

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Тема 5. Алифатические спирты и этеры

1. Классификация и номенклатура алифатических спиртов и этеров.
2. Методы получения алифатических спиртов и этеров.
3. Реакционная способность алифатических спиртов и этеров.

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Спирты – производные углеводородов, которые содержат одну или несколько функциональных группировок **–ОН** (гидроксильных групп).

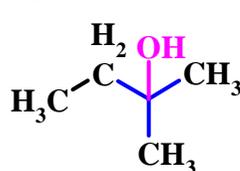
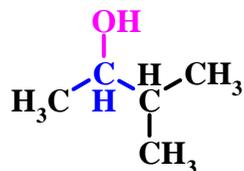
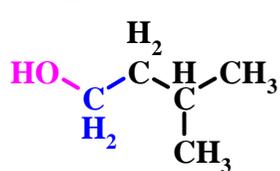
Этеры (эфиры, простые эфиры) – производные спиртов, у которых атом водорода гидроксильной группы заменен на углеводородный радикал, **R-O-R**.

Классификация спиртов:

По числу гидроксильных групп – **одноатомные**, **двухатомные** (гликоли), **трехатомные** ...

По степени ненасыщенности – **насыщенные**, содержащие **двойную связь**, **тройную связь**, ...

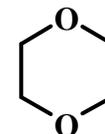
По расположению гидроксильной группы в углеродной цепи – **первичные**, **вторичные**, **третичные**



Одноатомные спирты формально изомерны **этерам**:



Этеры: алифатические и циклические

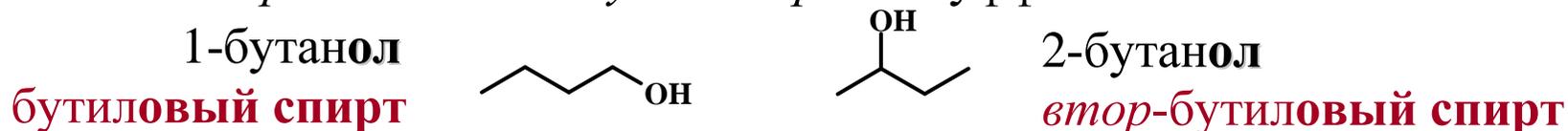


Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Номенклатура спиртов и этеров

Группа **ОН** – главная функциональная группировка молекулы:

родоначальный углеводород + суффикс –ол.



Устаревшая, но все еще используемая номенклатура:

название углеводородного радикала + –овый спирт.

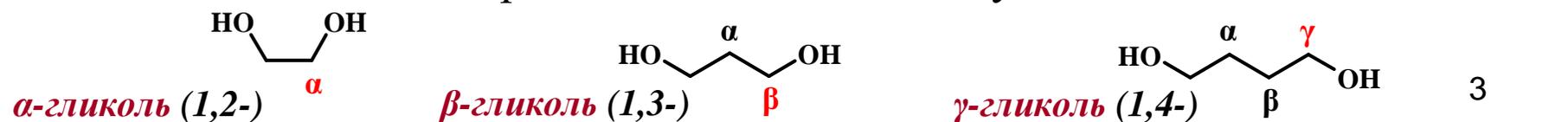
Группа **ОН** как заместитель => **гидрокси-**

Полиатомные спирты: диол-, триол-, тетраол- и т.д.



У двухатомных спиртов (гликолей) относительное положение гидроксильных групп обозначают буквами греческого алфавита.

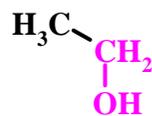
α -гликоли иногда называют по имени алкена, окислением которого они могли быть получены.



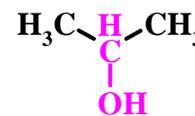
Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Номенклатура спиртов и этеров

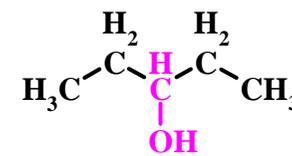
Иногда спирты рассматривают как производные метанола (*карбинола*)
(*приставка + карбинол*)



*метил-
карбинол*



*диметил-
карбинол*



*диэтил-
карбинол*

Допустимые элементы тривиальной номенклатуры:

Метанол – *древесный* спирт

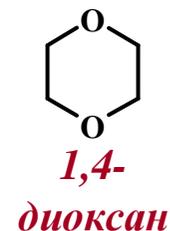
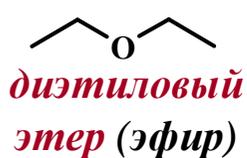
1-Пентанол – *амиловый* спирт

Этанол – *винный* спирт

3-метил-1-Бутанол – *изоамиловый* спирт



Этеры (простые эфиры) называют по углеводородным радикалам:



Эфирная группа
как заместитель:

-OCH₃ – метокси

-OC₂H₅ – этокси

-OCH(CH₃)₂ – изопропилокси

← эпоксиды часто
называют по имени
окисленного алкена

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Методы синтеза спиртов

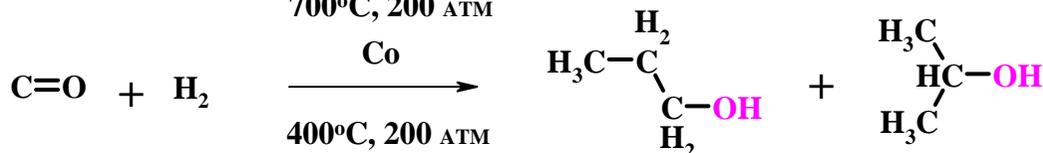
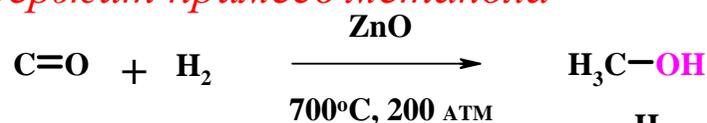
1. Из природного органического сырья

Метанол – сухой пиролиз древесины (отсюда – *древесный спирт*)

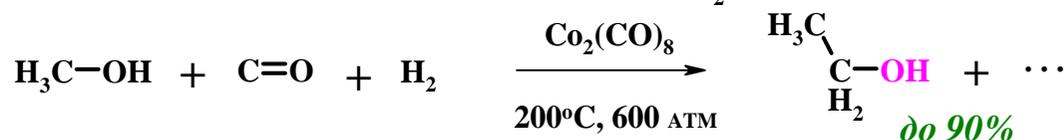
Этанол – спиртовое брожение глюкозы (с последующей перегонкой – *винный спирт*)

Гидролизный спирт – этанол, продукт спиртового брожения сахароподобных веществ, полученных кислотным гидролизом целлюлозы (отходы лесной промышленности), *содержит примесь метанола*

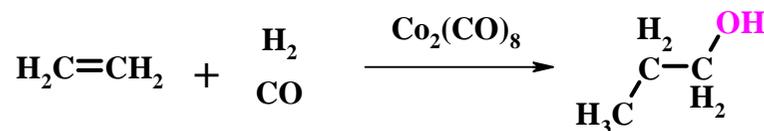
2. Оксосинтез



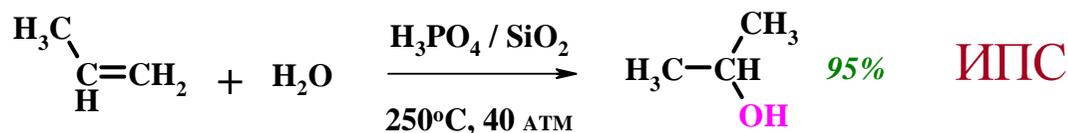
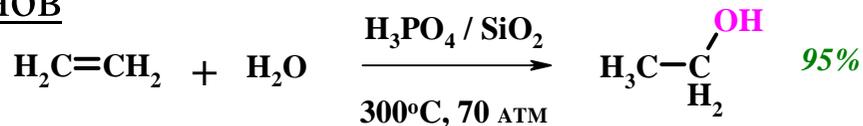
Карбонилирование
метанола (1940 г.):



Гидроформилирование
олефинов:



3. Гидратация алкенов



Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

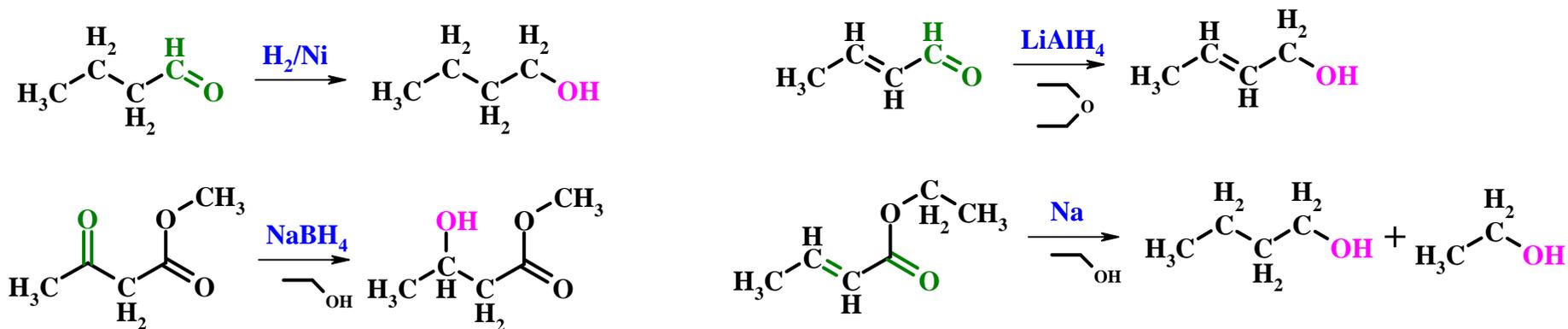
Методы синтеза спиртов

4. Гидролиз галогенпроизводных



5. Восстановление карбонильных соединений и производных карбоксильных кислот

Восстановители: H_2/Pd , H_2/Pt , H_2/Ni , LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})\dots$



Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

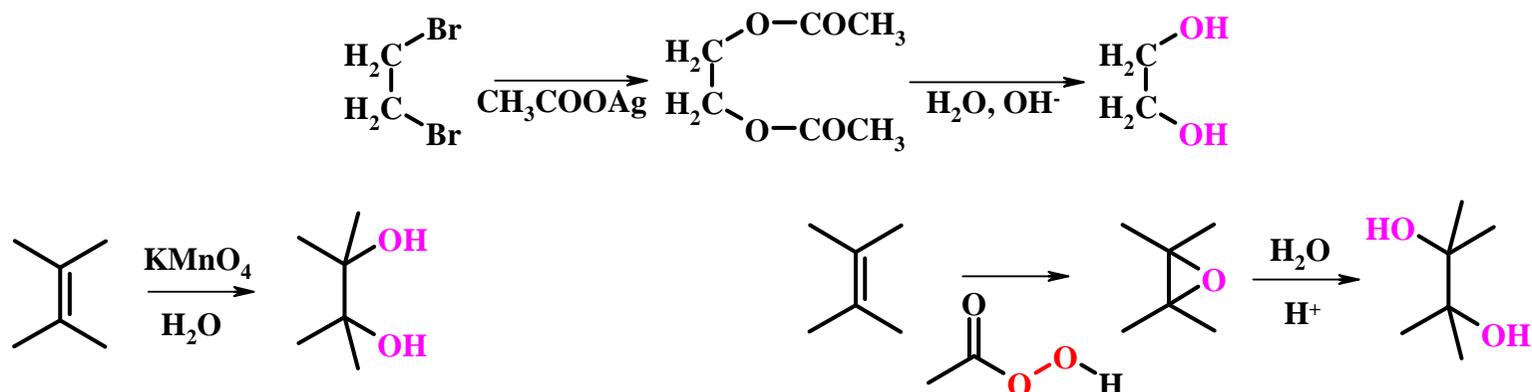
Методы синтеза спиртов

6. Двухатомные спирты – гликоли (диоли)

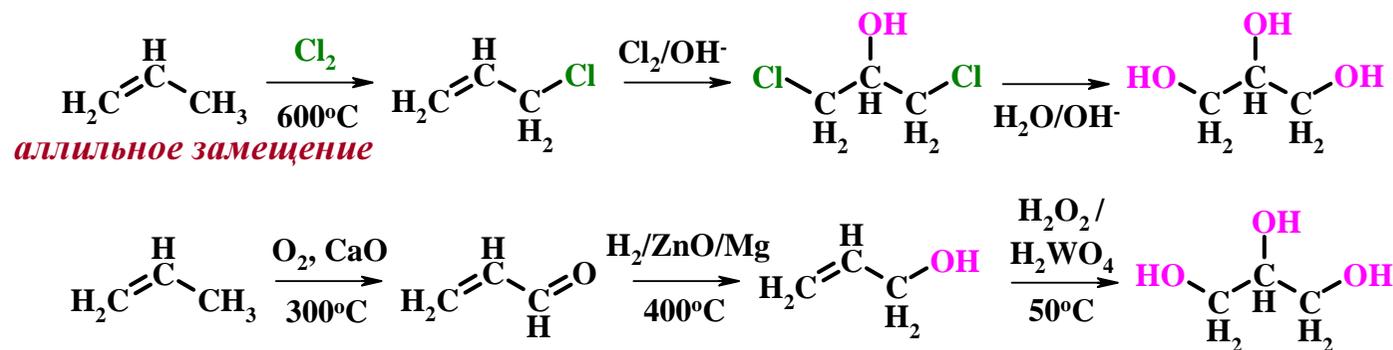
Геминальные диолы
неустойчивы:



Вицинальные диолы, ГЛИКОЛИ:



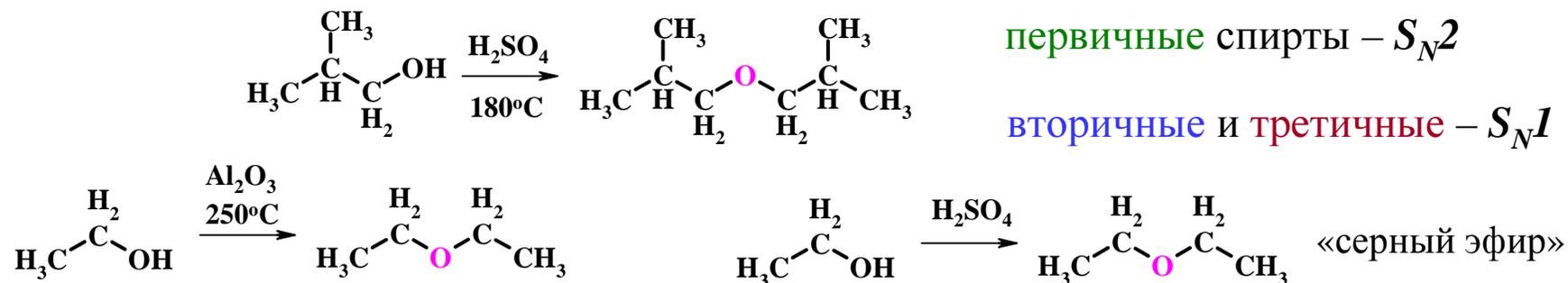
7. Трехатомный спирт – глицерин



Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

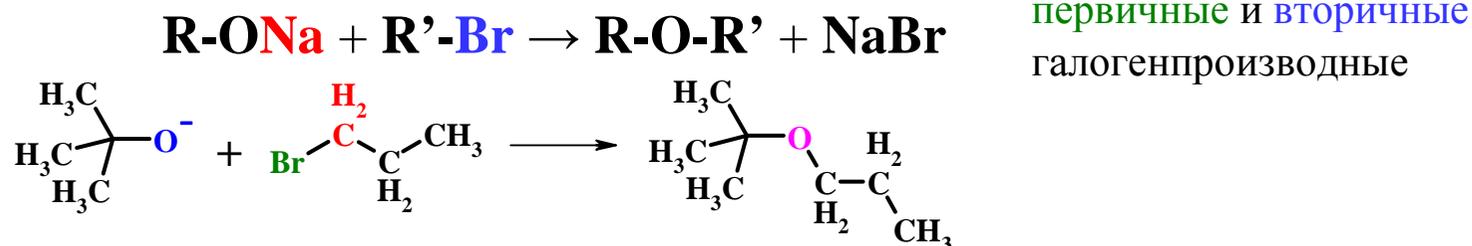
Методы синтеза этеров

8. Этеры – реакция этерификации

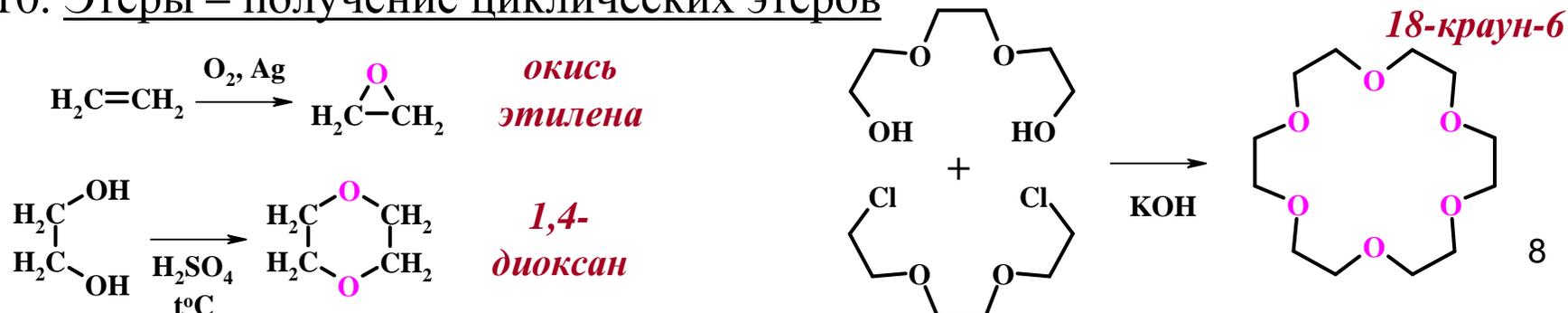


Реакция этерификации, особенно при нагревании, осложняется дегидратацией спирта до алкена

9. Этеры – реакция Вильямсона



10. Этеры – получение циклических этеров

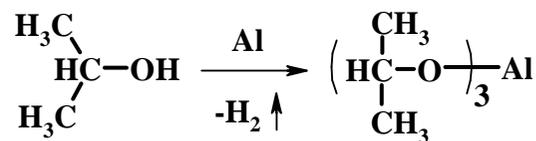
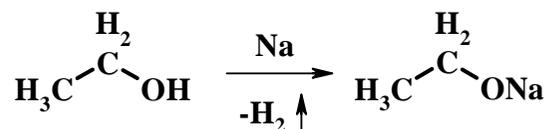


Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

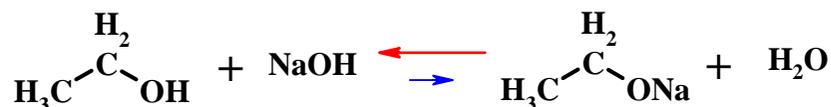
Реакционная способность спиртов

1. Кислотно-основные взаимодействия

Спирты – слабые кислоты, с щелочами не реагируют (хоть и растворяют их), но образуют алкоголяты при взаимодействии с активными металлами:

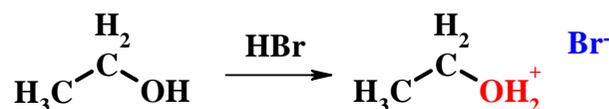


Вода вытесняет спирты из алкоголятов:



Кислотность спиртов снижается в ряду *первичные* – *вторичные* – *третичные*

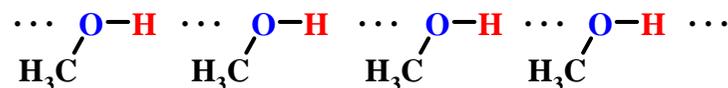
Спирты – слабые основания, с минеральными кислотами образуют **оксониевые соли**:



Основность спиртов повышается в ряду *первичные* – *вторичные* – *третичные*

Спирты – высокоассоциированные жидкости

за счет образования ими межмолекулярных водородных связей, их $T_{\text{пл}}/T_{\text{кип}}$ значительно выше, чем у изомерных этеров



n-бутанол кипит при 118°C, *изобутанол* - 107°C, *втор-бутанол* - 100°C, *трет-бутанол* - 83°C

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Реакционная способность спиртов

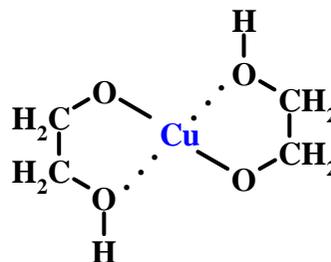
1. Кислотно-основные взаимодействия

Спирты за счет **водородосвязывания** разрушают **третичную структуру белков** (**денатурируют белки**), поэтому этанол используется в медицине для **дезинфекции**.

Наиболее эффективен 70% водный раствор



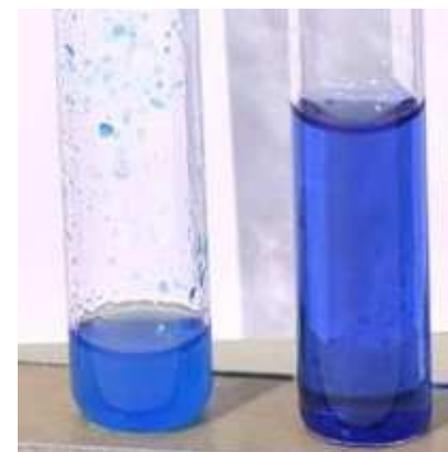
Гликоли – более сильные кислоты, с активными металлами образуют гликоляты и комплексы с ионами поливалентных металлов:



окрашенный комплекс с гидроксидом меди



Глицерин – наиболее вязкая органическая жидкость (~3500 спз: водородные связи!), кислотные свойства выражены еще более сильно: с многими металлами образует глицераты (с гидроксидом меди – *ярко-синие*)



Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

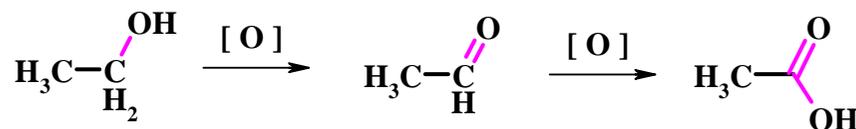
Реакционная способность спиртов

2. Реакции окисления/дегидрогенизации спиртов

Окислители: O_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 , MnO_2 , Ag_2O , SeO_2 , ...

Катализаторы дегидрогенизации (100-300°C): Cu , Ag , Ni , Co , Pt , Pd , ферменты...

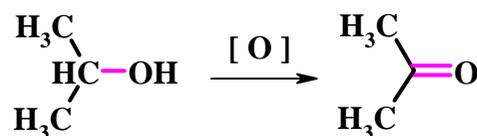
Первичные спирты:



Ограничить окисление **первой** стадией можно при помощи:



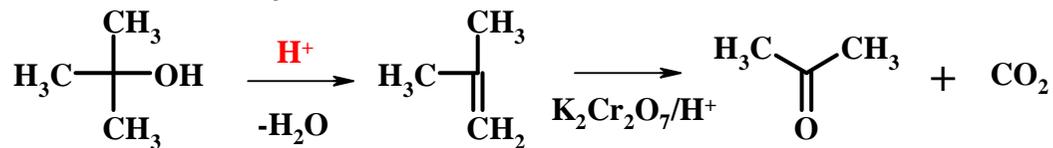
Вторичные спирты:



Третичные спирты:

В жестких условиях окисляются с деструкцией углеродного скелета

В мягких условиях не окисляются



Гликоли:

Этилен-гликоль:



Высокотоксичен!

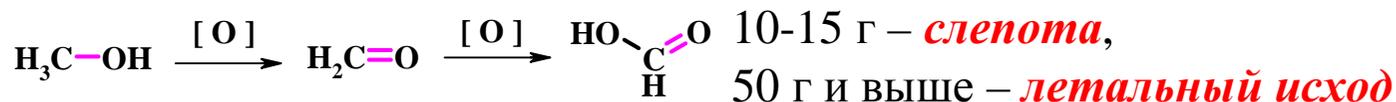
Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Реакционная способность спиртов

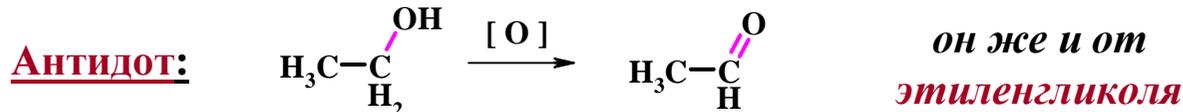
2. Реакции окисления/дегидрогенизации спиртов



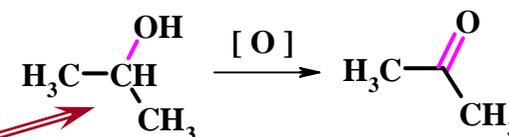
Токсичность ИПС выше, чем у этанола, но метаболизм в несколько раз медленнее



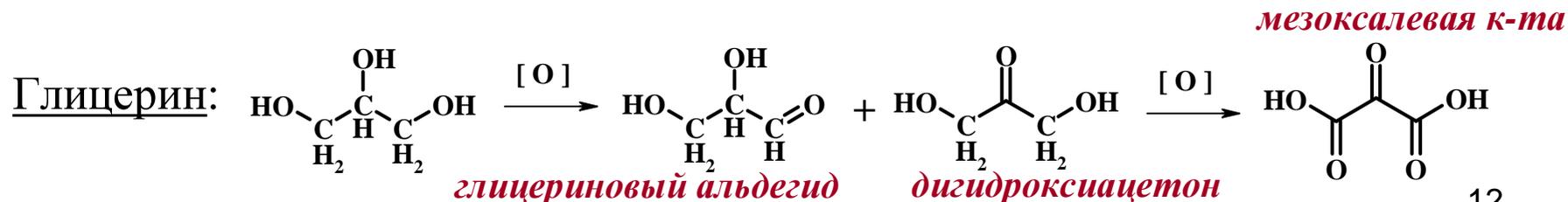
Скрытый период – сутки-двое, после этого развиваются симптомы острого отравления



Изопропиловый спирт:



Случаев смертельных отравлений ИПС не зафиксировано



12

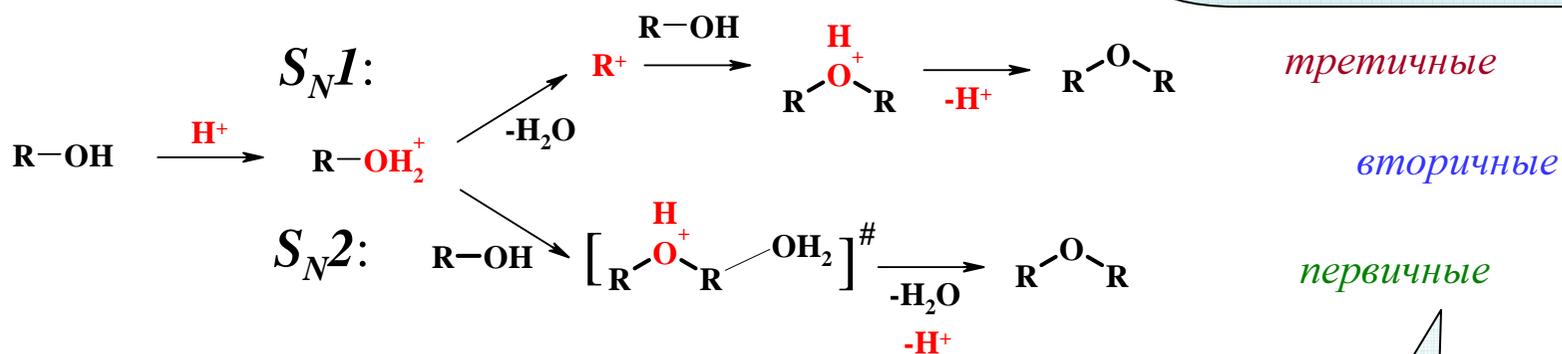
Не токсичен! Применяется в пищевой, фармацевтической и парфюмерной пром-сти

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

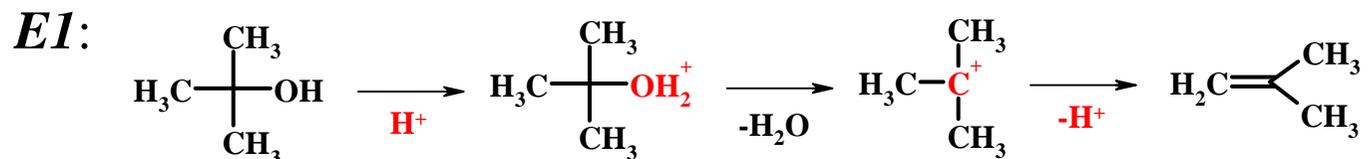
Реакционная способность спиртов

3. Дегидратация спиртов

Межмолекулярная дегидратация (S_N1/S_N2):



Внутримолекулярная дегидратация ($E1/E2$):



Те же закономерности

Температура – фактор переключения межмолекулярной (~ до 150°) / внутримолекулярной (выше 200°) дегидратации спиртов

Гетерогенный катализ:



200-250° - этер

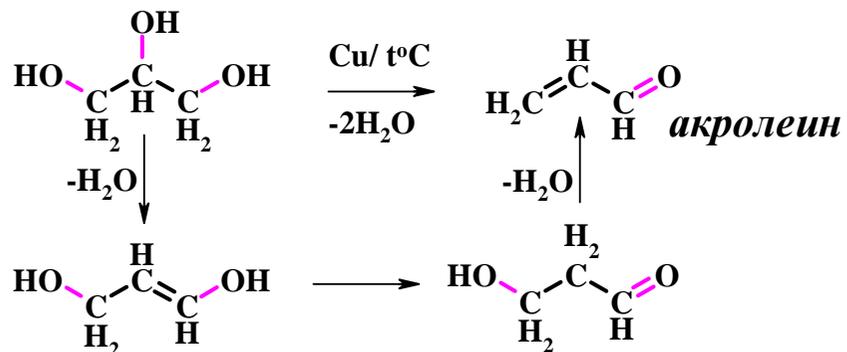
300-400° - алкен

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

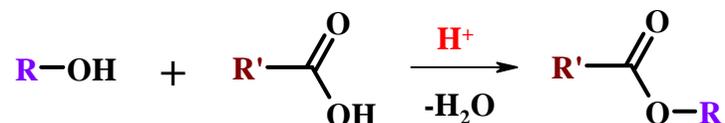
Реакционная способность спиртов

3. Дегидратация спиртов

Глицерин:



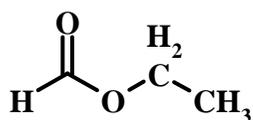
4. Реакция эстерификации



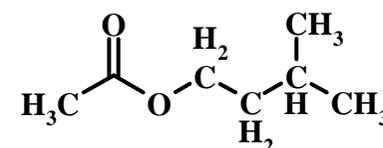
Эстеры карбоксильных кислот: искусственные ароматизаторы, растворители, полимеры



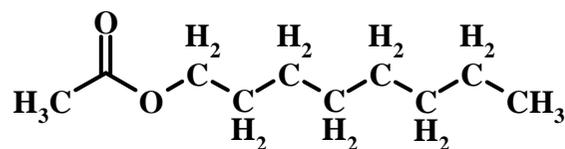
Captain Morgan



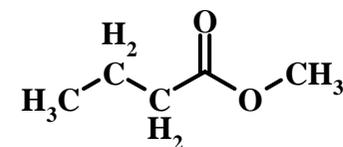
этилформиат



изоамилацетат



октилацетат



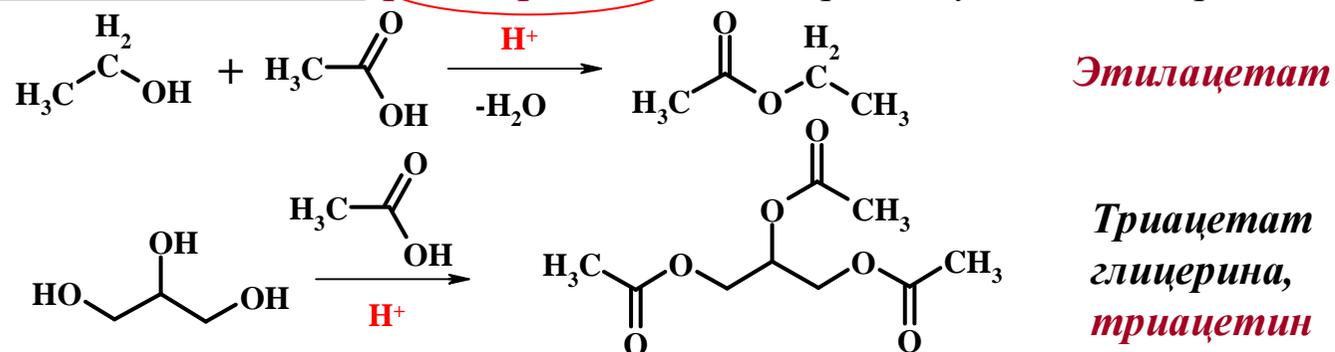
метилбутаноат

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

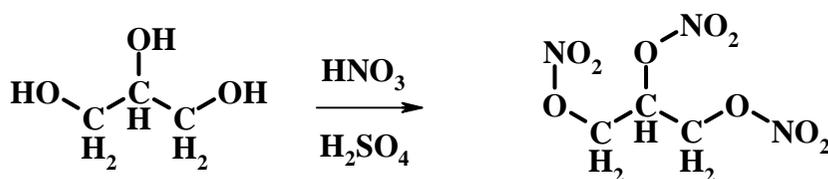
Реакционная способность спиртов

4. Реакция эстерификации

Эстеры карбоксильных кислот: **растворители**, полимеры, искусственные ароматизаторы



Ацилирование спиртов минеральными кислотами:

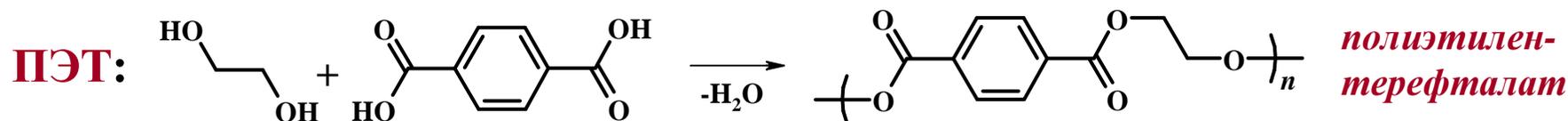


тринитроглицерин,
Асканио Соберо, 1847

Взрывчатое вещество,
на цеолитах – **динамит**,
Альфред Нобель, 1866

Купирует спазмы
коронарных сосудов
сердца при стенокардии

Эстеры карбоксильных кислот: **полимеры**, растворители, искусственные ароматизаторы



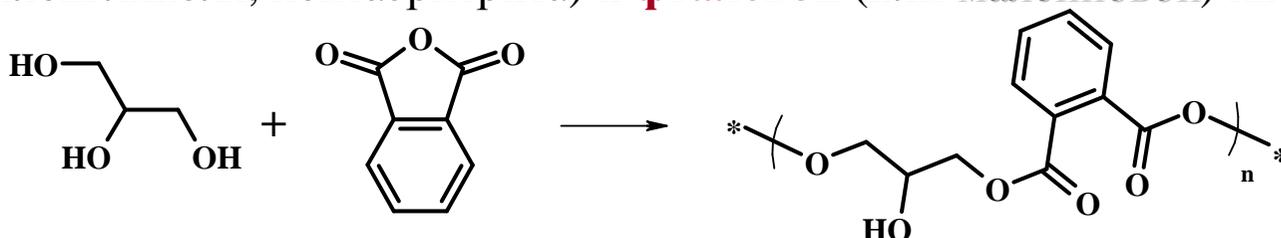
Лаборатория **Высокомолекулярных Соединений Академии Наук СССР = ЛАВСАН**

Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Реакционная способность спиртов

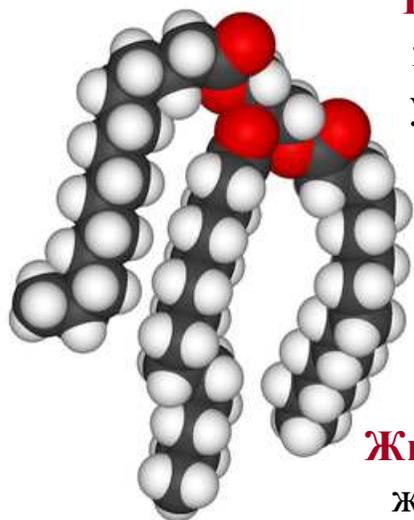
4. Реакция эстерификации

Глифталевые смолы – поликонденсация (*полиэстерификация*) **глицерина** (этиленгликоля, пентаэритрита) и **фталевой** (или малеиновой) кислоты:



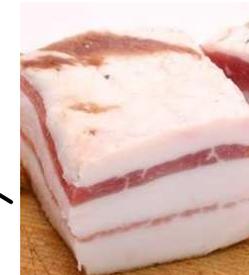
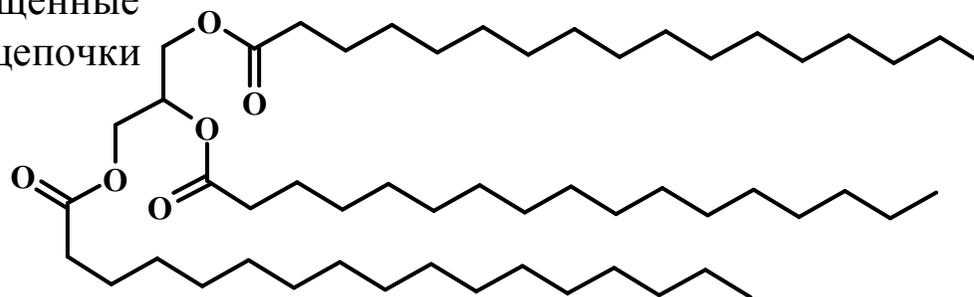
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
**Пентаэритрит,
Фталева к-та**

Жиры – эстеры глицерина и высших карбоксильных кислот:



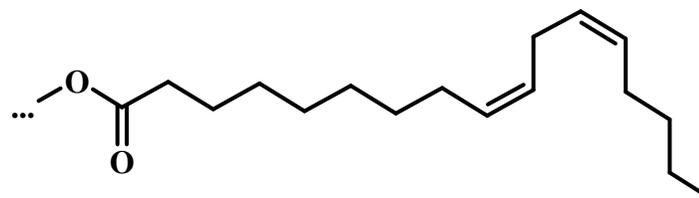
Твердые (животные)

жиры - насыщенные
углеродные цепочки



Жидкие (растительные)

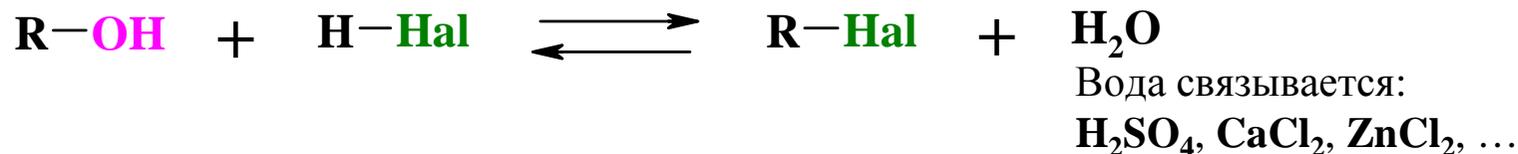
жиры - ненасыщенные
углеродные цепочки
(1-3 двойные связи в
цис-конфигурации)



Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Реакционная способность спиртов

5. Галогенирование спиртов



Активность спиртов: *первичные* < *вторичные* < *третичные*

Проба Лукаса:



Третичные – мгновенно

Вторичные – 5-10 минут

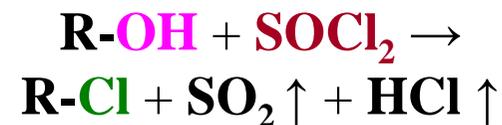
Первичные – о-о-о-о-чень медленно



Более эффективны: $\text{PCl}_3, \text{POCl}_3, \text{PCl}_5, \text{SOCl}_2$

образуются жидкие продукты –
 $\text{H}_3\text{PO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{POCl}_3$

Хлористый тионил:



Органическая химия (Б/Т-5) – спирты и этеры

Следующая тема – альдегиды и кетоны

