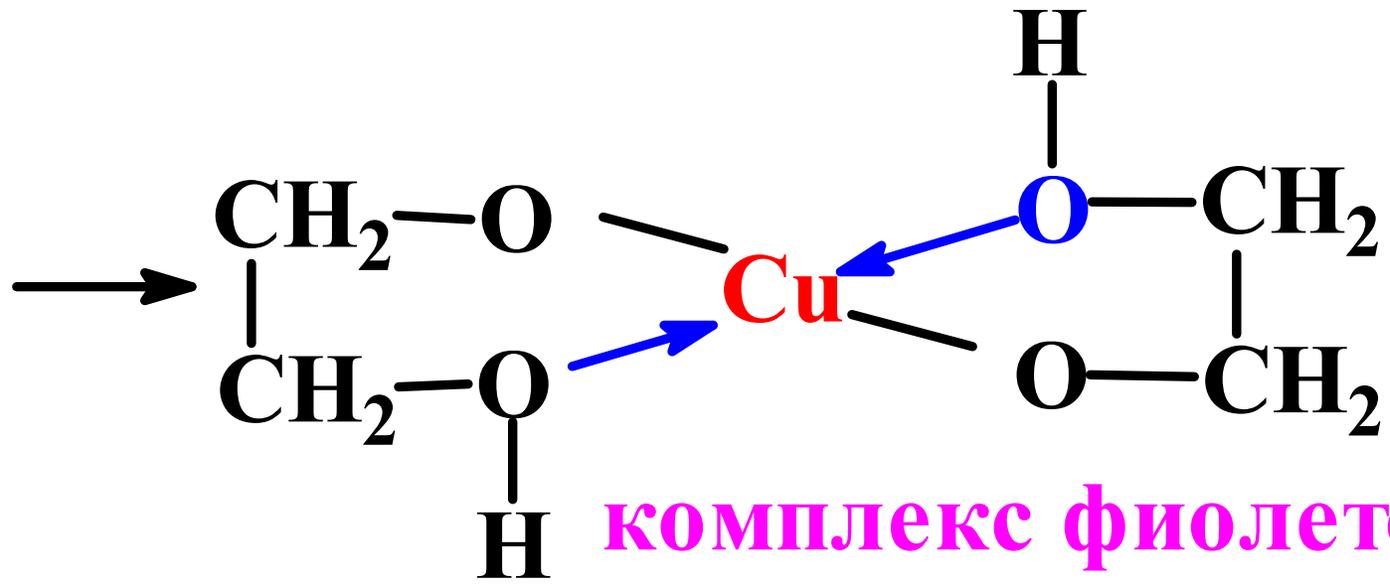
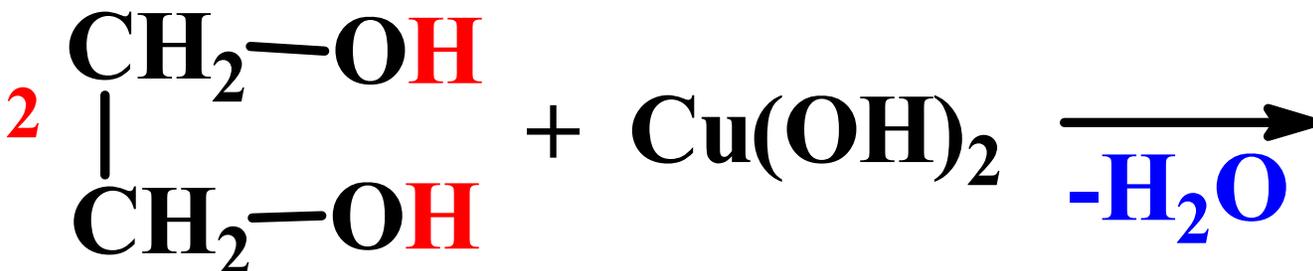


пропандиол-1,3

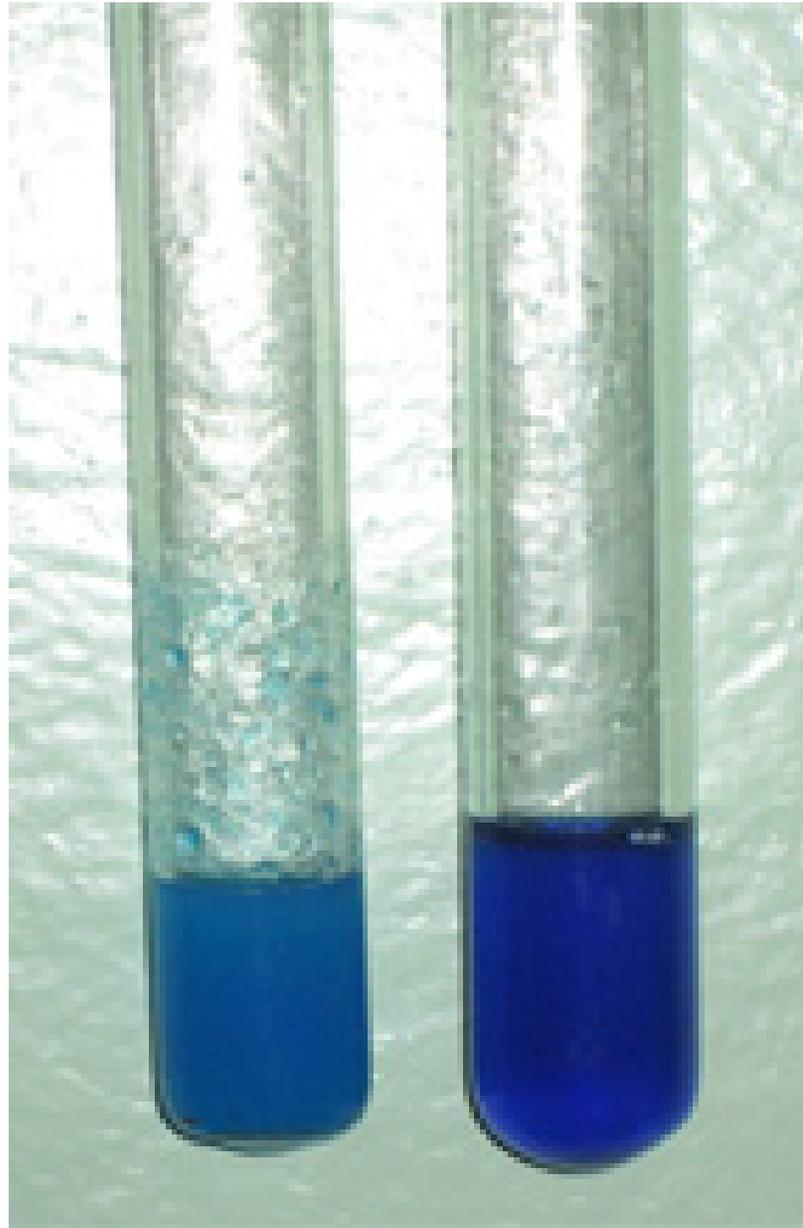
Многоатомные спирты

**подобно одноатомным,
проявляют такие же
химические свойства, только
участие в реакциях
принимают одна или
несколько гидроксильных
групп, образуя **неполные** или
полные производные.**

α -гликоли (гидроксильные группы у соседних атомов углерода), более сильные кислоты, чем одноатомные спирты, реагируют с гидроксидами тяжелых металлов, образуя устойчивый комплекс фиолетового цвета



комплекс фиолетового цвета



Применение многоатомных спиртов

1. Этиленгликоль (этандиол-1,2):

**– в производстве антифризов –
веществ с низкой температурой
замерзания**

- в качестве растворителей лаков**
- в производстве волокна «лавсан»**

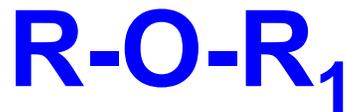
2. Глицерин (пропантриол-1,2,3):

- парфюмерии**
- кондитерском производстве**
- получении нитроглицерина**
- в производстве бездымного пороха**

Простые эфиры

– это производные спиртов, у которых атом водорода гидроксильной группы замещен углеводородным радикалом.

Общая структурная формула



Общая формула $C_nH_{2n+2}O$

Номенклатура:

Систематическая – к названию старшего (наиболее длинного) **УР** в качестве приставки прибавляют название алкоксигруппы **R-O**.

Либо, название простого эфира строят в порядке увеличения старшинства углеводородных радикалов, добавляя название основы «эфир»

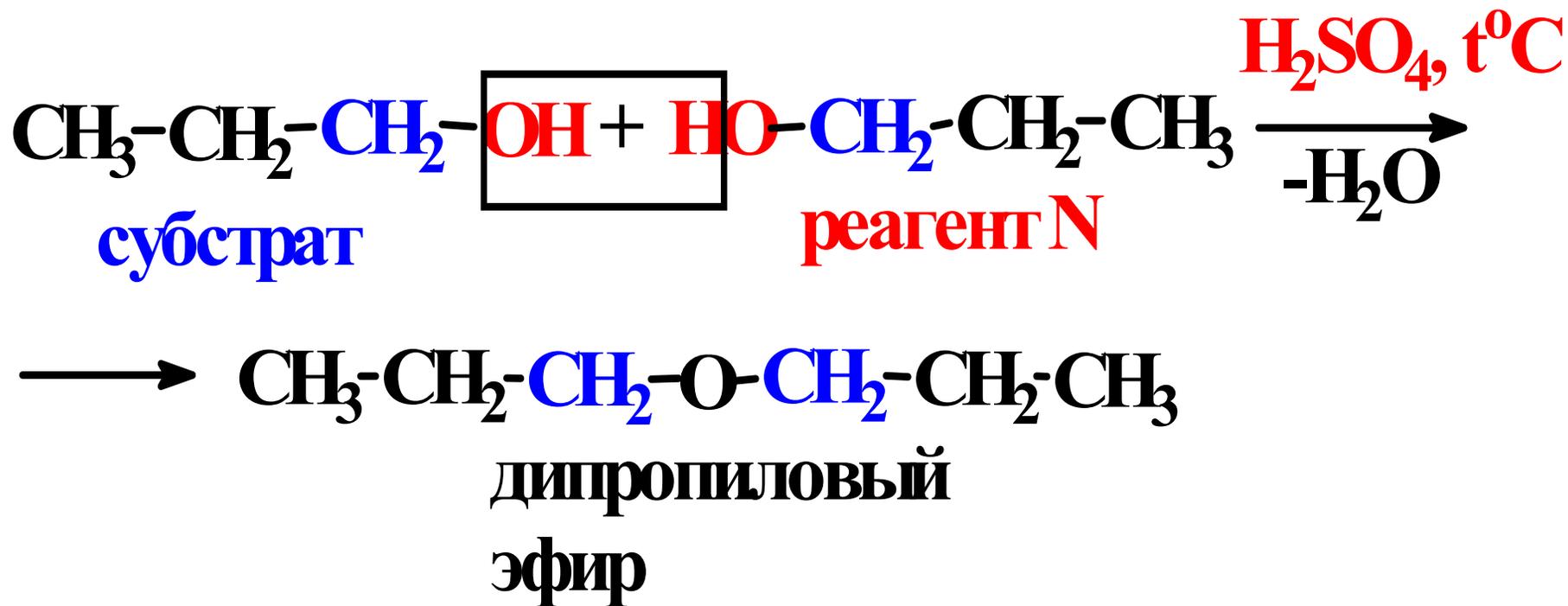


метоксипропан

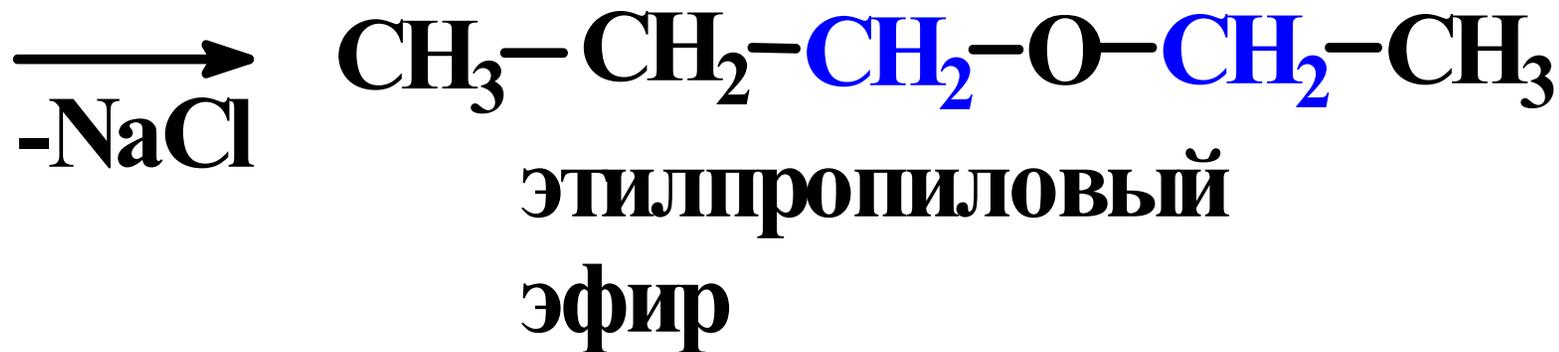
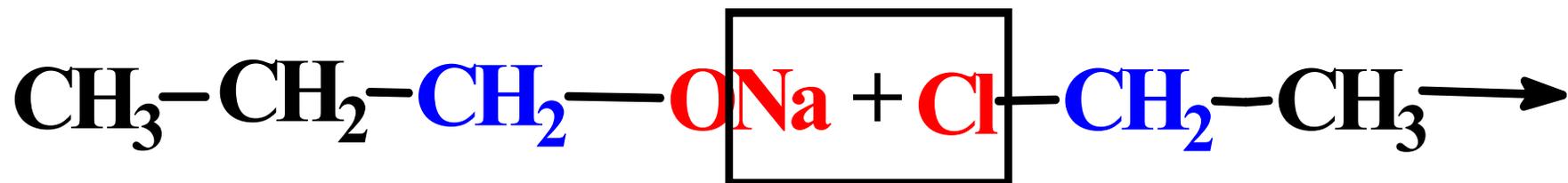
метилпропиловый эфир

Методы получения

1. Дегидратация спиртов (межмолекулярная) – удобен для получения симметричных простых эфиров из первичных спиртов.



2. Реакция Вильямсона – взаимодействие
алкоголятов с галогеналканами (р.
алкилирования). Можно получать
симметричные и несимметричные эфиры.



Физические свойства

Ткип. простых эфиров меньше

Ткип. соответствующих спиртов,

хотя молекулярная масса выше. Это

объясняется **отсутствием**

подвижного водорода при

кислороде. Т.о. простые эфиры не

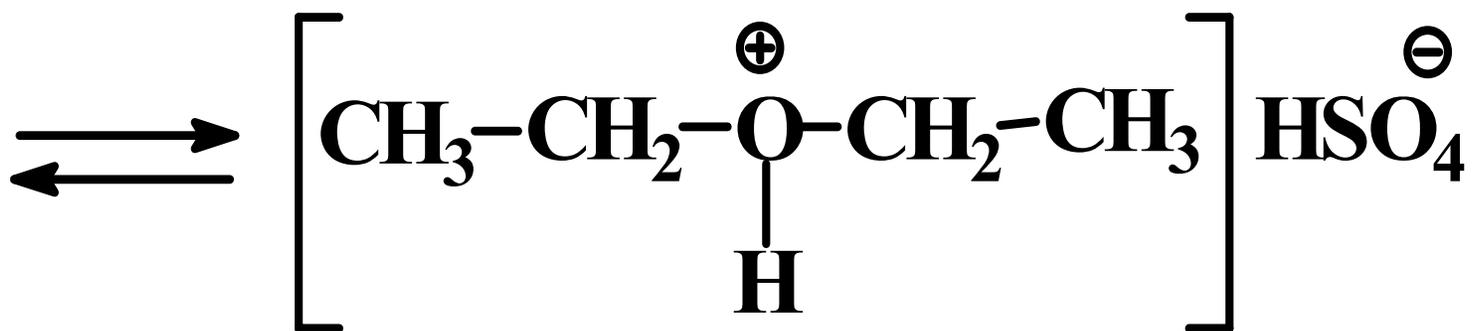
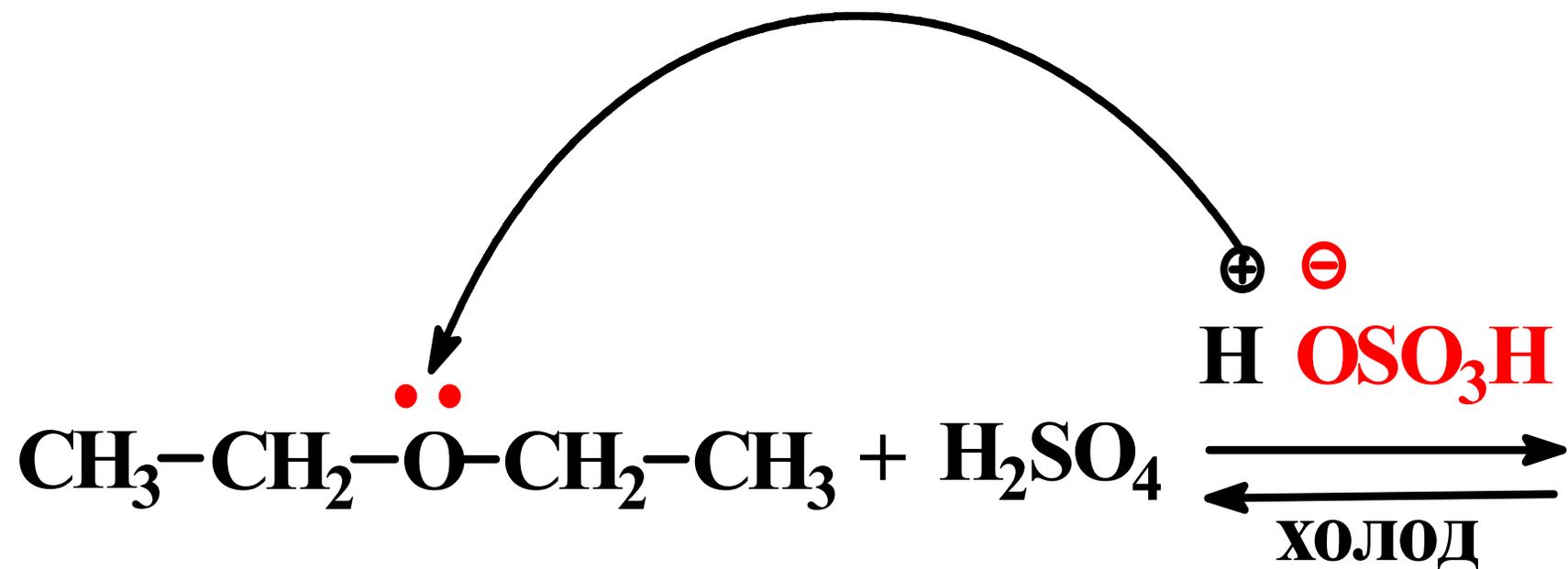
образуют водородных связей.

Плохо растворимы в воде, хорошо в

органических растворителях.

Химические свойства

1. Основность эфиров (способность присоединять протон H^{\oplus}) обусловлена наличием на кислороде электронной пары, поэтому эфиры способны образовывать оксониевые соли с сильными протонными кислотами или кислотами Льюиса.

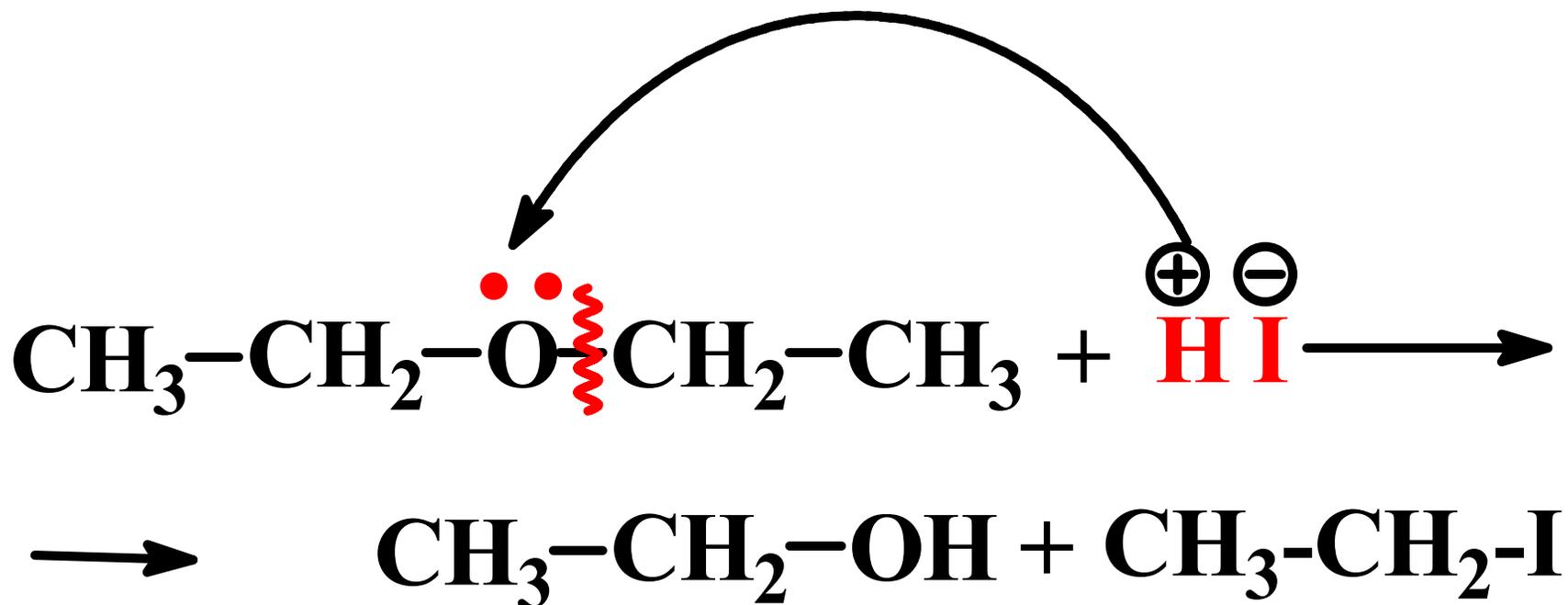


ДИЭТИЛОКСОНИЙ СУЛЬФАТ

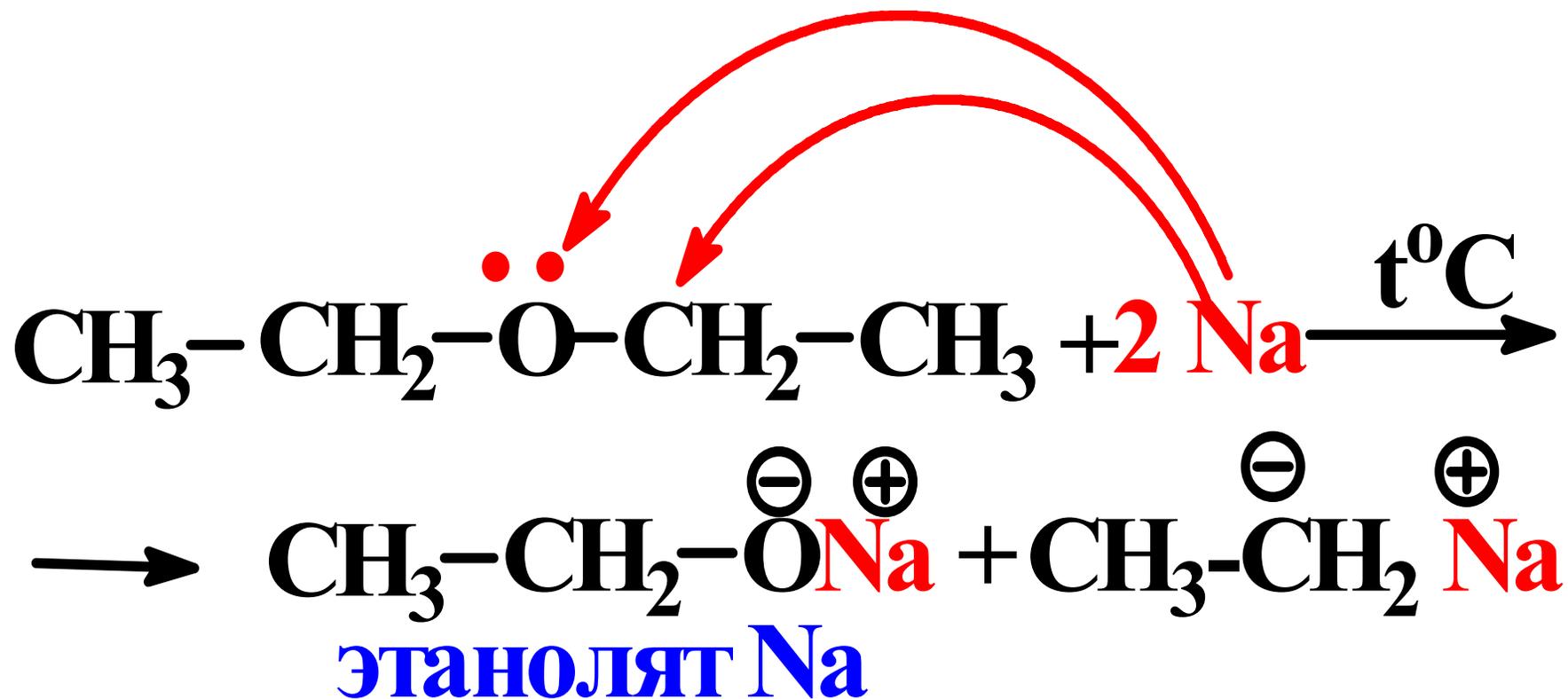
2. Расщепление простых эфиров – реакция нуклеофильного замещения

S_N :

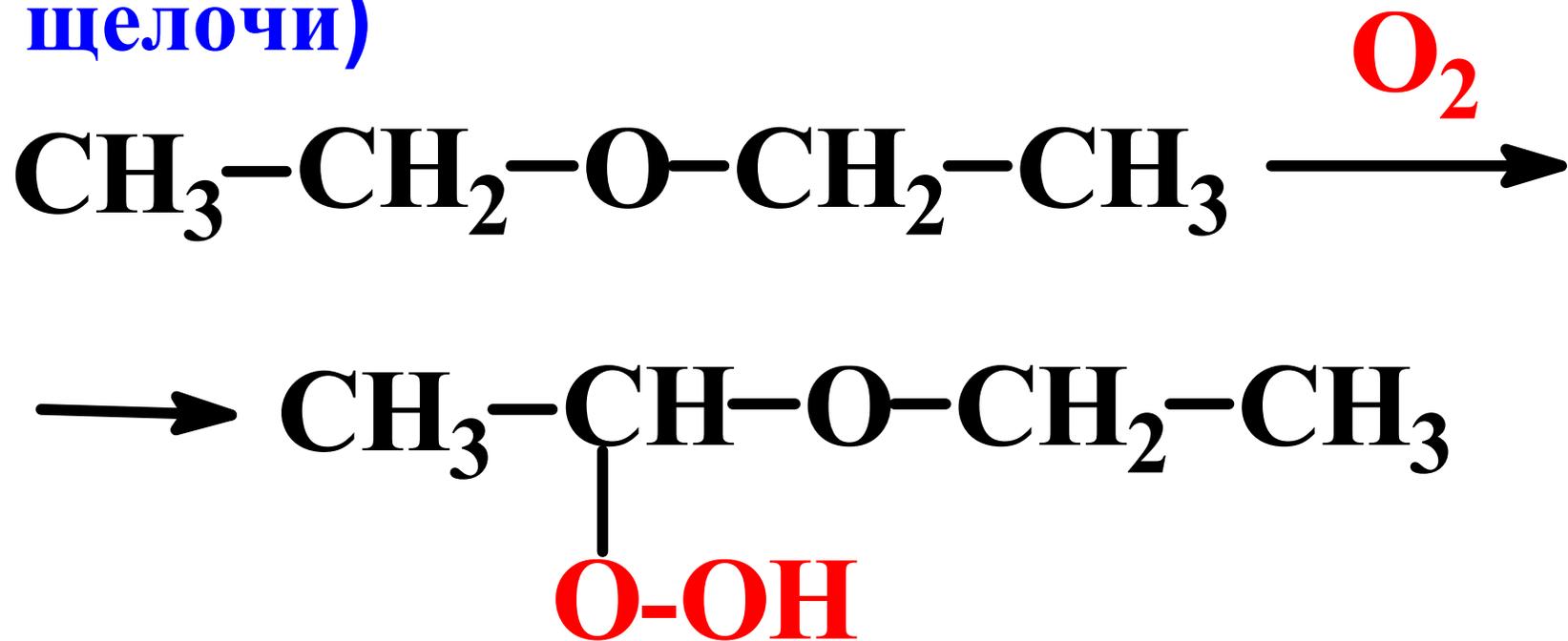
а) действием $HI_{\text{конц.}}$



б) действием $\text{Na}_{\text{мет}}$



3. Окисление простых эфиров кислородом воздуха с образованием взрывчатых гидроперекисей: (наличие их проверяют йодкрахмальной бумажкой, а удаляют действием щелочи)

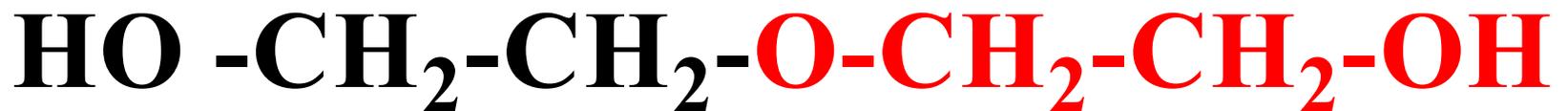


Представители простых эфиров:

1) диэтиленгликоль



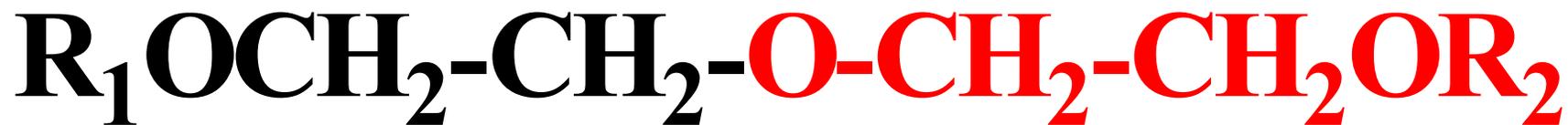
этиленоксид



диэтиленгликоль

простой эфир

Применяют эфиры
диэтиленгликоля в качестве
смазочных масел,
пластификаторов, а также в
качестве растворителей

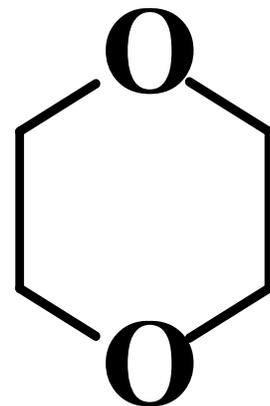


эфир диэтиленгликоля

2). Диэтиловый эфир: $T_{\text{кип.}} = 34,6^{\circ}\text{C}$, легко воспламеняется, пары в смеси с воздухом взрывоопасны.

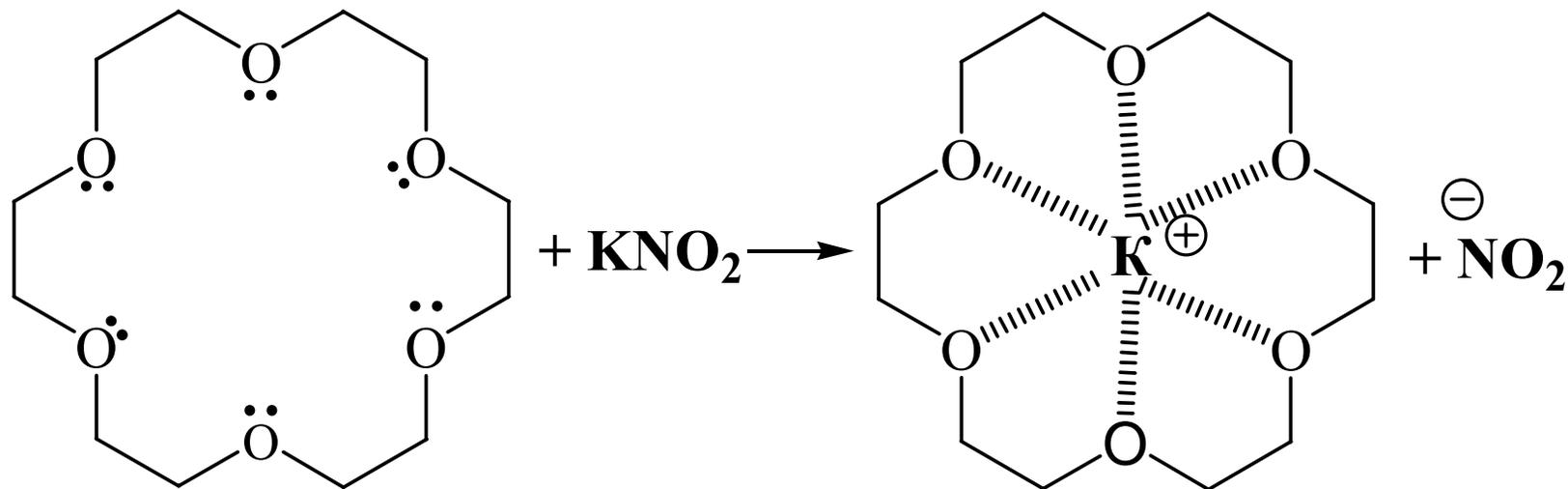
Используют в качестве растворителя, а также как анестезирующее вещество в медицине.

3) Диоксан, растворим в воде, эфире, бензоле. Используется в качестве апротонного полярного растворителя. Ядовит, при хранении образует взрывоопасные пероксиды.



Краун-эфиры

макроциклические полиэфиры, которые содержат в цикле более 4-х атомов кислорода, поэтому способны образовывать комплексы за счет донорно-акцепторного взаимодействия с катионами металлов

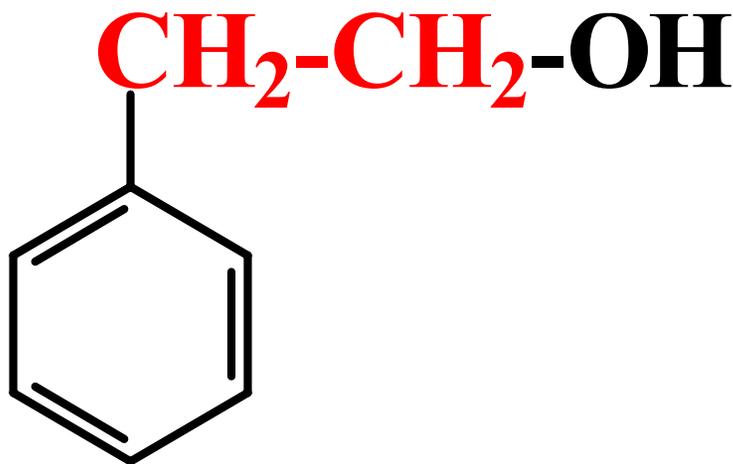


18 -краун-6

Ароматические спирты и фенолы

Жирноароматические спирты –

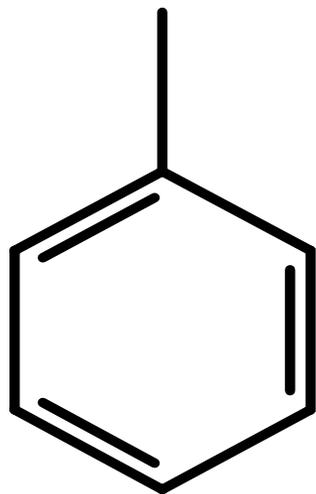
органические соединения, которые содержат гидроксильную группу в боковой цепи бензольного кольца. Такие спирты проявляют химические свойства насыщенных спиртов.



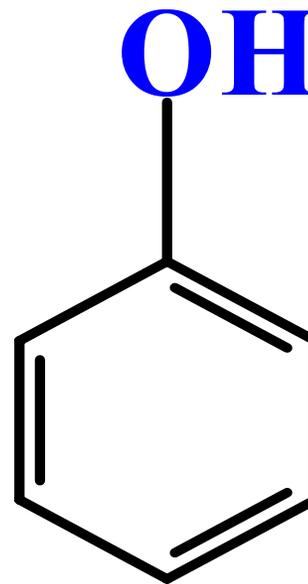
2-фенилэтан-1-ол

Фенолы – органические соединения, которые содержат гидроксильную группу, связанную с атомом углерода бензольного кольца.

Общая формула **ArOH**, где **Ar-** ароматический радикал

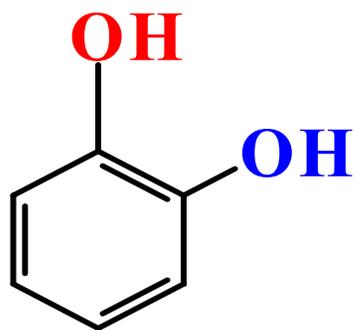


фенил

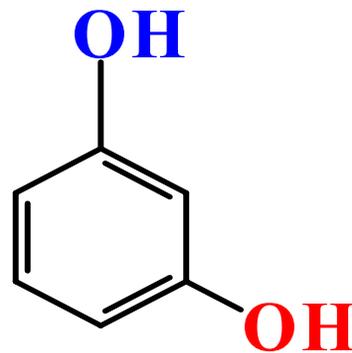


Классификация фенолов

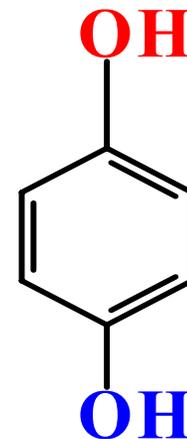
различают: моно-, ди-, многоатомные фенолы



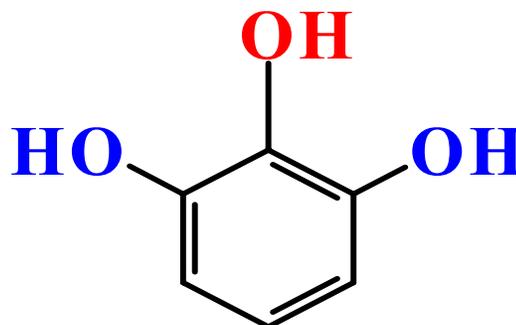
пирокатехин



резорцин



гидрохинон

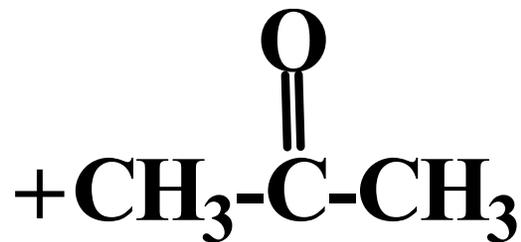
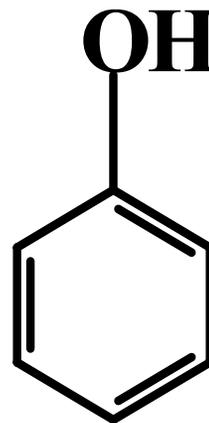
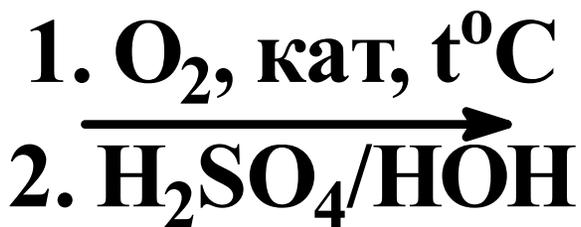
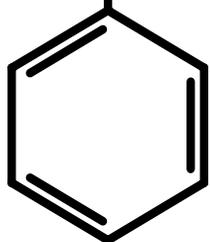


1,2,3-тригидроксифенол
пирогаллол

**Изомерия - обусловлена
различным положением
гидроксильных групп: -
орто-, мета-, пара.**

Способы получения

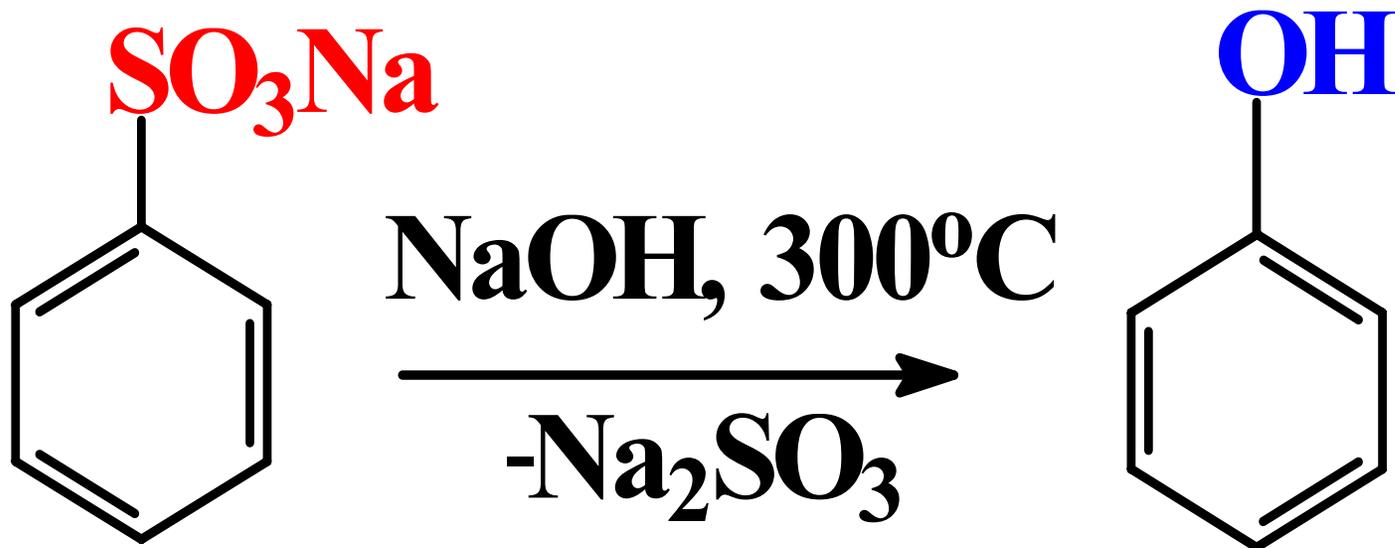
1. Кумольный метод, 1949г.
(соотношение 1:0,6)



изопропилбензол

кумол

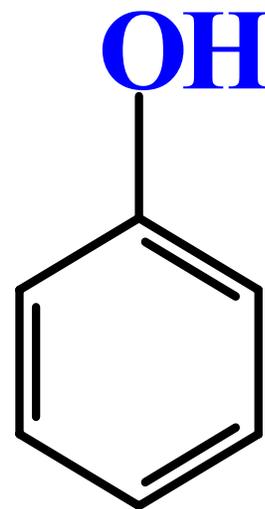
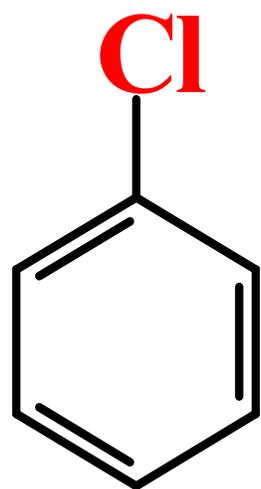
2. Сплавление солей сульфокислот со щелочью



Na-соль

бензолсульфокислоты

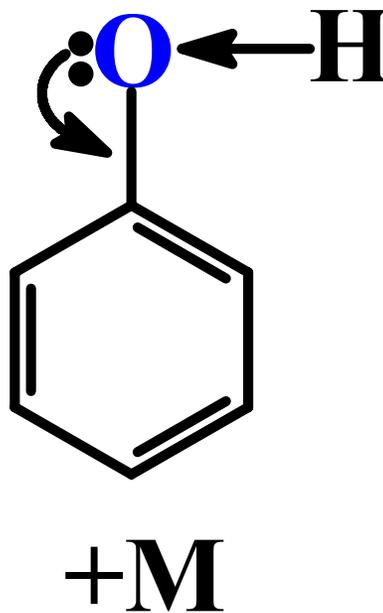
3. Гидролиз ароматических галогенопроизводных



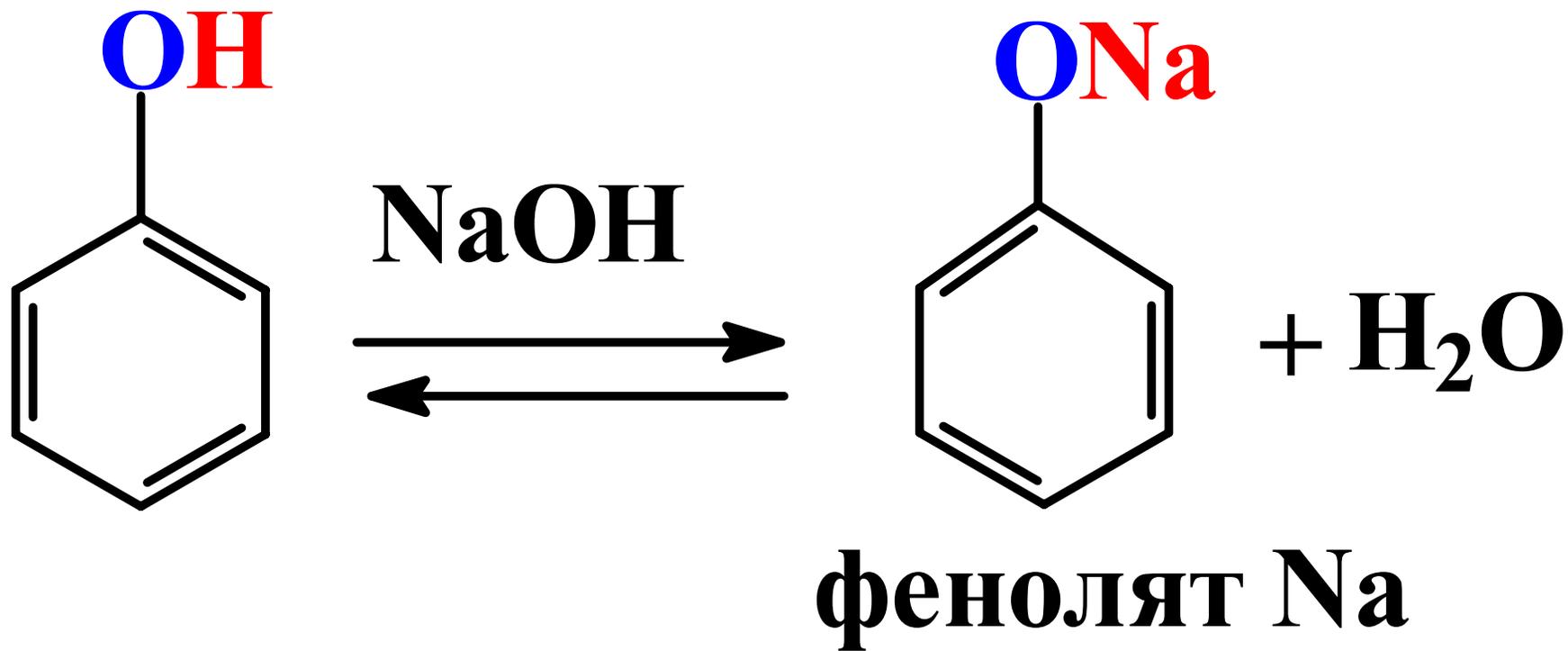
хлорбензол

Химические свойства

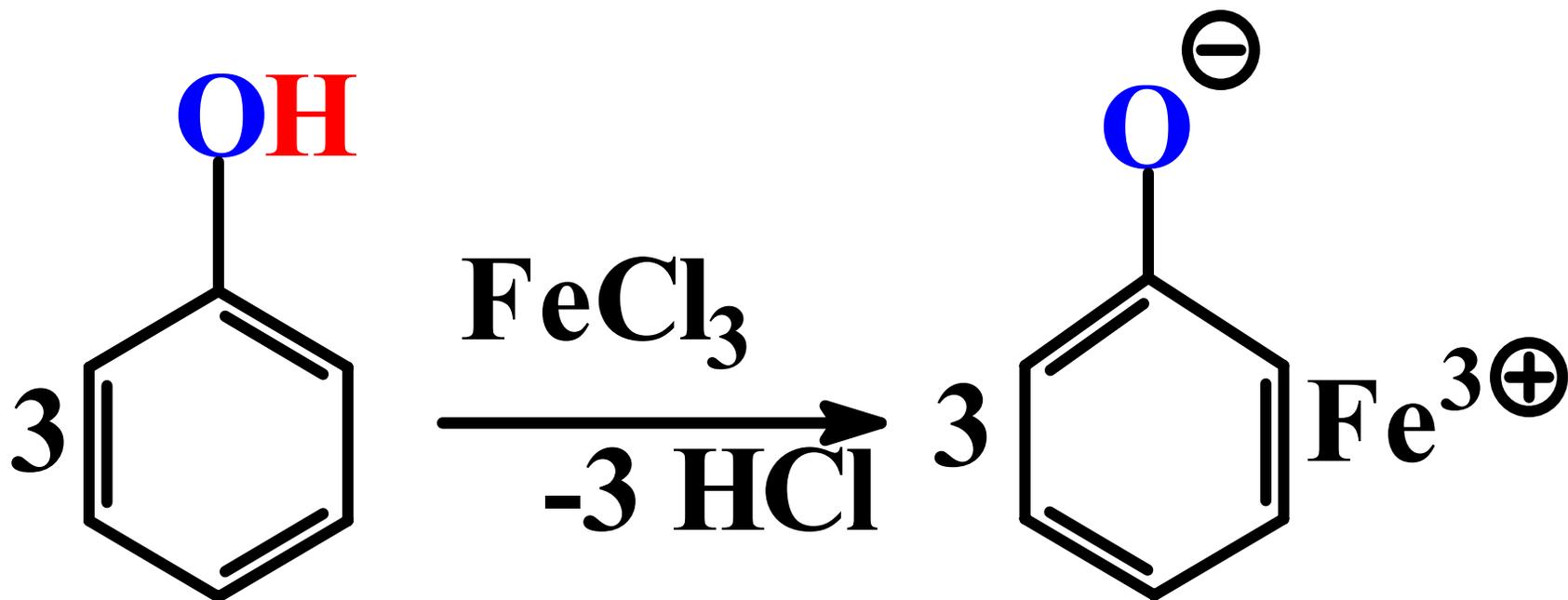
1. Кислотность фенолов выше чем кислотность спиртов и двухатомных спиртов. В молекуле фенола из-за **+M-эффекта** понижается электронная плотность на атоме кислорода. Это в свою очередь увеличивает полярность связи **кислород-водород** и таким образом увеличивает подвижность водорода.



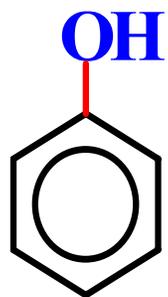
**Кислотность фенолов можно
подтвердить следующими реакциями:
- реакция с разбавленной щелочью**



**-реакция с хлорным железом -
качественная реакция на фенолы-
образуется комплекс фиолетового
цвета**

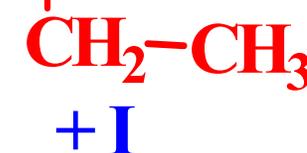
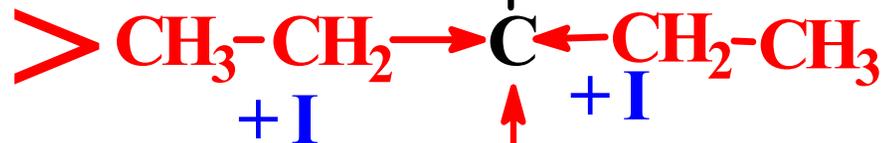
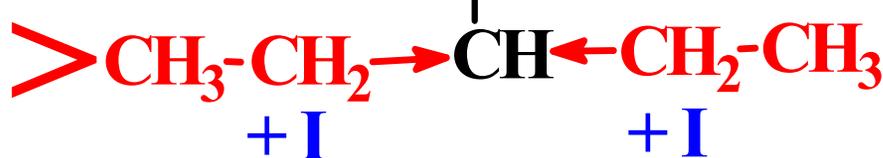






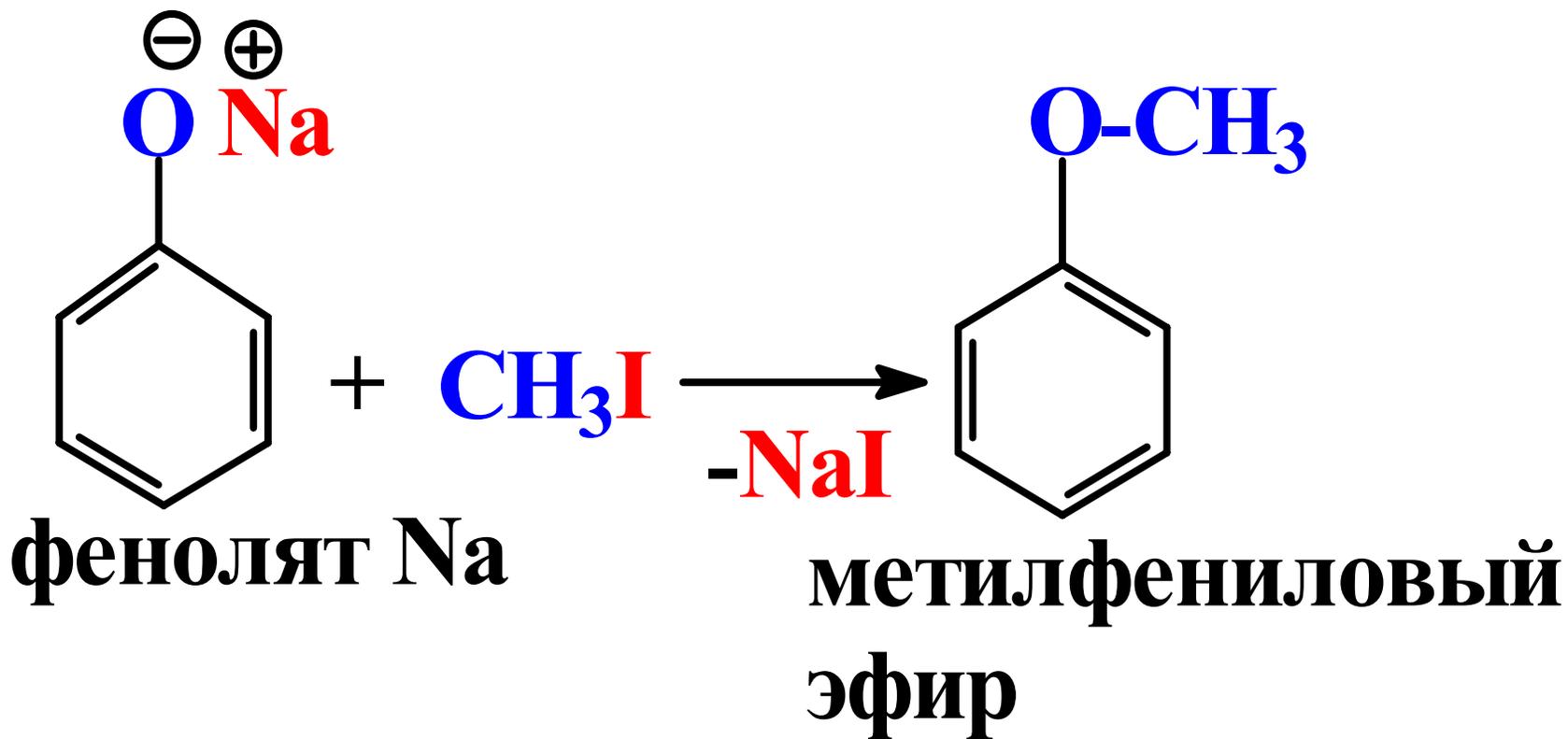
+I

-I

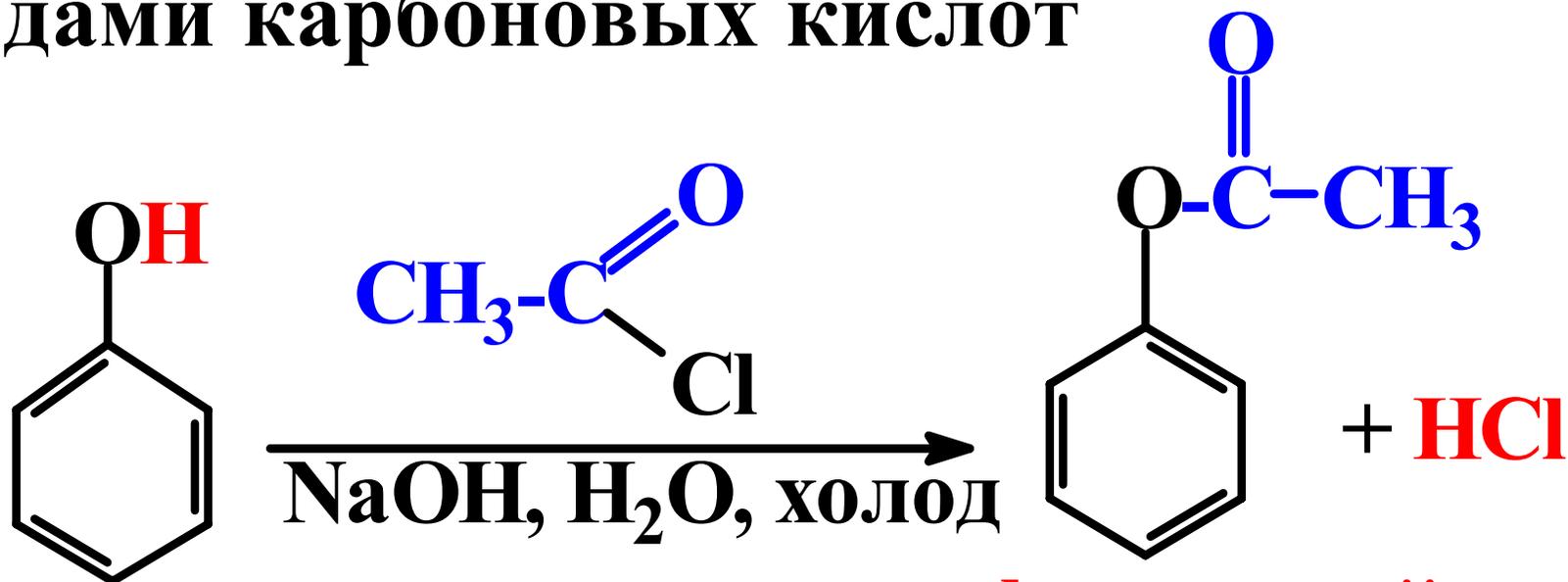


2. Получение простых эфиров

фенолов - реакция **O-алкилирования**



3. Получение сложных эфиров фенолов реакцией **O-ацилирования** ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот



хлорангидрид

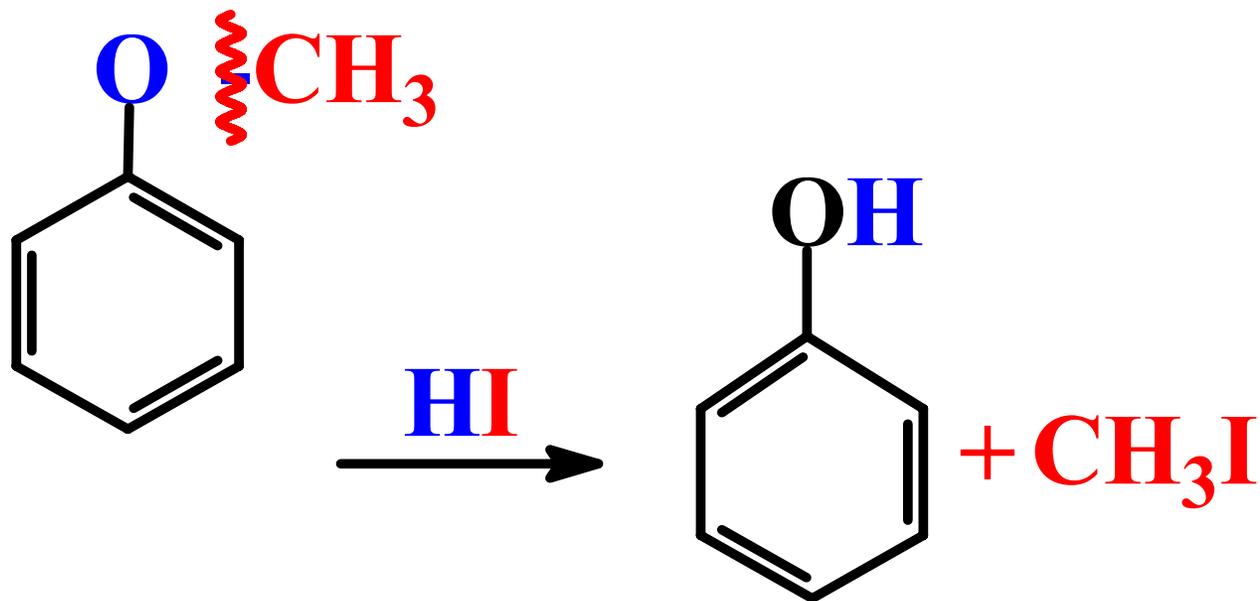
уксусной кислоты

фениловый

эфир уксусной

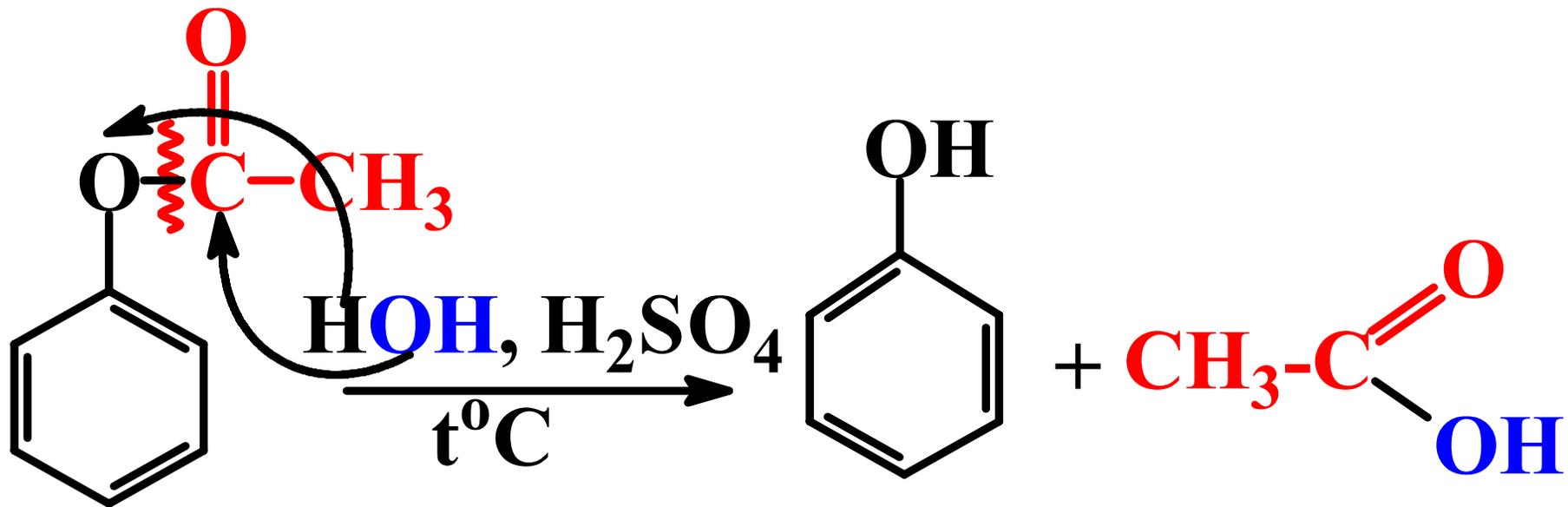
кислоты

4. Расщепление простых эфиров фенолов

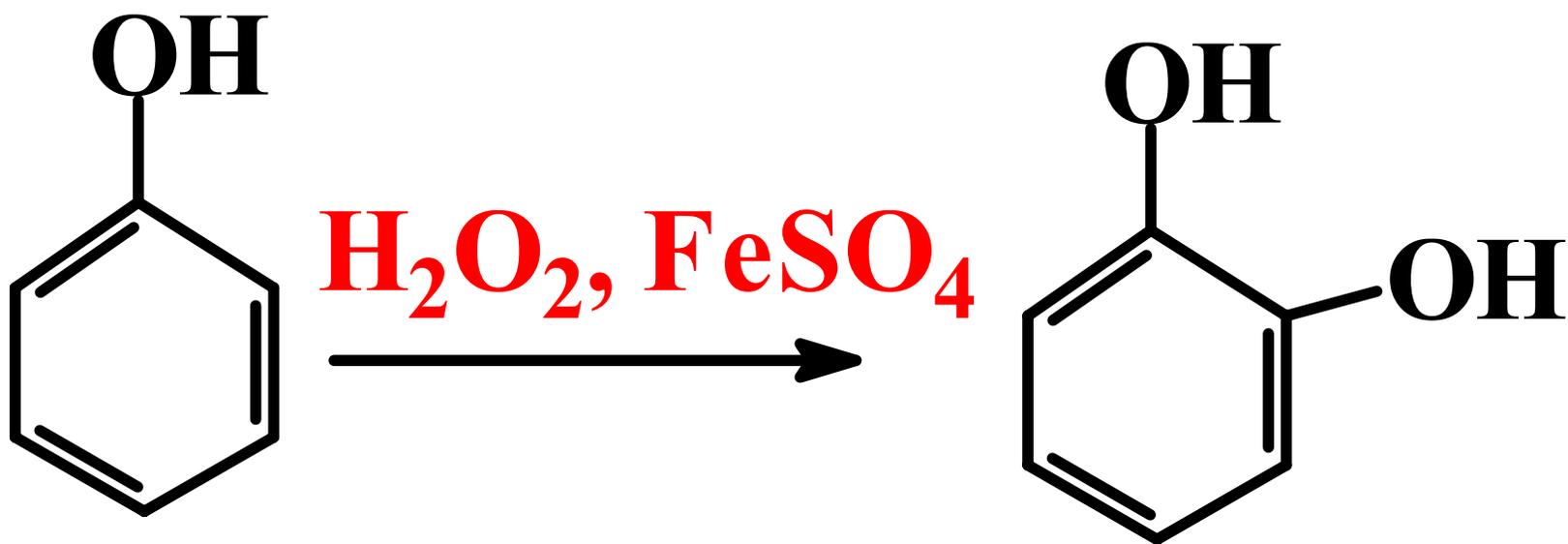


метилфениловый
эфир (анизол)

5. Расщепление сложных эфиров фенолов

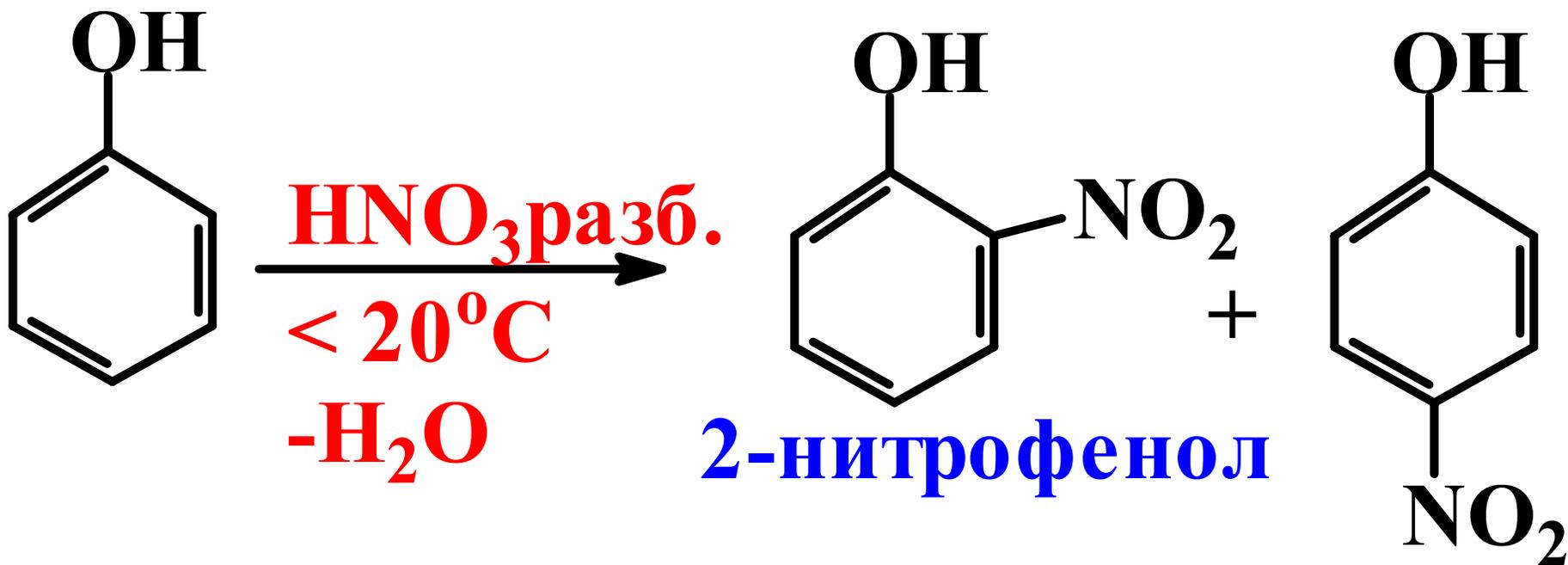


6. Окисление фенолов

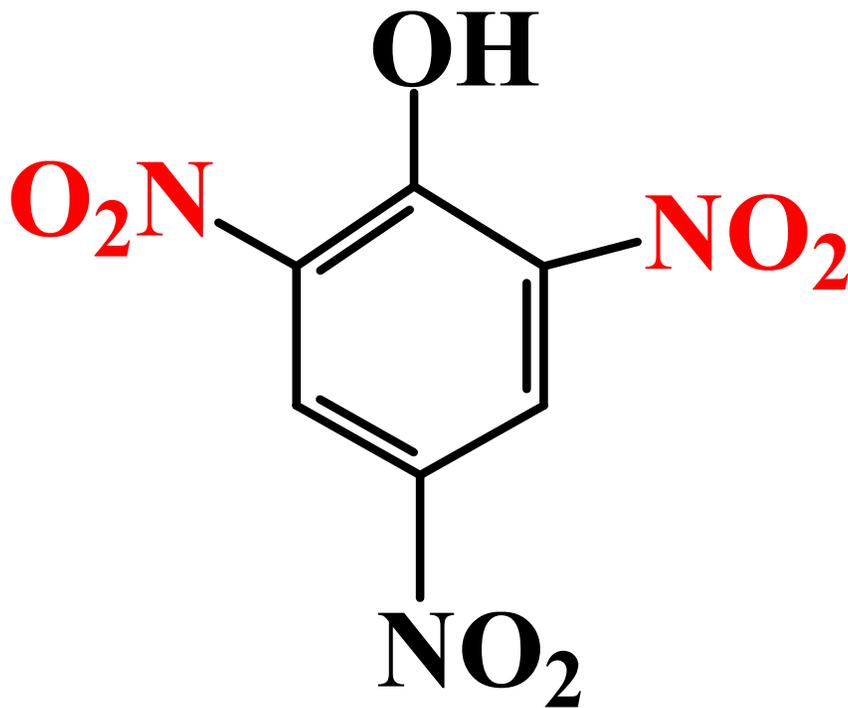


Реакции фенолов по бензольному кольцу:

1). Нитрование

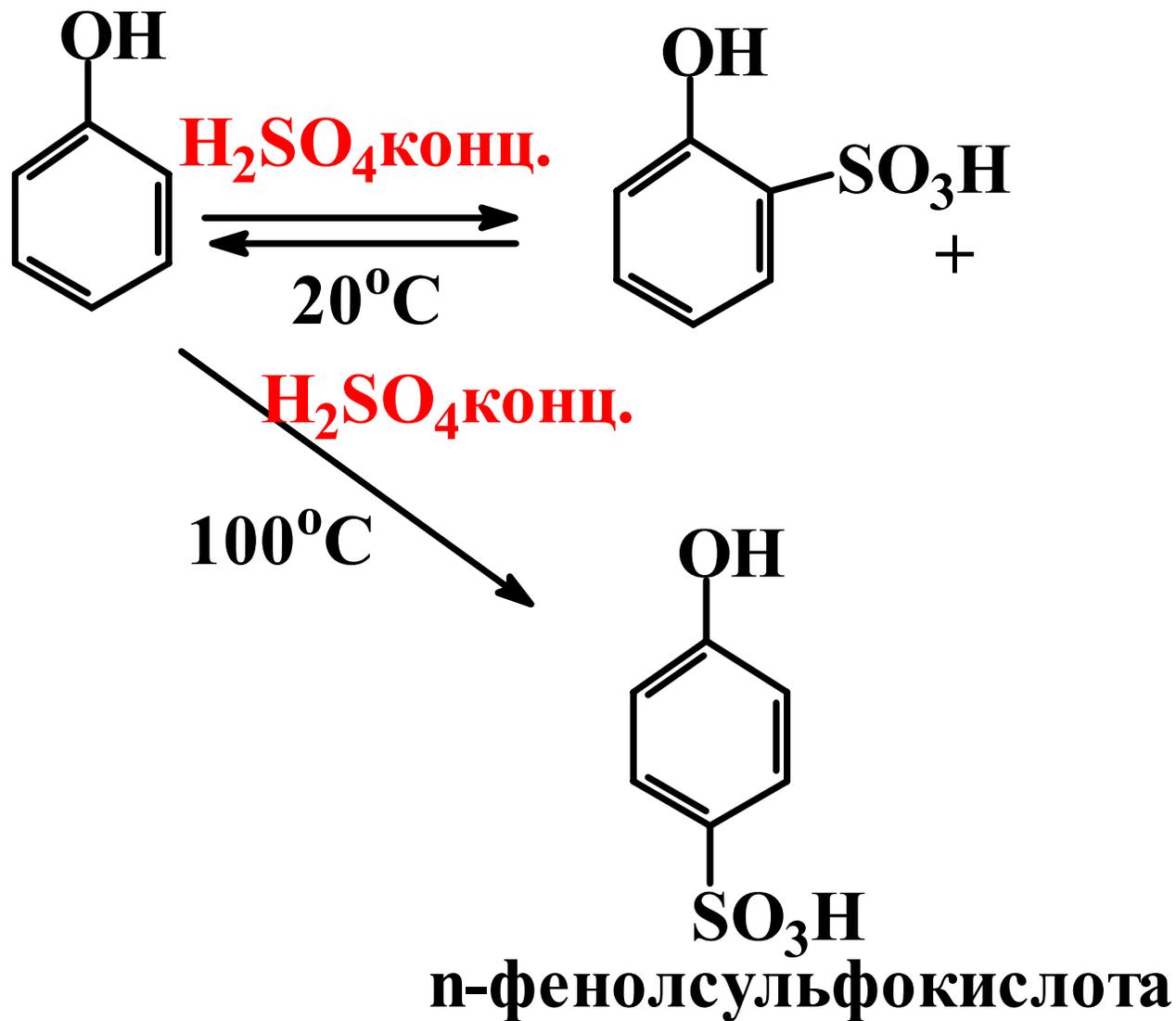


Продуктом полинитрования
образуется **пикриновая кислота** –
взрывчатое вещество, особенно ее соли
– **пикраты**



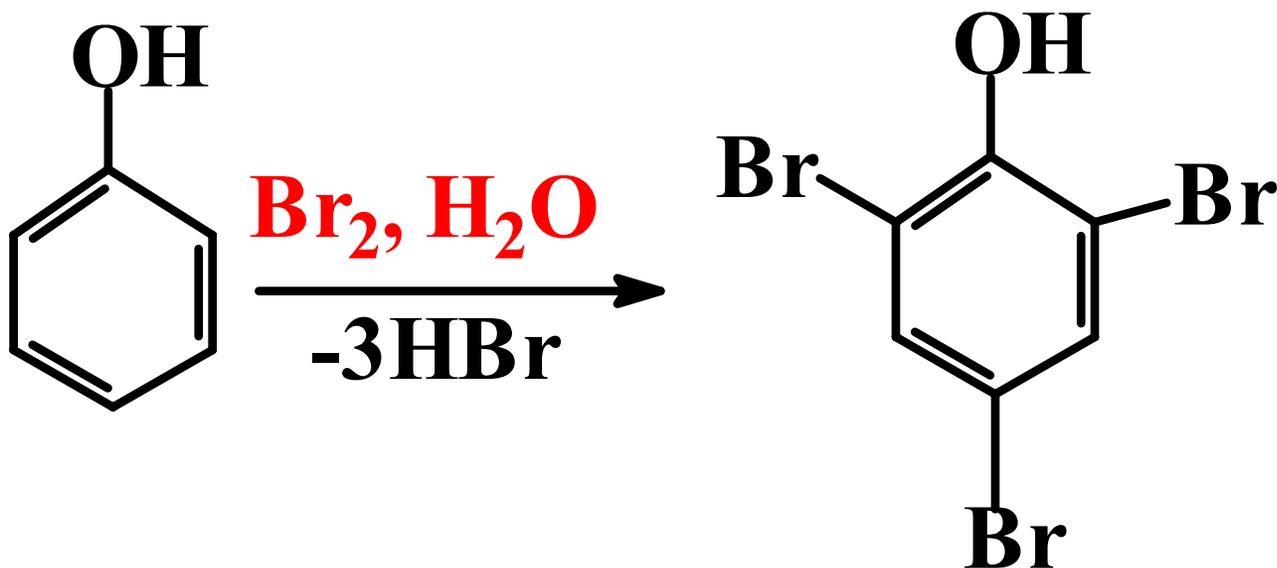
пикриновая кислота

2). Сульфирование



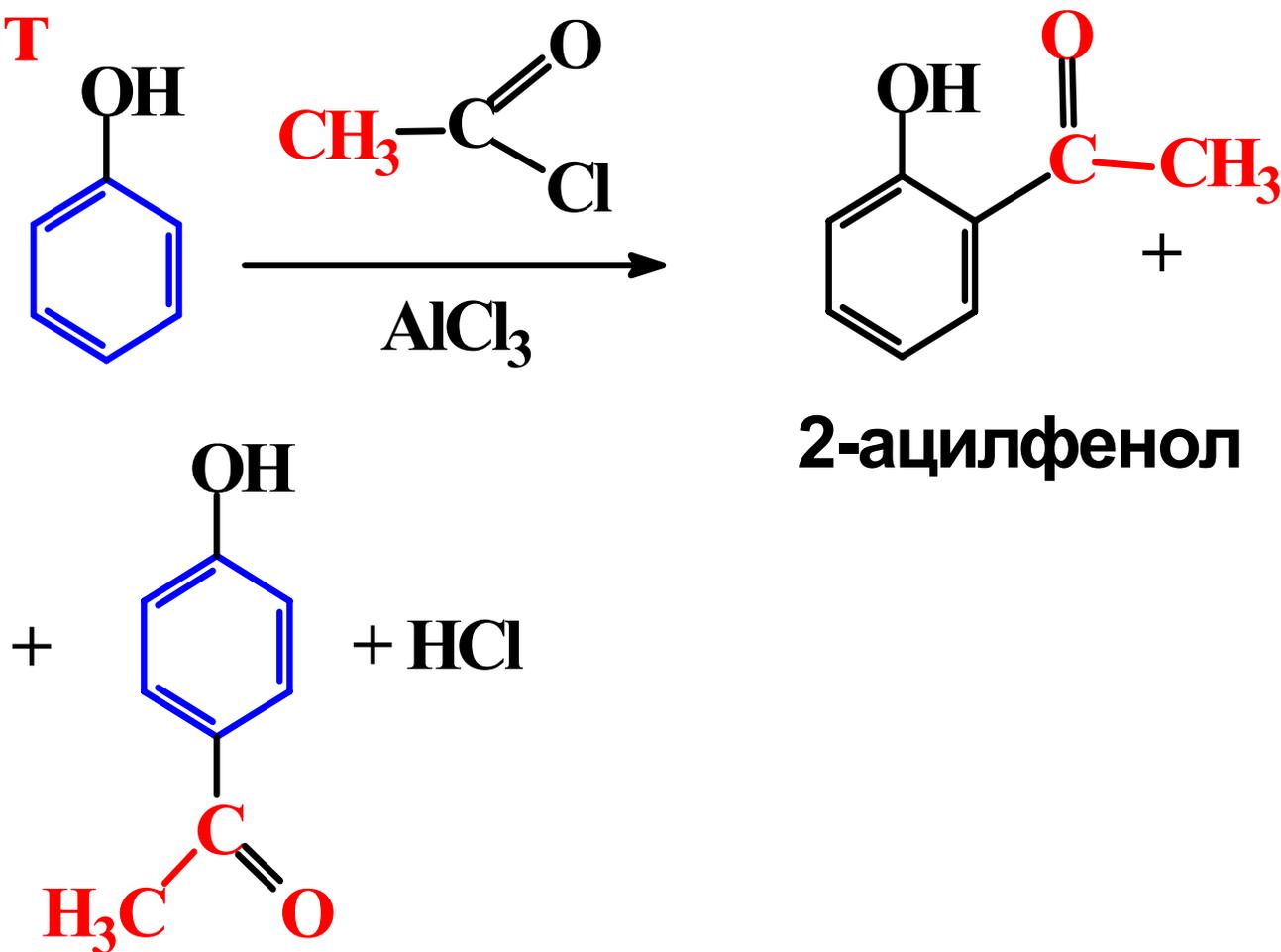
3). Галогенирование- качественная реакция на фенол:

- обесцвечивание бромной воды
- выпадение осадка белого цвета

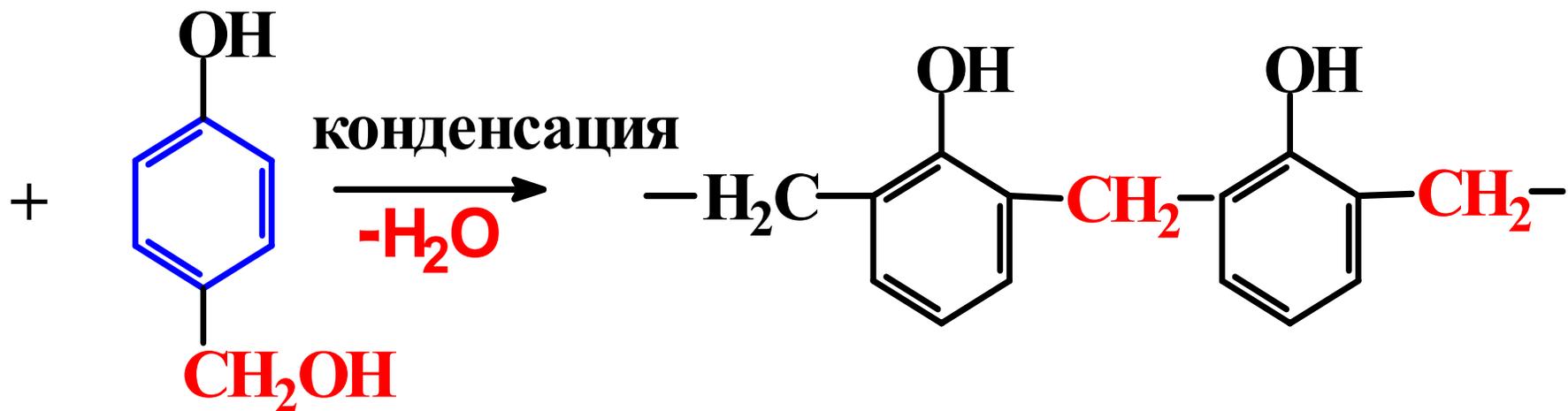
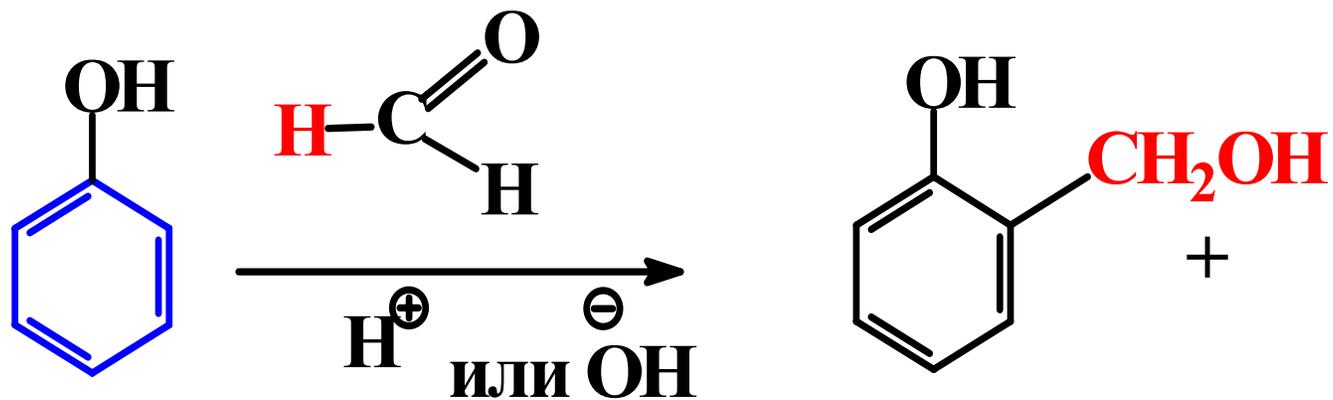




5). С-ацилирование по Фриделю-Крафтсу – галогенангидридами КИСЛОТ



**6). Реакция конденсации с
формальдегидом – применяется
в производстве феноло-
формальдегидных пластмасс**



Полимер(ФФС) молекулярной массой 700-1000-**резол**, твердая, хрупкая масса, похожая на янтарь. Применяют для производства **лаков**.

При нагревании до **60-90°С** резол плавится. Полученную смолу смешивают с наполнителем (древесная мука, кварц или графит), добавляют краситель и придают различную форму – получают **текстолит** с гладкой поверхностью, не требующей окраски.

Полимер применяют также для получения **асбеста, стекловолокна, пенопласта**. Полученные изделия обладают химической и механической прочностью.

Применение фенолов:

-в производстве пластмасс, пикриновой кислоты, салициловой кислоты, красителей, инсектицидов, в медицине в качестве сильного бактерицидного средства, антиоксиданта и ингибитора окисления

Токсичность

Фенол токсичен, вызывает ожоги. Фенол и его гомологи поражает нервную систему, вызывает сильное раздражение слизистой оболочки глаз, слезотечение, сухость и першение в горле, кашель.

Полихлорарены - -диоксины, обладают мутарогенными свойствами.