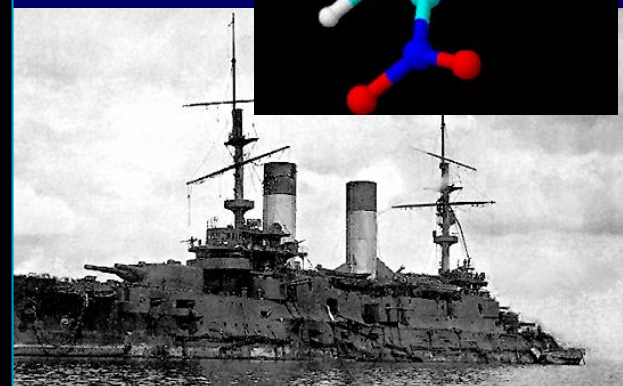
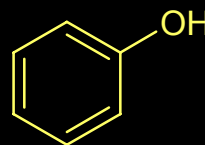
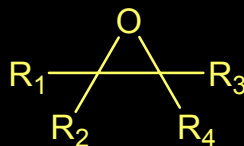
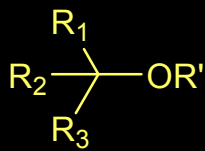
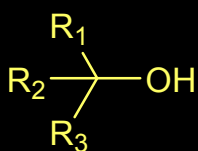
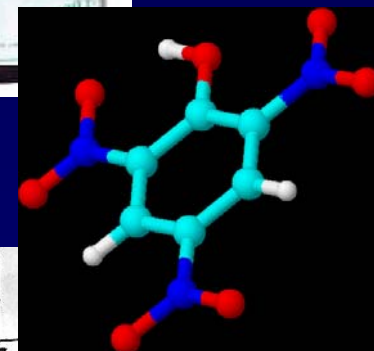


Спирты, простые эфиры, оксираны, фенолы

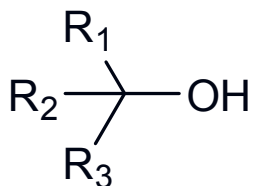


Спиртами называют соединения, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп вместо атомов водорода в алканах.

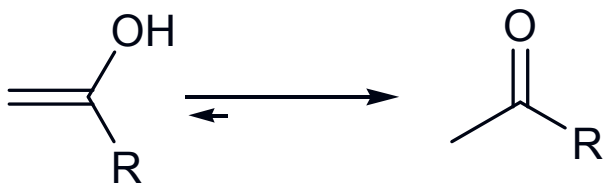
Простые эфиры – соединения общей формулы R-O-R'.

Фенолы – ароматические соединения, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных групп, связанных с атомами углерода ядра.

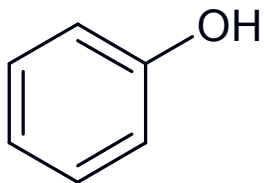
Разнообразие соединений



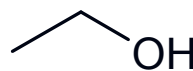
спирт



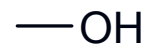
Виниловый спирт (неустойчив)



фенол

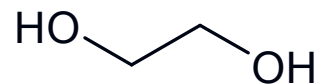


этанол

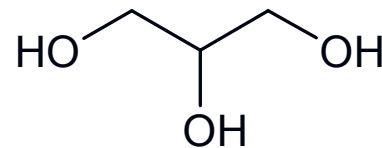


метанол

Одноатомные спирты



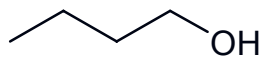
Этиленгликоль
(двухатомный спирт)



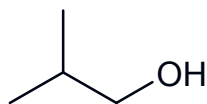
Глицерин
(трехатомный спирт)

Номенклатура спиртов

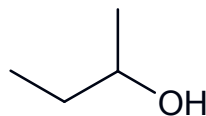
1. Радикало-функциональная



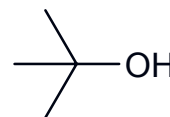
н-бутиловый спирт



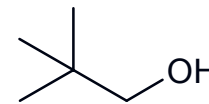
изобутиловый спирт



втор-бутиловый спирт

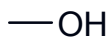


трет-бутиловый спирт

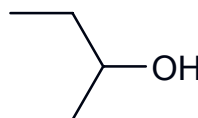


неопентиловый спирт

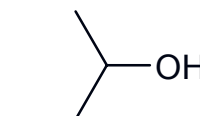
2. Карбинольная



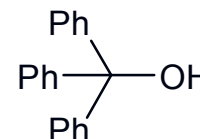
карбинол



диэтилкарбинол

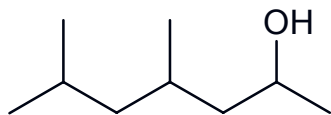


метилэтилкарбинол

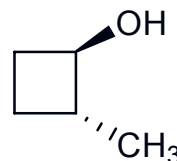


трифенилкарбинол

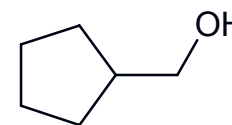
3. Заместительная (IUPAC)



4,6-диметил-гептанол-2

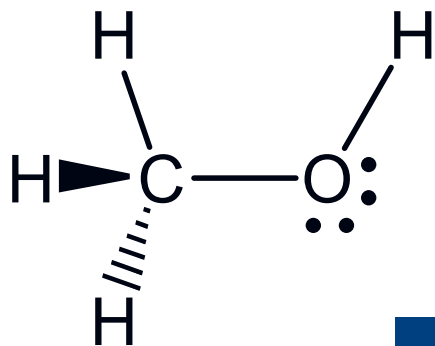


цис-2-метилциклобутанол



циклопентилметанол

Строение метанола

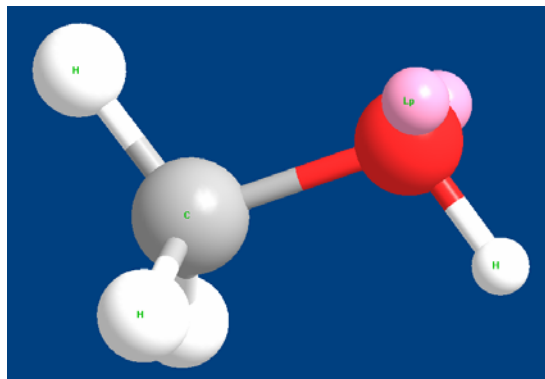


Длина связи, А

C—H, 1,10

O—H, 0,96

C—O, 1,43



Валентный угол

H—C—H, 109°

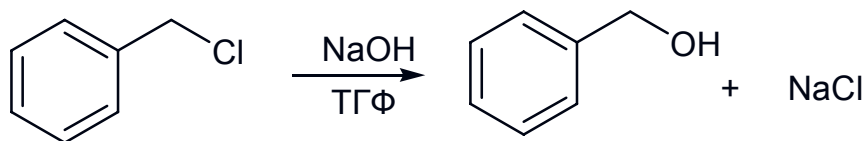
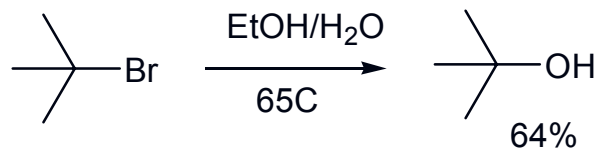
H—C—O, 110°

C—O—H, 109°

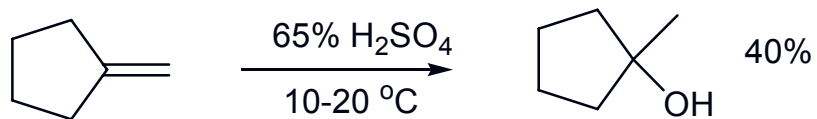
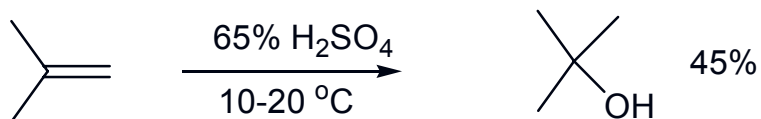
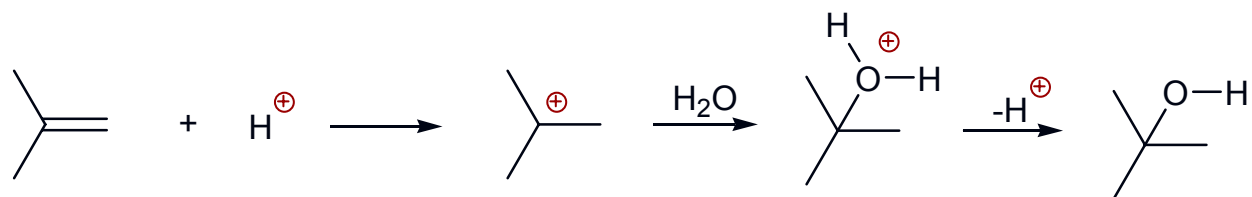
Валентные углы в 109 и 110° указывают на sp^3 -гибридизацию не только атома углерода, но и кислорода. Длина связи O—H в спиртах примерно такая же, что и в воде. Две неподделенные пары электронов кислорода расположены на sp^3 -гибридных орбиталях.

Методы получения спиртов

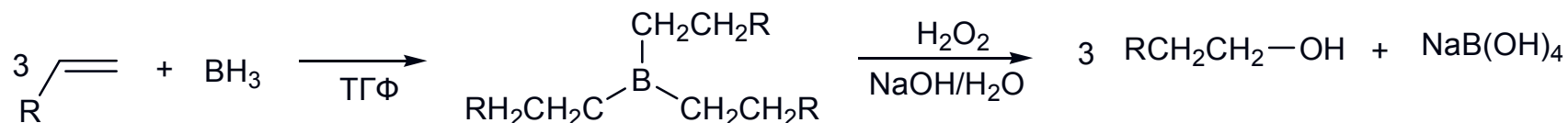
1. Взаимодействие алкилгалогенидов с водой или щелочью.



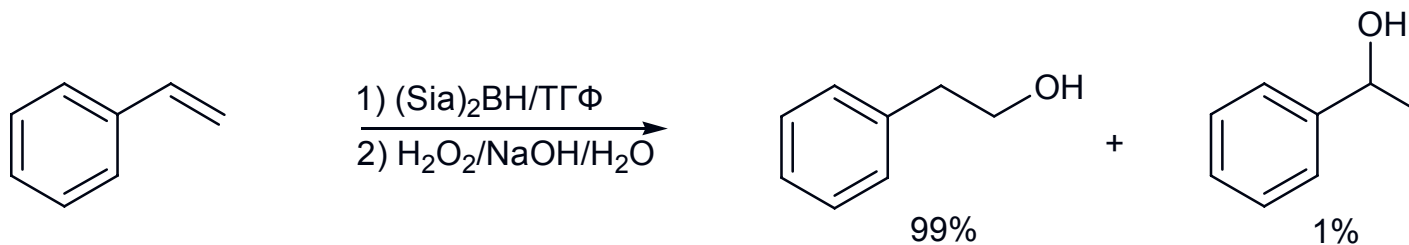
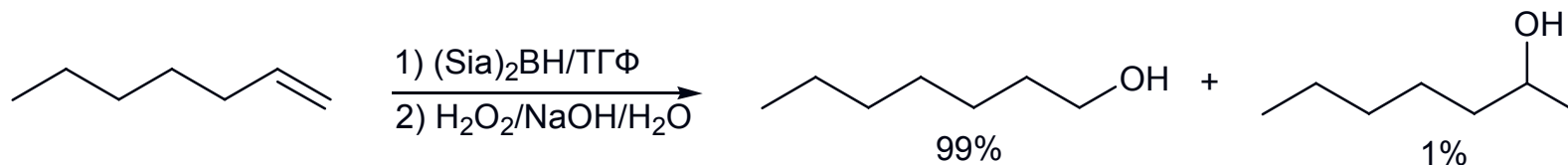
2. Гидратация алкенов.



3. Взаимодействие алкилборанов с перекисью водорода.

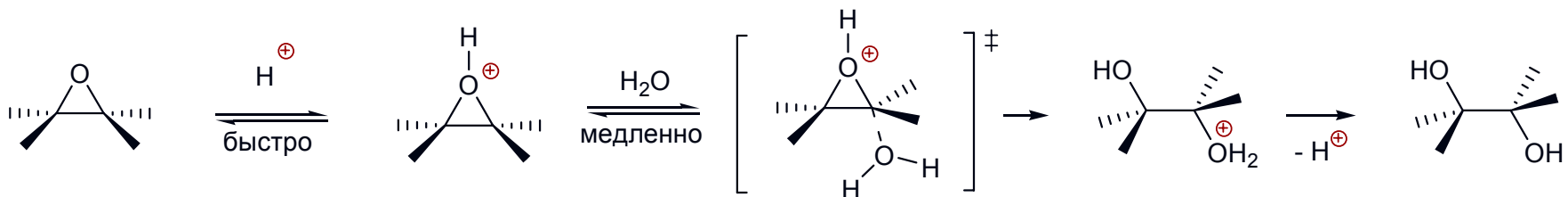


Примеры реакций:



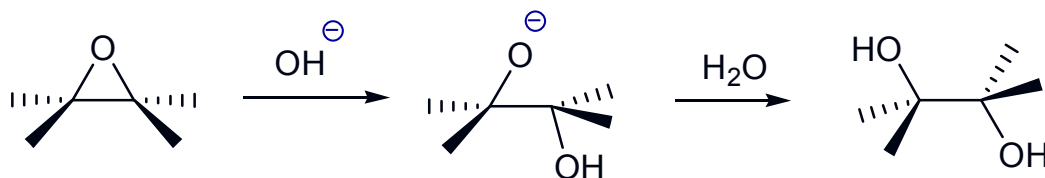
4. Взаимодействие оксиранов с водой и другими нуклеофилами

Кислотный гидролиз эпоксидов:



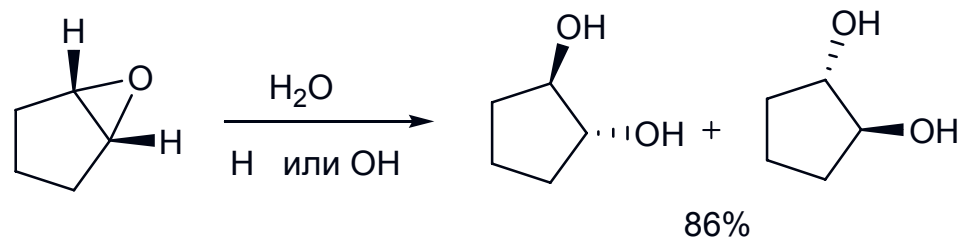
$\text{S}_{\text{N}}2$ – механизм. *Анти*-атака. *Транс*-диол.

Основной гидролиз эпоксидов:

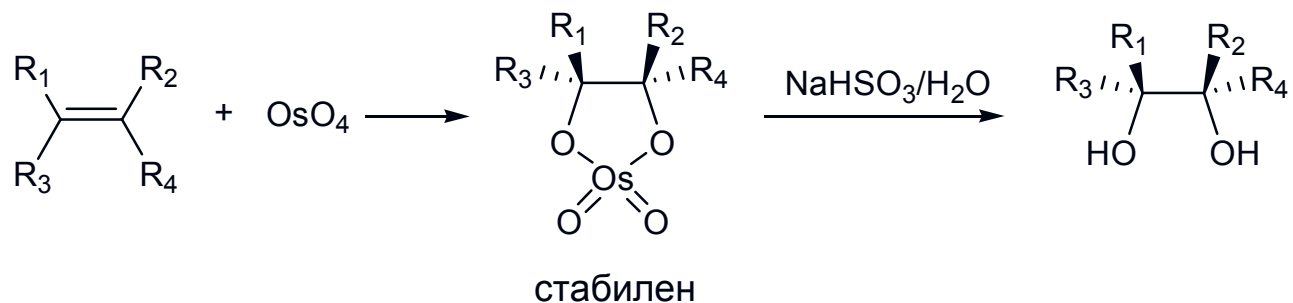
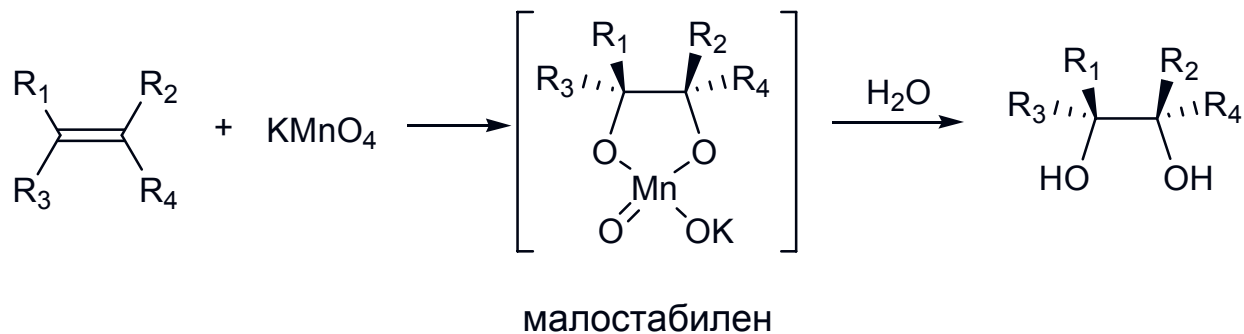


$\text{S}_{\text{N}}2$ – механизм. *Анти*-атака. *Транс*-диол.

пример:

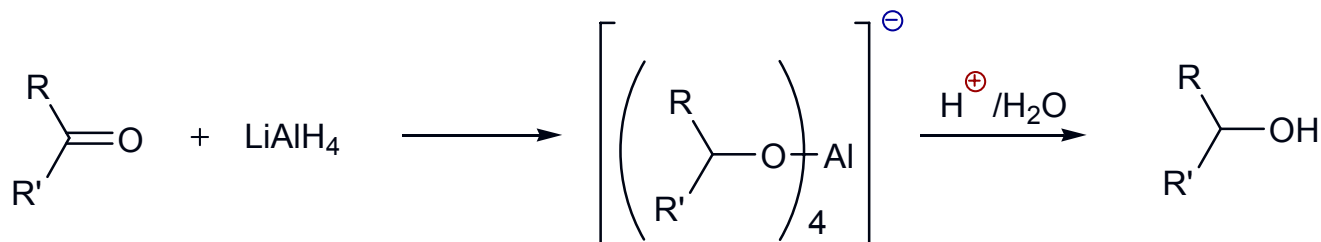


5. Окисление алкенов по Вагнеру и аналогичные реакции.

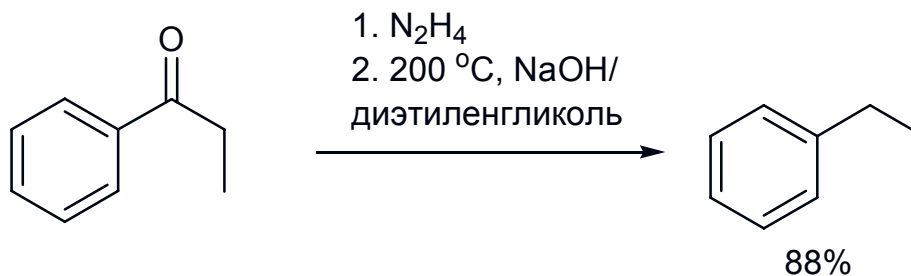


6. Синтез из карбонильных соединений.

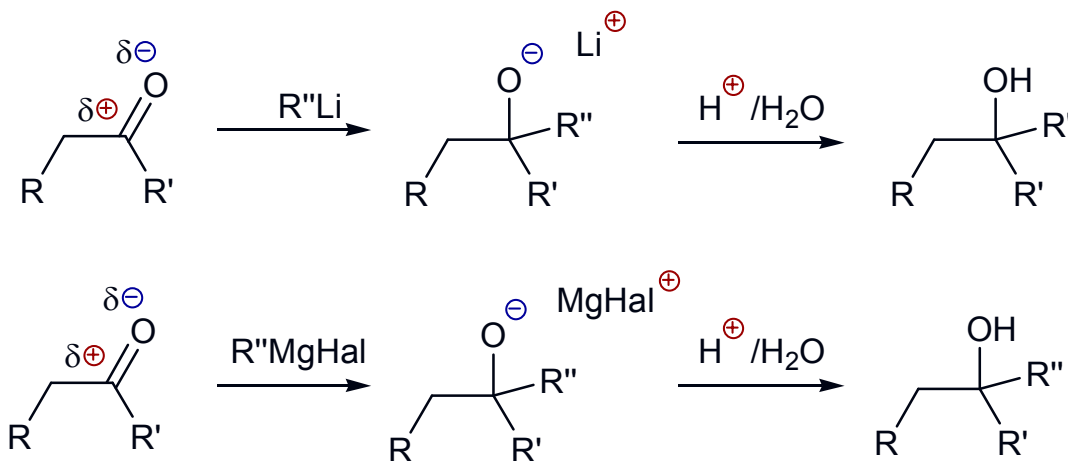
восстановление
комплексными
гидридами



восстановление по
Кижнеру-Вольфу

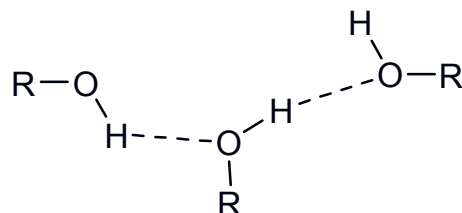


взаимодействие с
металлоорганическими
соединениями



Физические свойства спиртов

1. Вследствие наличия гидроксильной группы – высокая гидрофильность.
2. Вследствие наличия гидроксильной группы (водородные связи) – высокие температуры кипения



Температуры кипения, °C

CH_4
-161

H_3C-Cl
-24

H_3C-OH
65

H_3C-CH_3
-88

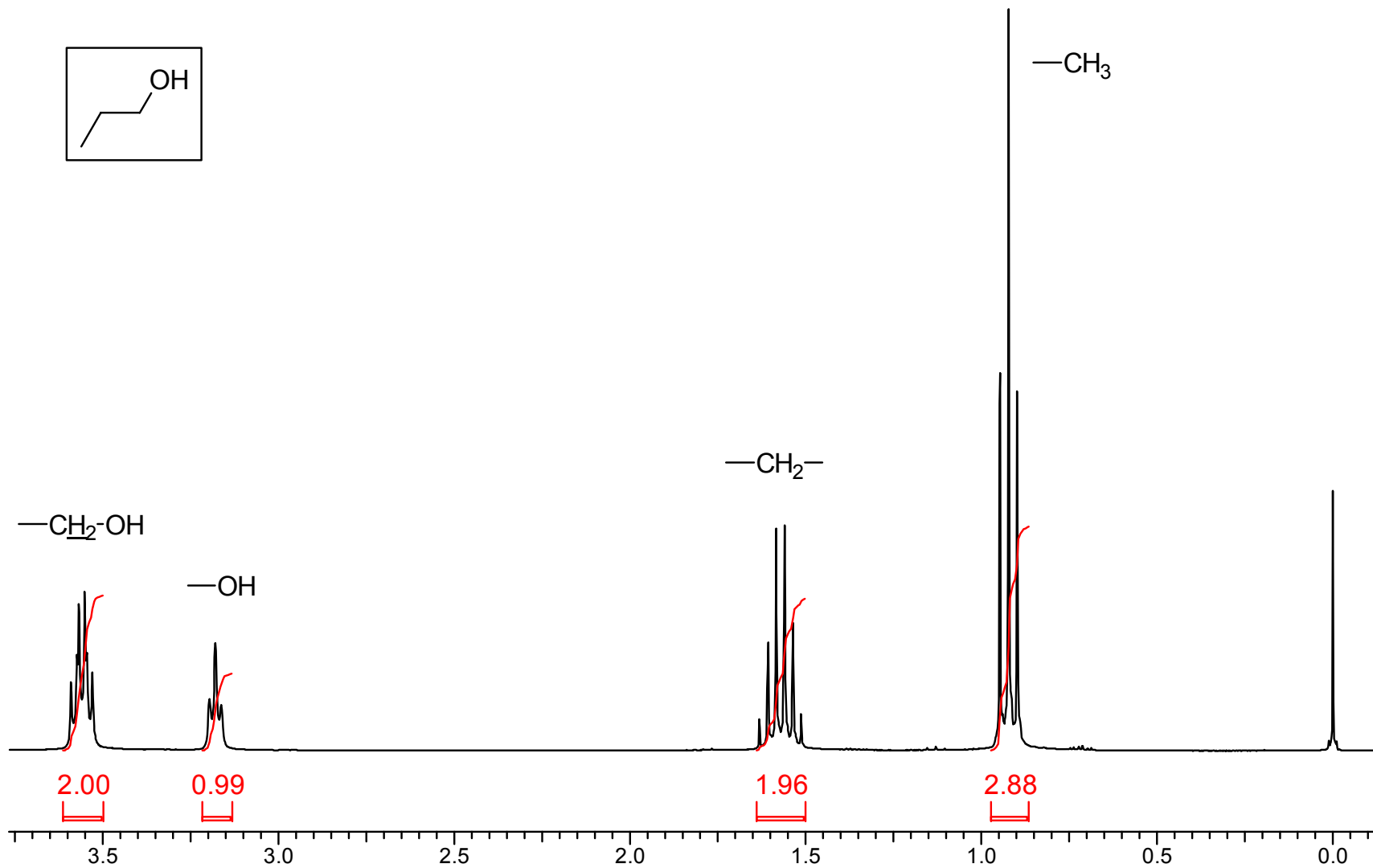
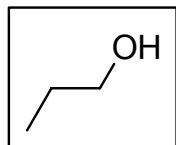
13

78

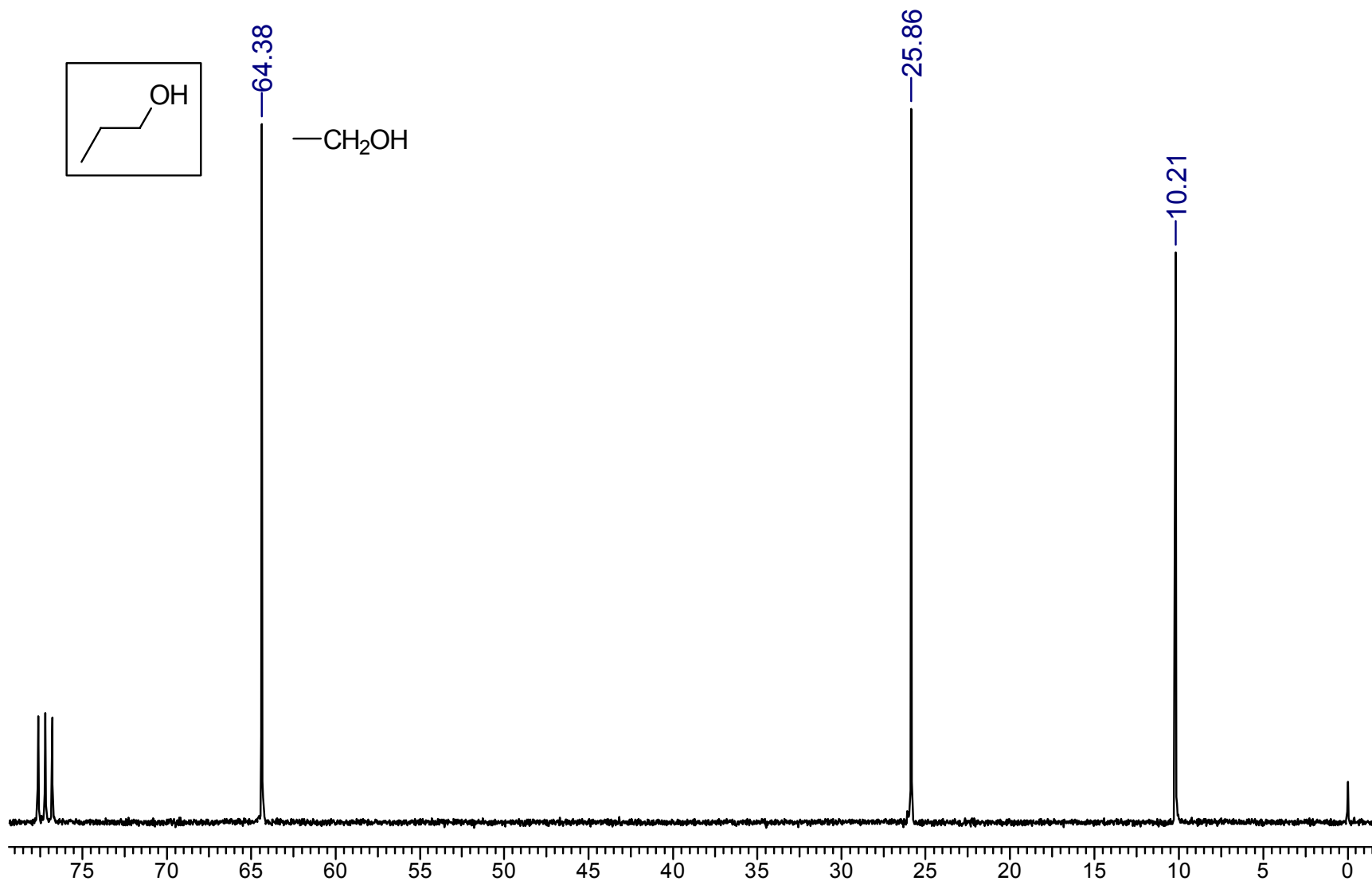
$H_2C=CH_2$
-102

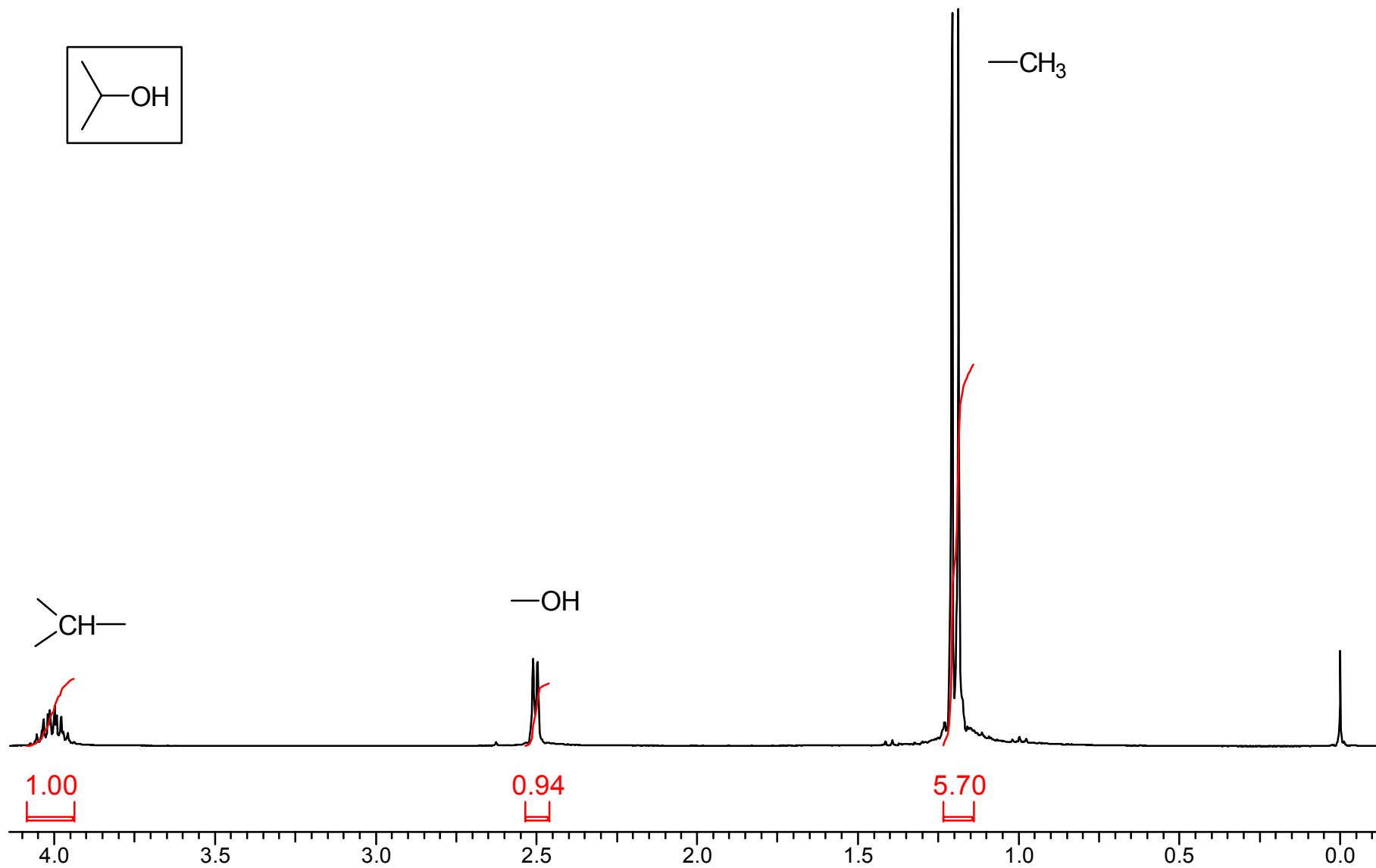
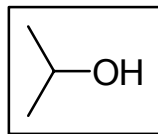
$HC\equiv CH$
-75

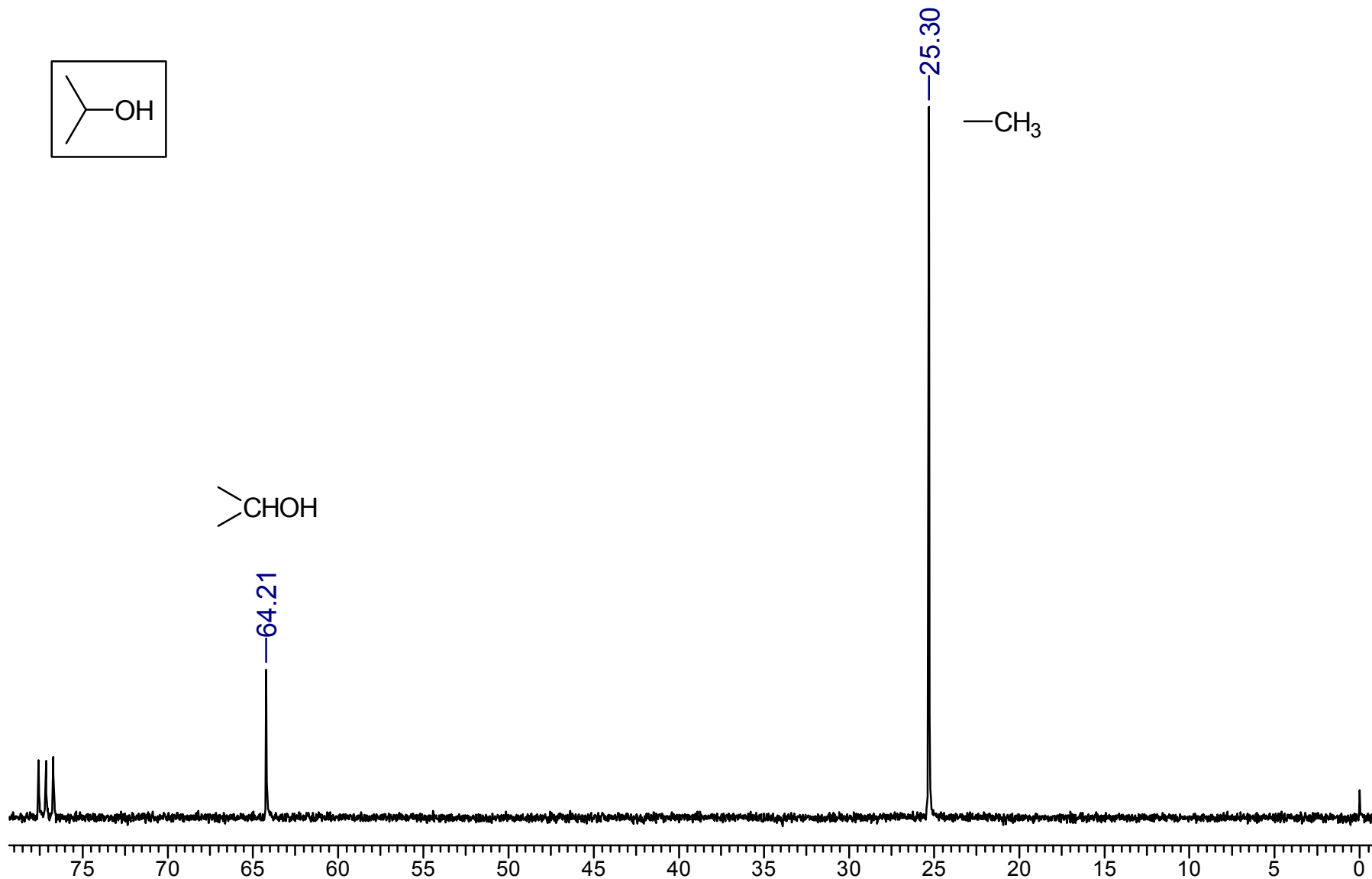
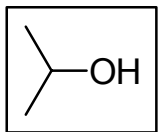
При анализе спектров ^1H ЯМР спиртов и простых эфиров необходимо обратить внимание на область $\delta \sim 3 - 4$ м.д. В ней расположены сигналы протонов, связанных с атомом углерода, соединенным с кислородным атомом. Кроме того, не стоит игнорировать и сигнал собственно -ОН группы спиртов, наблюдаемый в области $\delta 2.0 - 3.5$ м.д. (в CDCl_3).



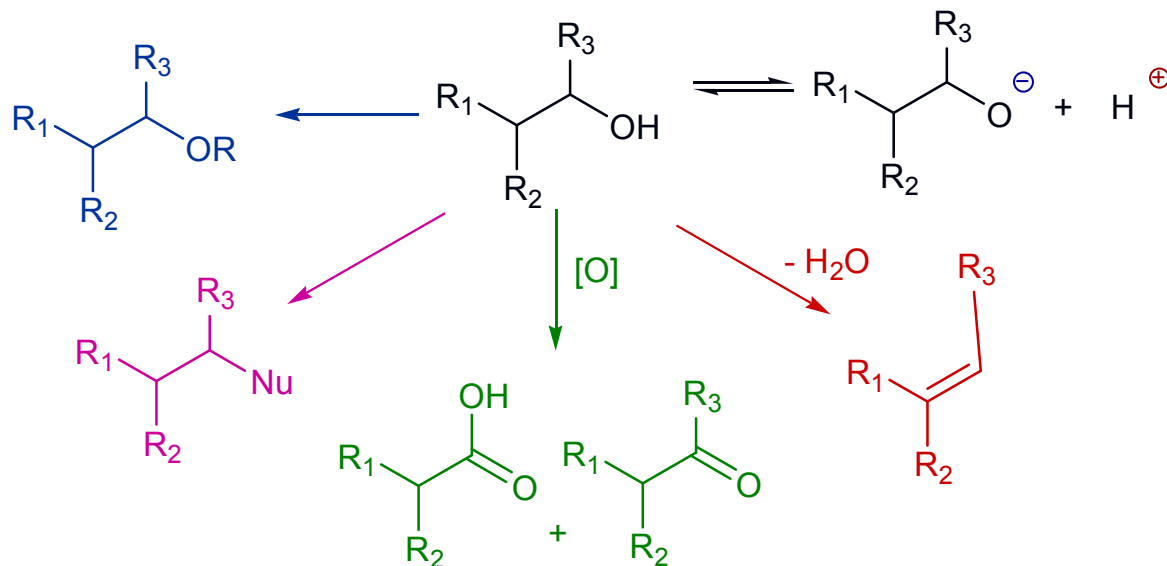
В спектрах ^{13}C ЯМР сигналы С-О- расположены в области 50-70 м.д.







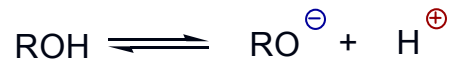
Основные типы реакций, в которые вступают спирты



1. Кислотно-основные свойства
2. Дегидратация – элиминирование воды
3. Спирт – нуклеофил
4. Замещение: как это сделать?
5. Окисление до альдегидов, кетонов и карбоновых кислот

Химические свойства спиртов

1. Кислотно-основные свойства спиртов.



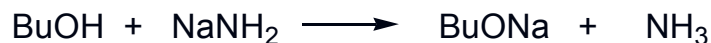
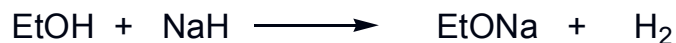
ROH	pKa.
(CH ₃) ₃ C-OH	18,0
(CH ₃) ₂ CHOH	17,1
CH ₃ CH ₂ OH	15,9
CH ₃ OH	15,5
HOH	14
CF ₃ CH ₂ OH	12,4
CF ₃ CH ₂ CH ₂ OH	14,6
CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	15,4
PhOH	10,0
(CF ₃) ₃ COH	5,4

1. Кислотно-основные свойства спиртов

Спирты как слабые O-H-кислоты реагируют с щелочными, щелочноземельными металлами, алюминием и др. с образованием ионных или ковалентных алкоголятов:

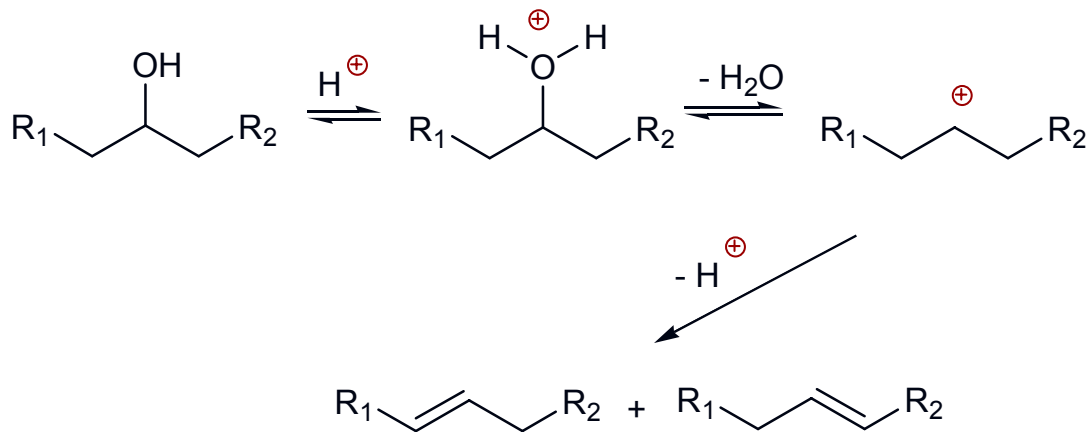


Алколяты могут быть получены при действии на спирты сильных оснований - гидридов или амидов щелочных или щелочноземельных металлов, а также реактивов Гриньяра. Фенол превращается в фенолят под действием водной щелочи и даже соды.



2. Дегидратация спиртов.

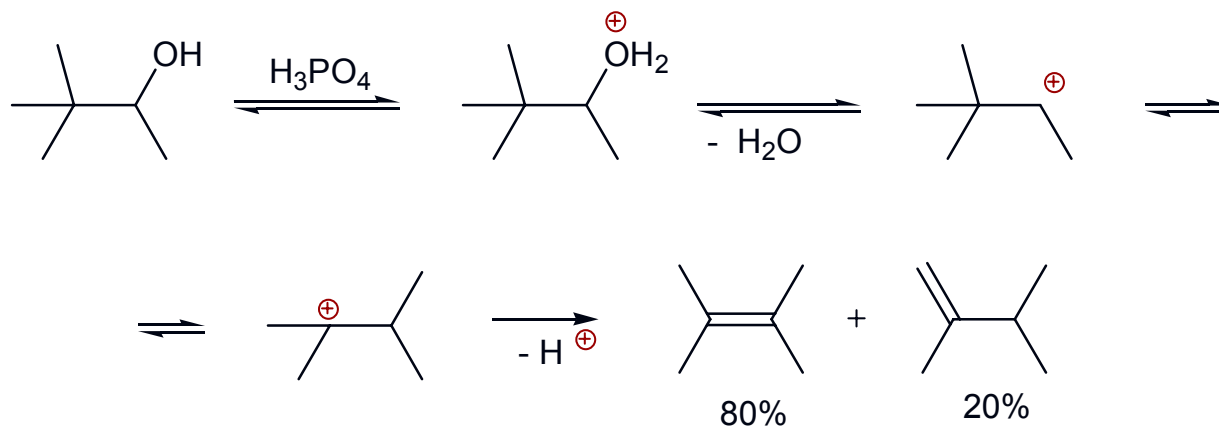
Дегидратация вторичных и третичных спиртов



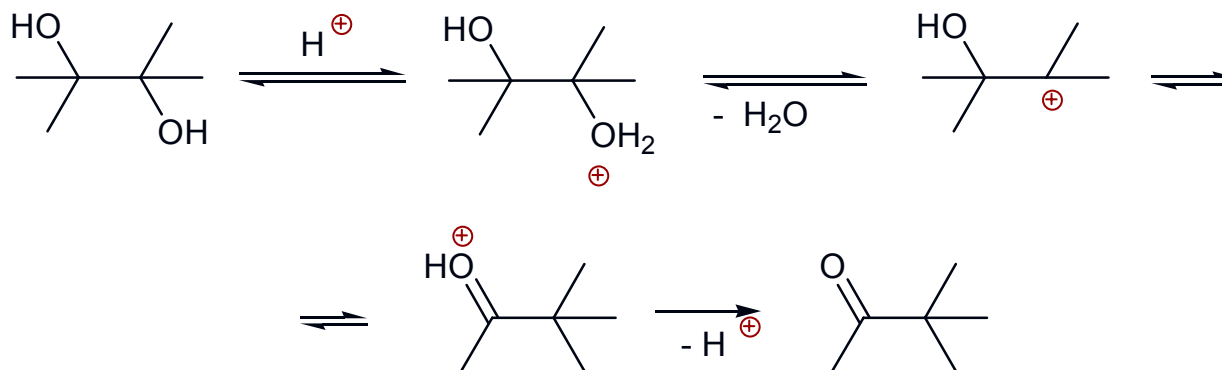
Вторичные спирты подвергаются дегидратации при нагревании с 85%-й H_3PO_4 при 160-170 °С или с 60-70%-й H_2SO_4 при 90-100 °С, дегидратацию третичных спиртов можно проводить уже в 20-50%-й H_2SO_4 при 85-100 °С.

Направление дегидратации в основном соответствует правилу Зайцева

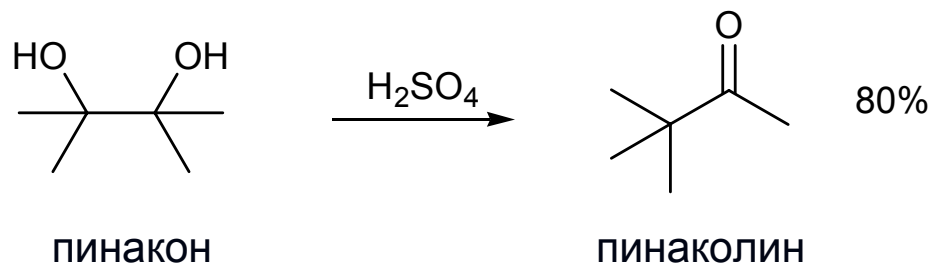
Перегруппировки в процессе дегидратации спиртов



Аналогичный процесс наблюдается и для 1,2-диолов

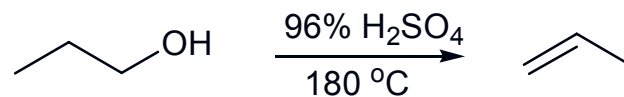


Пример:

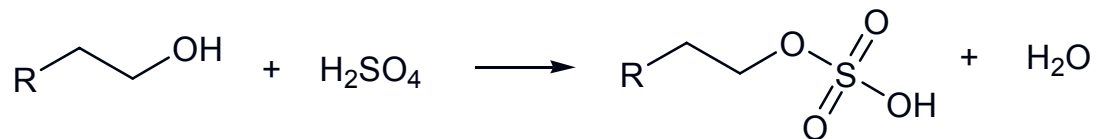


Иногда перегруппировку 1,2-диолов в кетоны под действием кислот называют **пинаколиновой перегруппировкой**

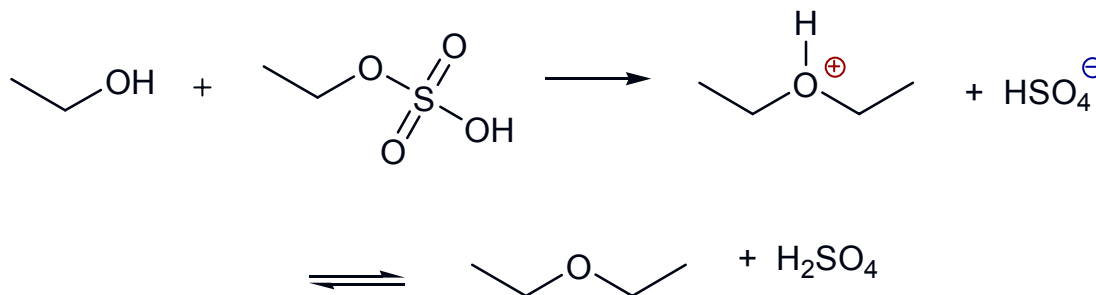
Дегидратация первичных спиртов протекает в более жестких условиях, чем дегидратация вторичных и третичных спиртов



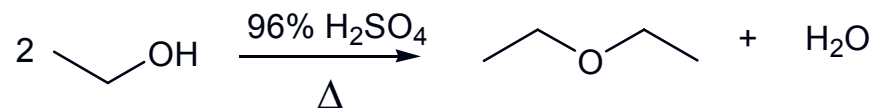
Первичные спирты при взаимодействии с серной кислотой легко образуют полуэфиры серной кислоты.



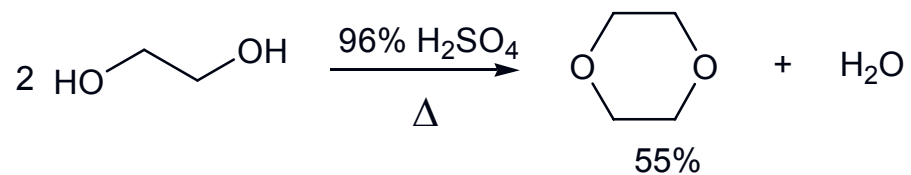
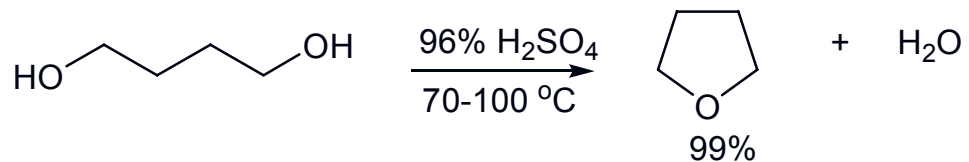
В условиях более мягких, чем это необходимо для образования алкена (130 -140 °С, 96%-й H₂SO₄) преимущественно получают простые эфиры. Механизм этого превращения заключается в алкилировании первичного спирта под действием полуэфира серной кислоты



Примеры реакций:



Диэтиловый эфир

55%
диоксан

99%

Тетрагидрофуран (ТГФ, THF)

3. Синтез простых эфиров из алколюлятов.

Взаимодействие алколюлятов спиртов с алкилгалогенидами (реакция **Вильямсона**)

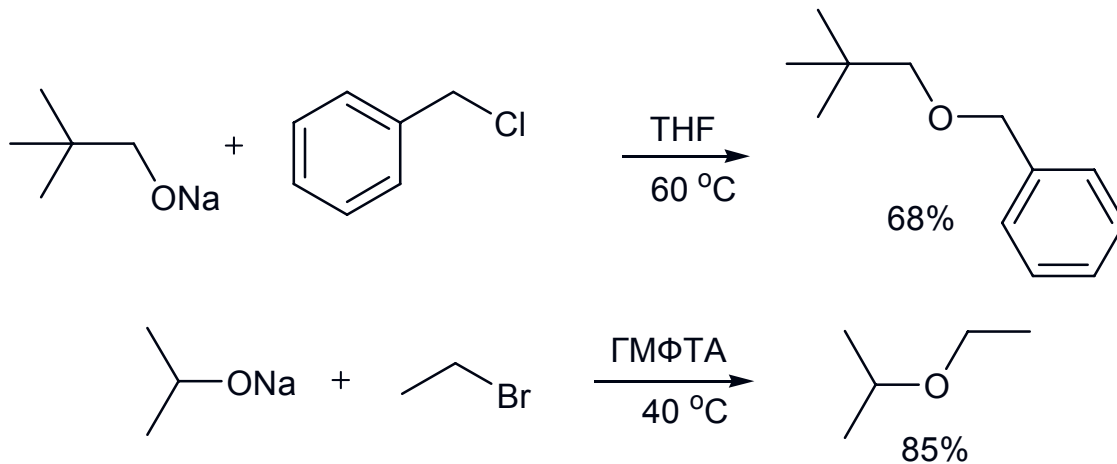


X = Cl, Br, I и т.д.

Типичный S_N2 процесс.

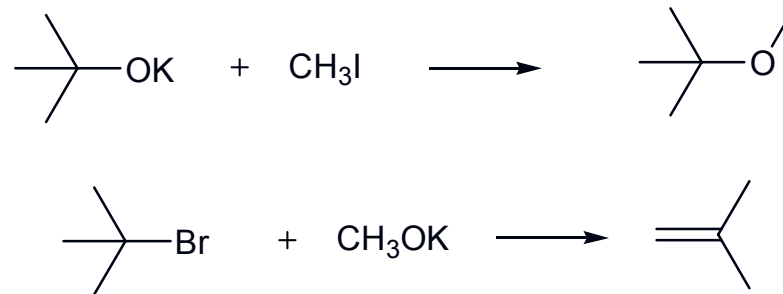
Общий метод синтеза **простых эфиров**.

Примеры реакций:

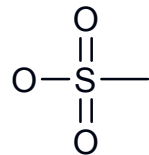
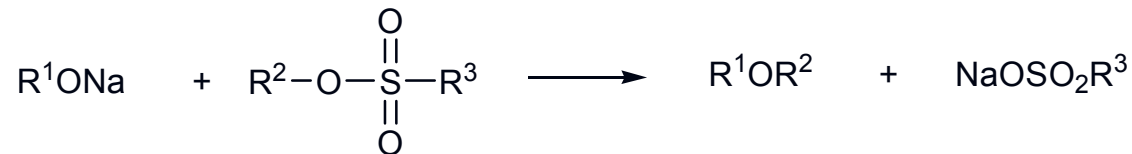


3. Синтез простых эфиров из алкоголятов

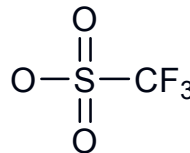
Если простой эфир содержит **вторичную** или **третичную** алкильную группу, ее следует вводить с помощью **алкоголята**, но не алкилгалогенида, поскольку в последнем случае имеет место преимущественное или исключительное **E2-элиминирование**:



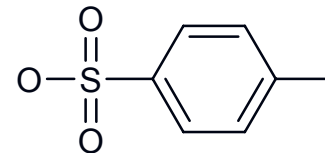
В синтезе простых эфиров вместо алкилгалогенидов можно использовать производные серной кислоты:



мезилат

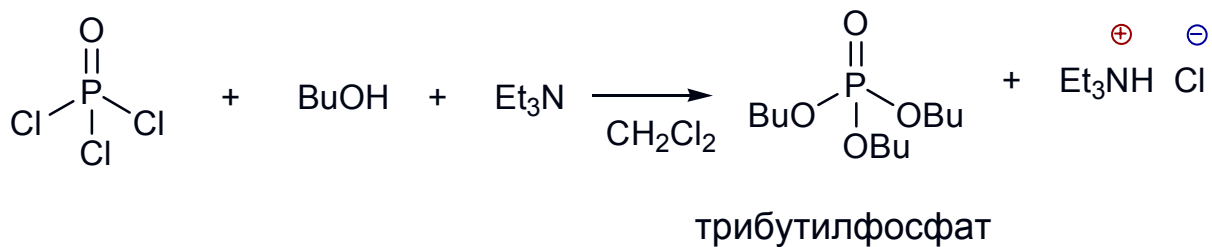
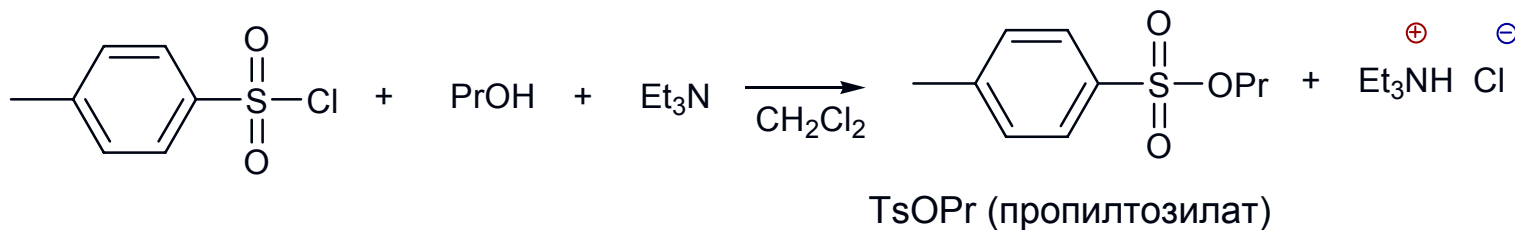
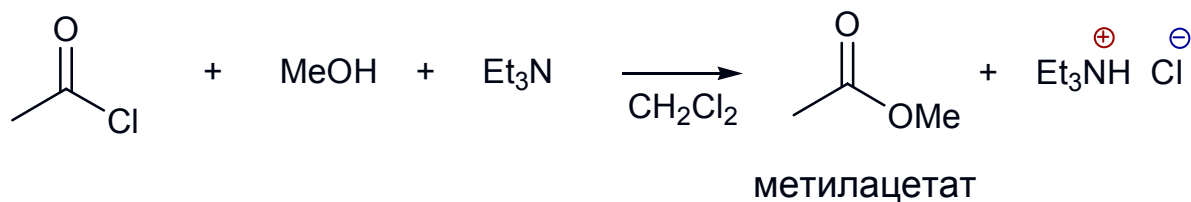


трифлат

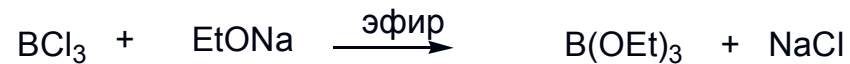
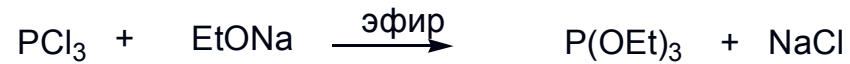
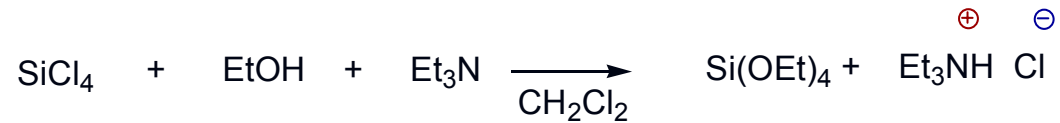


тозилат

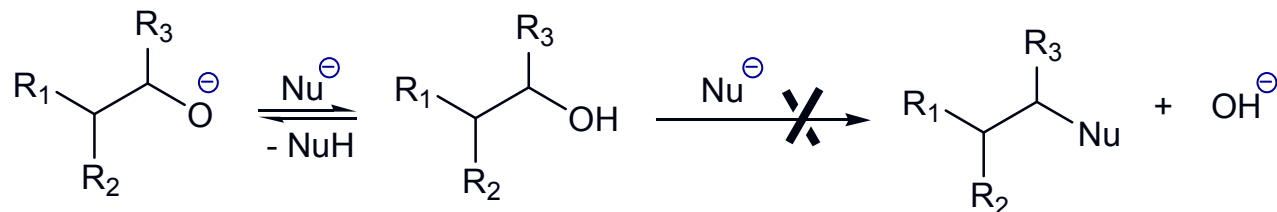
4. Образование эфиров кислот.



Спирты также реагируют с галогенидами кремния, бора, P(III) и т.д.



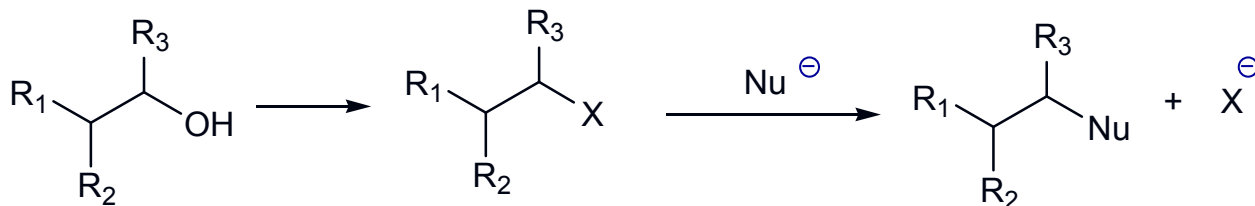
5. Замещение –ОН группы на нуклеофил.



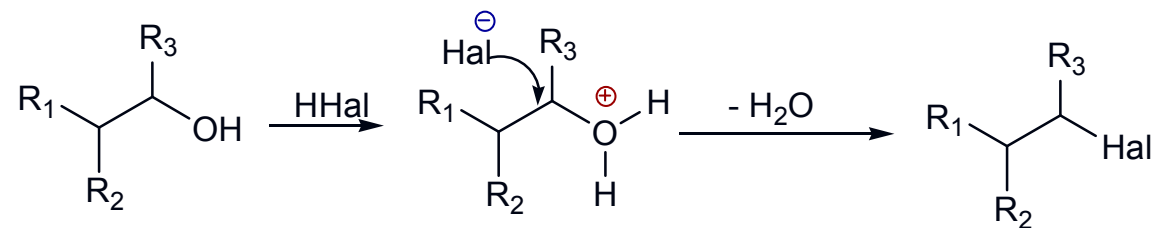
Взаимодействие спирта с нуклеофилом маловероятно, потому что

- OH^- - плохая уходящая группа;
- нуклеофил, будучи основанием, может депротонировать спирт

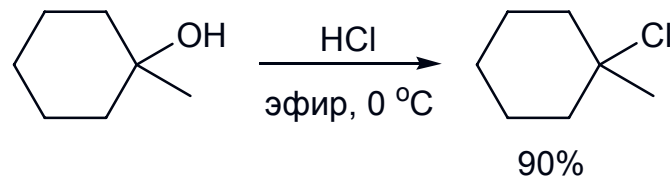
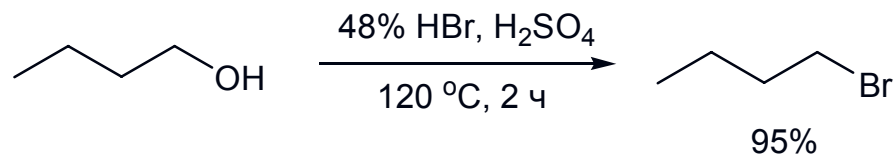
Что делать? Превращать гидроксильную группу спирта в **хорошую уходящую группу** и проводить нуклеофильное замещение:



Получение **алкилгалогенидов** из спирта и галогеноводородов

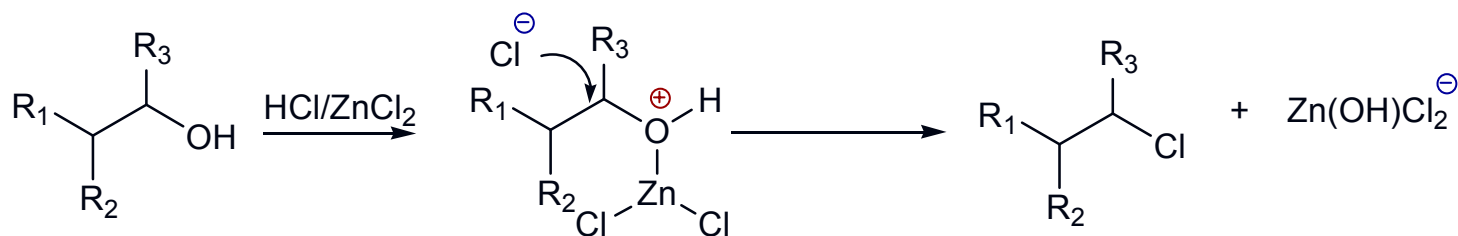


Примеры:

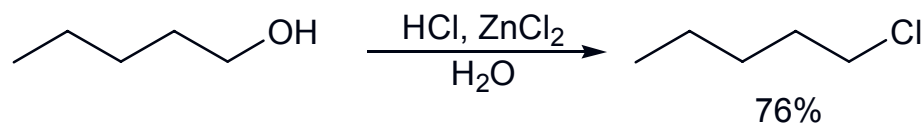


5. Замещение –ОН группы на нуклеофил

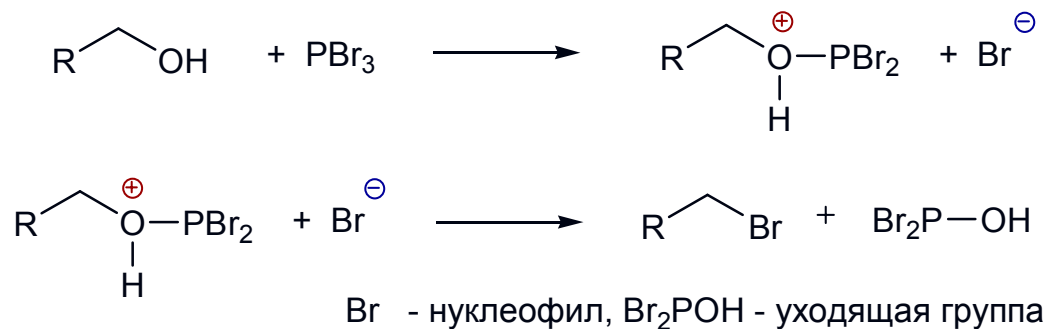
Вместо протона роль кислоты может играть и кислота Льюиса, например, ZnCl_2



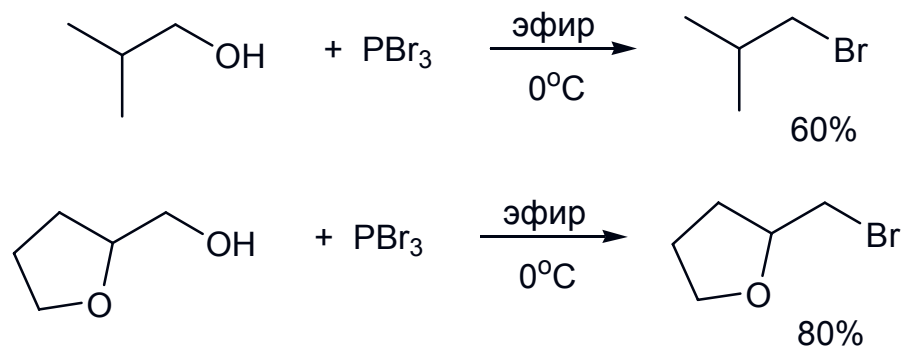
Пример:



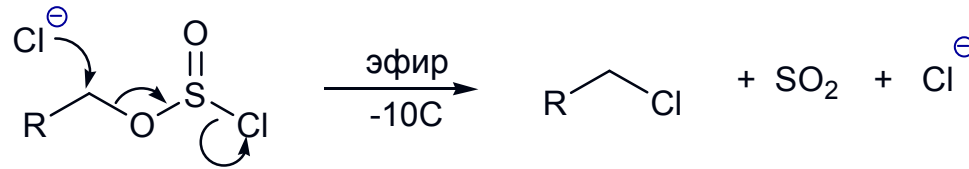
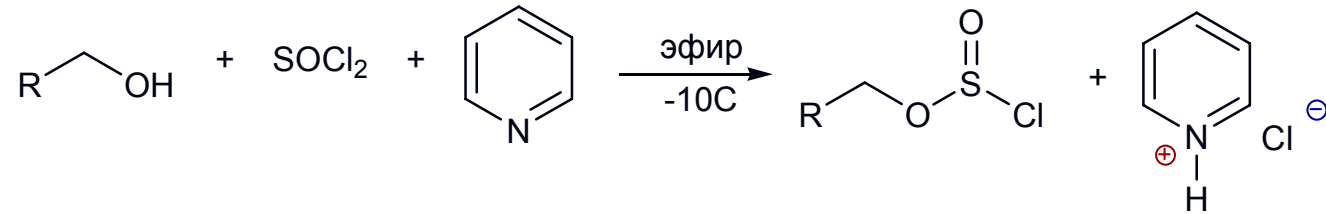
Получение алкилгалогенидов из спиртов и галогенидов фосфора



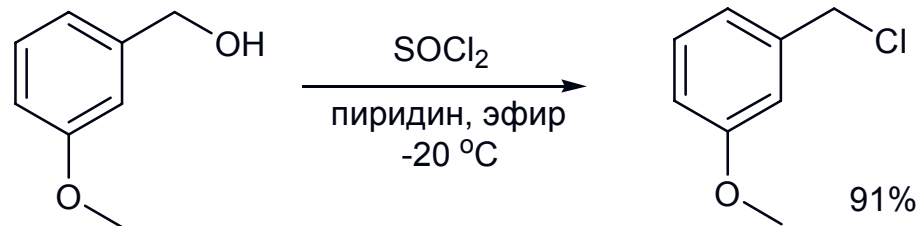
Примеры:



Получение алкилхлоридов из спиртов и тионилхлорида **SOCl₂**

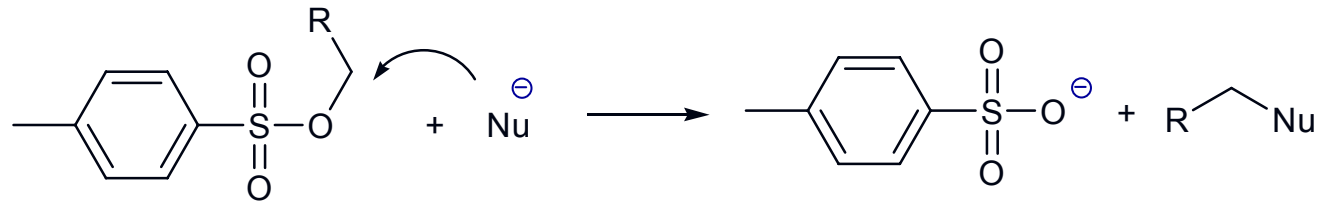
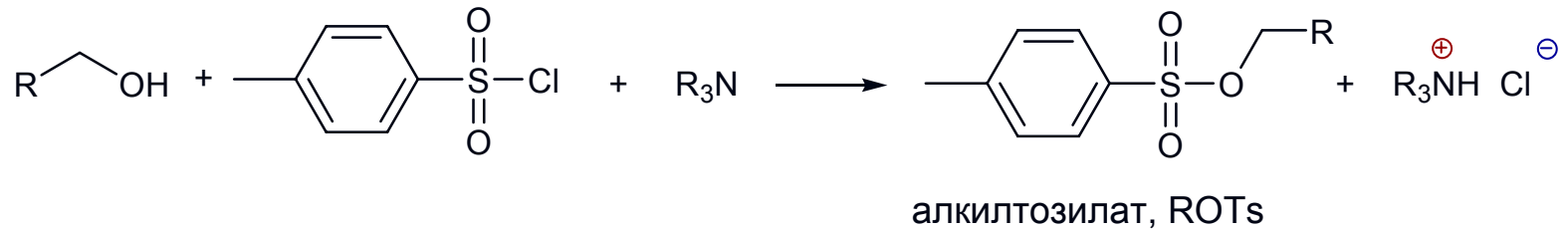


Пример:



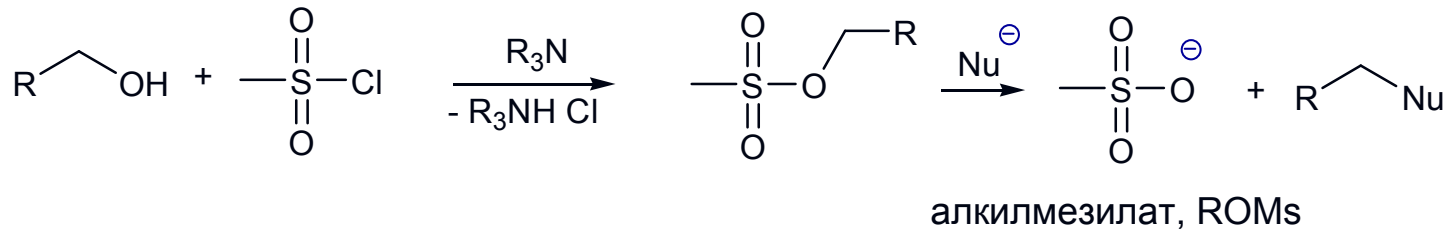
5. Замещение –ОН группы на нуклеофил

Получение алкилгалогенидов при замещении сульфонатной группы в **алкилсульфонатах** на галоген

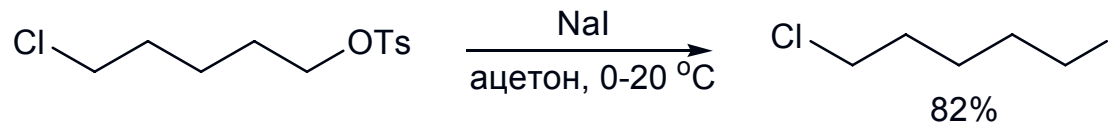
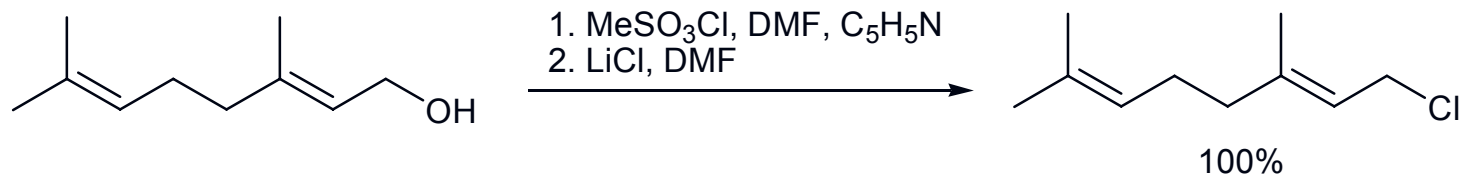
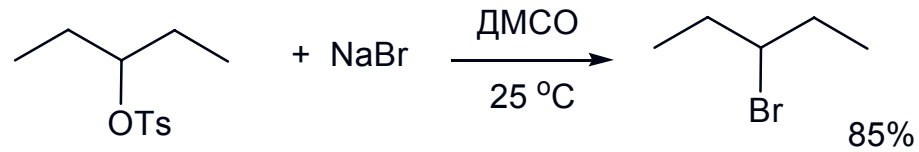


Тозилат-анион – очень стабилен, поэтому он является отличной уходящей группой!

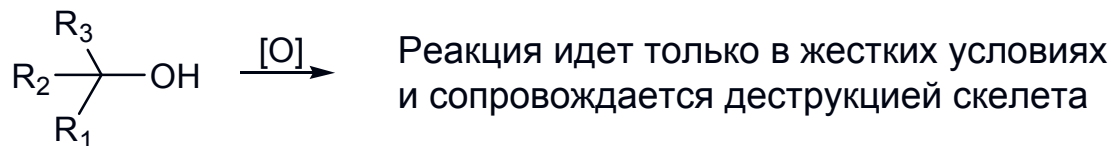
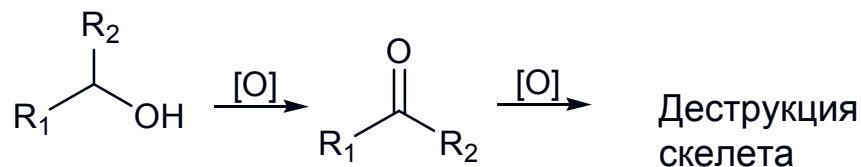
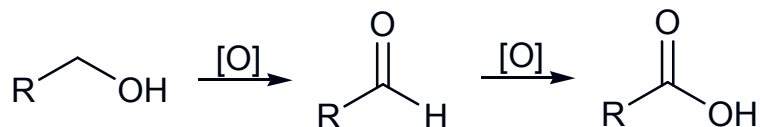
Помимо тозилатов используют и другие сульфонатные уходящие группы, например, **мезилат (метилсульфонат)**:



Примеры реакций:



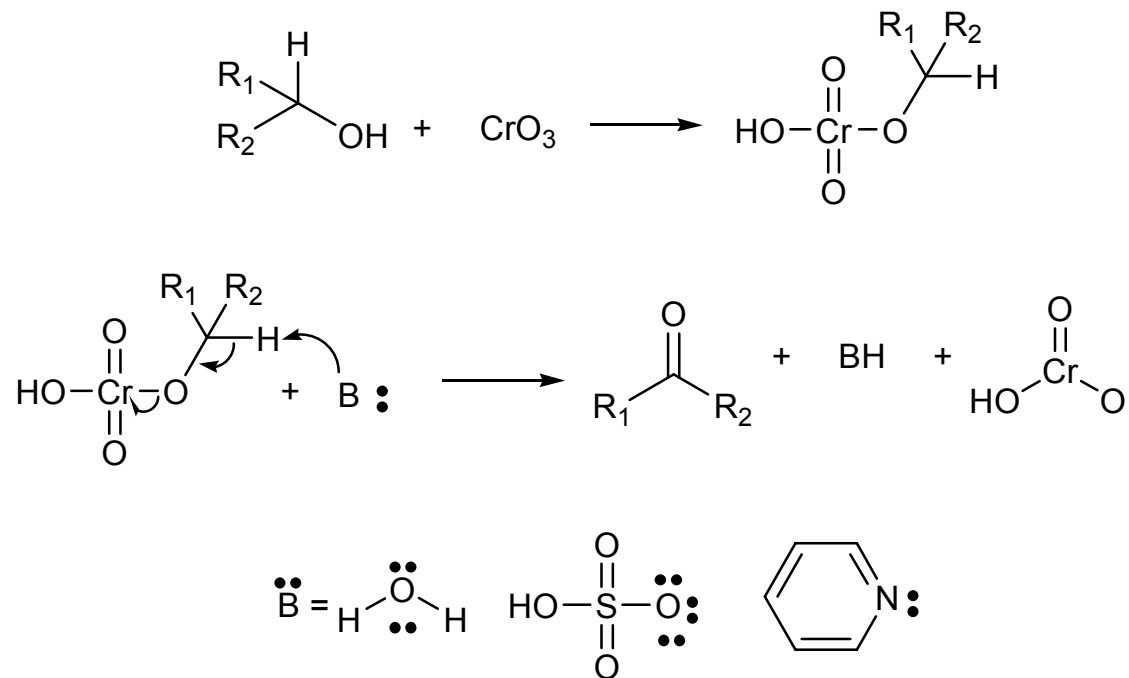
6. Окисление спиртов.



Окислители:

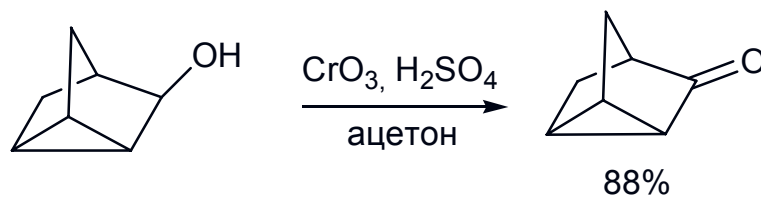
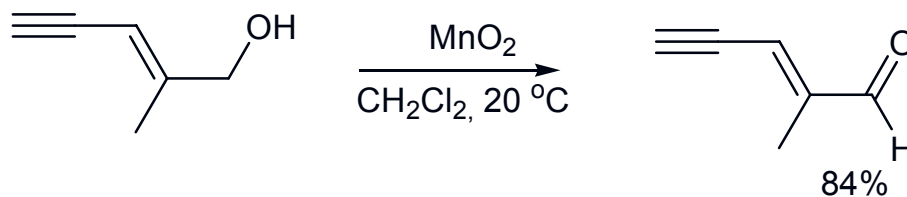
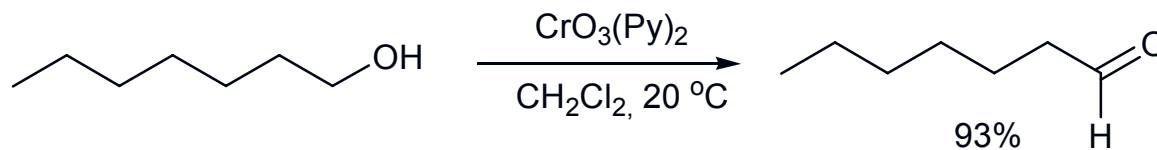
- $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (реактив **Джонса**)
- $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$ (реактив **Коллинса**)
- $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$ (реактив **Кори**)
- MnO_2

Механизм окислительного действия CrO_3 :



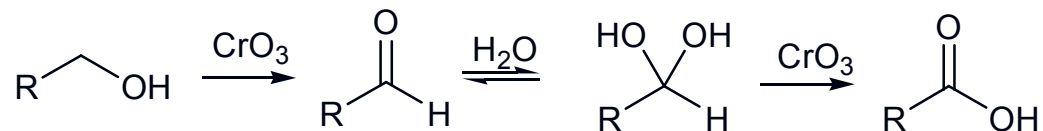
Окислением первичного спирта получается альдегид.
Окислением вторичного спирта получается кетон.

Примеры реакций:

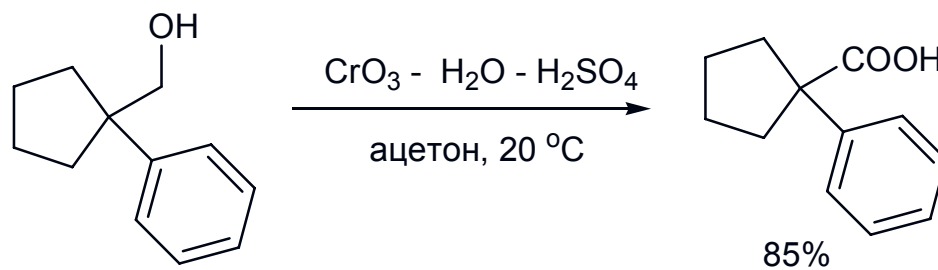
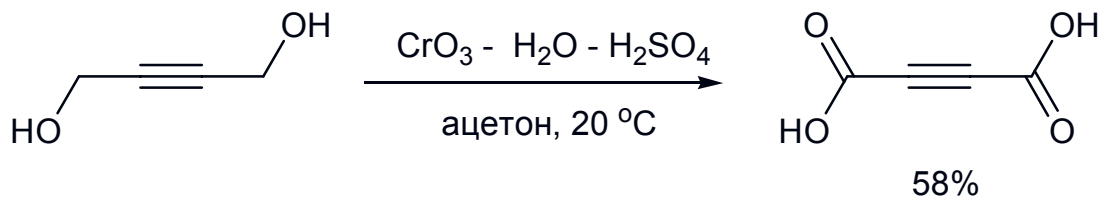
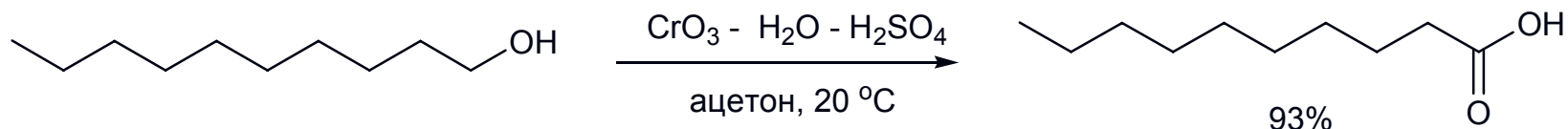


В водной среде альдегид гидратируется, превращаясь в геминальный диол, который способен по тому же механизму превращаться в карбоновую кислоту.

В безводной среде окисление первичного спирта заканчивается образованием альдегида.

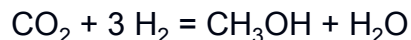
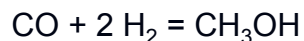


Примеры реакций:



Отдельные представители

Метанол CH_3OH – бесцветная подвижная жидкость с запахом, близким запаху этилового спирта; т. пл. - 93,9 °С, т. кип. 64,5 °С. Получают из синтез-газа:



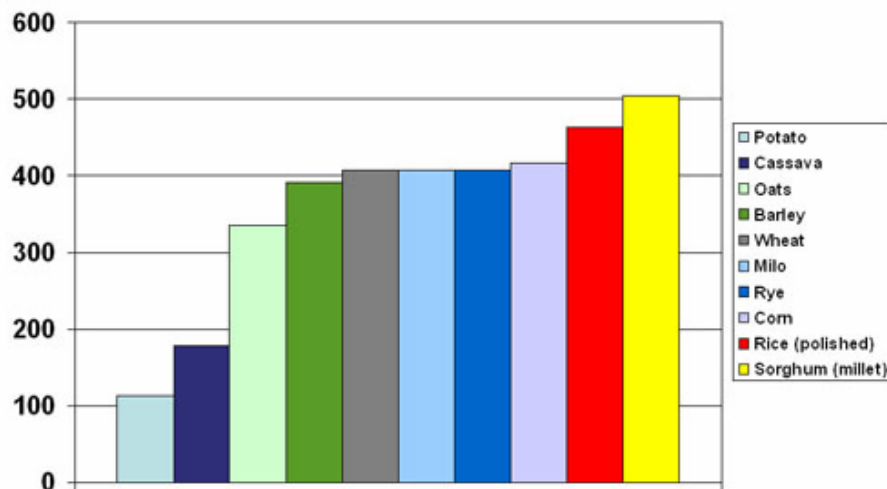
Применяют для производства формальдегида, метилметакрилата, метиламинов, диметилтерефталата, метилформиата, метилхлорида, уксусной кислоты, и др. соединений. Перспективно применение в **топливных элементах**.

В лабораторной практике – как растворитель и реагент.

Этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл. -114 °С, т. кип. 78,4 °С. Получают анаэробным брожением углеводов растительного происхождения, гидратацией этилена. Побочно при брожении образуются метанол, спирты C_3 - C_5 , глицерин, янтарная кислота, ацетальдегид, сложные эфиры и другие соединения.

Применение: растворитель, сырье в производстве диэтилового эфира, хлороформа, тетраэтилсвинца, ацетальдегида, уксусной кислоты, этилацетата, этиламина, этилакрилатов, этилсиликатов и др. Компонент антифриза.

В ряде стран - **компонент автомобильного топлива**: повышает октановое число, сокращает расход бензина, снижает содержание вредных веществ в выхлопных газах. Содержание в автомобильном топливе в зависимости от сырьевой базы составляет от 10% в США и Европе до полной замены бензина этанолом в Бразилии.



Этанол можно производить из любого сахаро- и крахмалосодержащего сырья: выход этанола из тонны сырья, (90% конверсия крахмала в этанол) картофель, топинамбур, овес, ячмень, пшеница, мило, рожь, кукуруза, рис, просо:

Отдельные представители



Этанол

Бразильская фирма Neiva (Industria Aeronautica Neiva S.A.) создала первый в мире серийный одномоторный самолет «Иранета», топливом которому служит этанол.

По данным Ассоциации возобновляемого топлива, объем производства этилового спирта в США в 2006 г. превысил 18,5 млрд. л, т.е. вырос на 50%. Однако это немного по сравнению с потреблением бензина и дизельного топлива, составляющим 518 млрд. л в год.

Изопропанол ($\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл. $-89,5\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $82,4\text{ }^\circ\text{C}$.

Получают гидратацией пропилена в жидкой фазе ($47\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, H_2SO_4 , 10-30 атм.) или в газовой фазе ($240\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$, 2-5 атм, H_3PO_4).

Применяют для производства ацетона, сложных эфиров, в качестве растворителя, экстрагента масел, природных смол, натуральных латексов, как антиобледенитель и антифриз. Оказывает вредное влияние на центральную нервную систему, токсичнее этанола приблизительно в 2 раза.

Бутанолы – 4 изомера. Широко используются тривиальные названия (изобутанол, *втор*-бутанол, *трет*-бутанол). За исключением *трет*-бутанола (т. пл. $25,5\text{ }^\circ\text{C}$) – жидкости.

Получение: н-бутанол – гидроформилирование ($\text{CO} + \text{H}_2$) пропилена. Изобутанол – выделяют из сивушных масел. *втор*-Бутанол – гидратацией бутенов (1- и 2-). *трет*-Бутанол – гидратацией изобутилена.

Применение: растворители, исходные соединения для производства разнообразных продуктов.

Мировое производство н-бутанола, *втор*-бутанола и изобутанола – порядка нескольких млн. т.

Отдельные представители

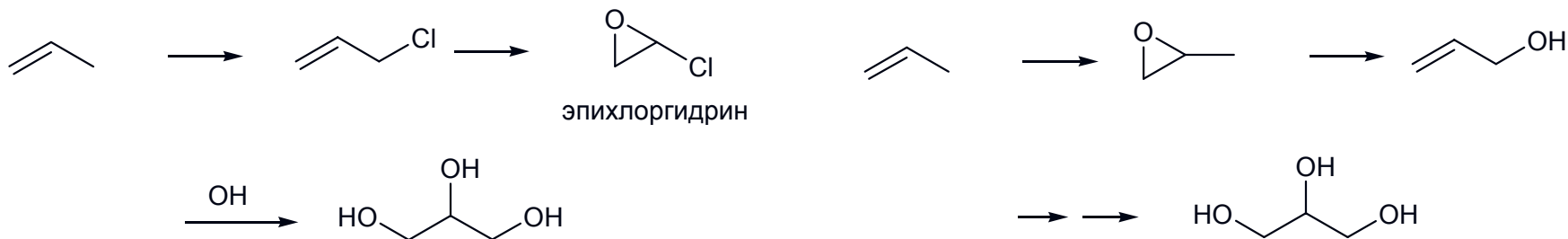
Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная вязкая гигроскопичная жидкость без запаха, сладковатого вкуса; т. пл. $-12,7^\circ\text{C}$, т. кип. $197,6^\circ\text{C}$.

Получают гидратацией этиленоксида. Процесс проводят при $130-150^\circ\text{C}$ и давлении $15-20$ атм. при соотношении этиленоксид : вода $\sim 1:10$. Побочно образуются ди-, три- и полигликоли.

Применение: $41-45\%$ - для получения синтетических полиэфирных волокон и пленок, $\sim 40\%$ - в производстве антифризов. Токсичен при попадании внутрь, действует на ЦНС и почки; смертельная доза $1,4$ г/кг. Мировое производство – более 10 млн. тонн.

Глицерин $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ – бесцветная вязкая жидкость сладковатого вкуса; т. пл. $17,9^\circ\text{C}$, т. кип. 290°C .

Получают омылением природных жиров, синтезируют из пропилена по одной из схем:



В основном используется для произ-ва нитроглицерина, глифталевых смол, как мягчитель для тканей, кожи, бумаги, компонент эмульгаторов, антифризов, смазок, мыл и клеев, парфюмерных и косметических препаратов, лекарств, ликеров, кондитерских изделий.

Мировое производство – сотни тысяч т.

ПРОГРАММА

Одноатомные предельные спирты.

Гомологический ряд. Номенклатура, изомерия.

Методы получения спиртов: из алкенов, галогенпроизводных и карбонильных соединений, синтеза с помощью реактива Гриньяра.

Ассоциация, водородная связь, кислотность спиртов.

Физические свойства.

Химические свойства. Реакции водорода гидроксильной группы (с участием связи О-Н спиртов): образование алкоколятов, ацилирование, взаимодействие с реактивом Гриньяра. Реакции гидроксильной группы (с участием связи С-ОН спиртов): замещение на галоген (с галогеноводородами и с галогенидами фосфора и серы), дегидратация.

Окисление спиртов. Сравнение свойств первичных, вторичных и третичных спиртов.

Метанол, этанол. Высшие спирты в природе.

Непредельные и многоатомные спирты. Получение. Особенности реакционной способности. Изомеризация винилового спирта в ацетальдегид.

Пинаколиновая перегруппировка.

ПРОГРАММА

Простые эфиры

Номенклатура и изомерия. Способы получения. Химические свойства. Оксониевые соединения. Диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран. Краун-эфиры.

Оксираны

Получение оксиранов из галогенгидринов и по реакции Прилежаева. Взаимодействие с нуклеофилами и электрофилами. Использование в органическом синтезе.

Этиленоксид, эпихлоргидрин.

Гликоли, глимы, целлозольвы. Эпоксидные смолы.

Фенолы

Номенклатура. Методы синтеза. Получение фенола из кумола (механизм), из хлорбензола, арилсульфокислот, арилдиазосоединений. Взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного кольца. Кислотные свойства фенола, сравнение со спиртами. Влияние заместителей в ядре на кислотность фенолов. Получение простых и сложных эфиров фенола.

Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре фенола (галогенирование, нитрование).

Конденсация фенола с карбонильными соединениями.

Фенолформальдегидные смолы.