

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

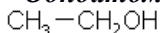
Продукты замещения водорода в углеводородах гидроксильной группой (оксигруппой) называют **спиртами**.

Общая формула спиртов $R - OH$.

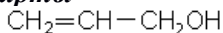
Гидроксильные производные ароматических углеводородов называют **ароматическими спиртами** в том случае, если гидроксильная группа находится в боковой цепи, а **фенолами** – когда гидроксильная группа связана с углеродом ядра.

По характеру углеводородного радикала алифатические спирты делятся на **насыщенные** и **ненасыщенные**. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают:

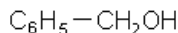
Одноатомные спирты



Этиловый спирт

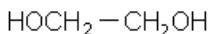


Аллиловый спирт

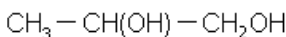


Бензиловый спирт

Двухатомные спирты

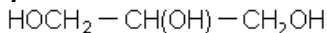


Этиленгликоль



Пропиленгликоль

Трехатомные спирты



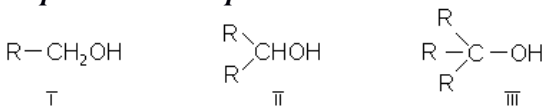
Глицерин

Углеродный атом способен удержать только одну гидроксильную группу; не может гидроксил состоять и при кратной углеродной связи, хотя из этих правил есть исключения.

ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

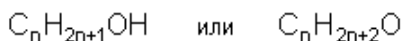
Изомерия

Изомерия спиртов обусловлена строением радикала (изомерия углеродного скелета) и положением гидроксила в молекуле, в зависимости от того, с каким атомами углерода он связан (с первичным, вторичным или третичным) различают *первичные, вторичные и третичные спирты*:



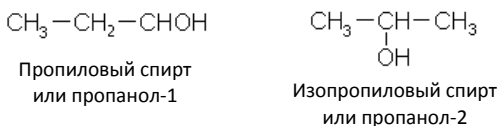
Номенклатура

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов:

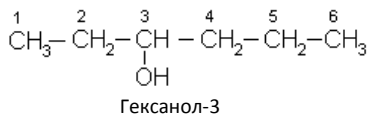


Названия спиртов образуют, добавляя окончание – **ОЛ** к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Кроме того, широко распространена *радикально – функциональная номенклатура*, по которой название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт», например: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этиловый спирт (этанол).

Начиная с третьего представителя гомологического ряда – пропанола, у спиртов появляются изомеры:

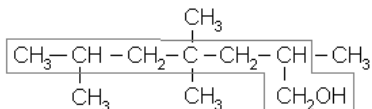


В соответствии с международной номенклатурой цифрой после названия спирта обозначают, с каким по счету углеродным атомом связана гидроксильная группа, например:

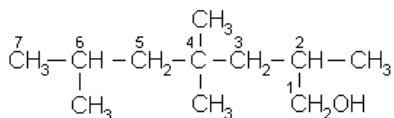


**Правило составления названий алканолов
с разветвленной цепью по Международной единой химической
номенклатуре IUPAC (ИЮПАК)**

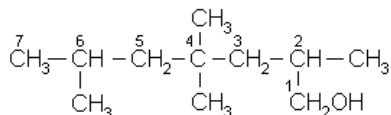
1) Найти в молекуле самую длинную прямую углеродную цепь, связанную с гидроксильной группой:



2) Пронумеровать атомы С в этой цепи так, чтобы атом С, связанный с группой –ОН, имел наименьший номер:

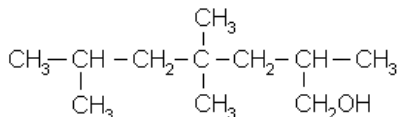


3) Назвать алкан, соответствующий самой длинной цепи, указав положение всех заместителей:



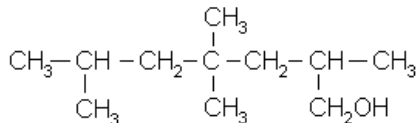
2,4,4,6-Тетраметилгептан....

4) Обозначить гидроксильную группу суффиксом – **ОЛ**:



2,4,4,6-Тетраметилгептанол...

5) Цифрой указать положение группы –ОН:

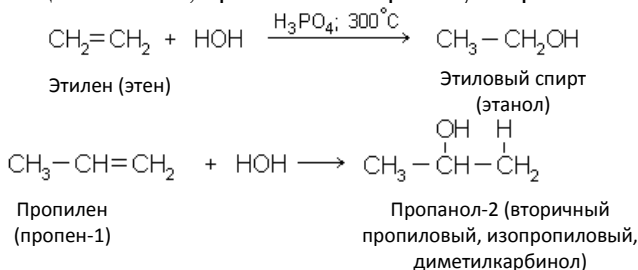


2,4,4,6-Тетраметилгептанол-1

Получение спиртов

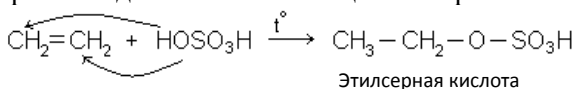
1. Гидратация алкенов

Гидратация алкенов, протекает по правилу Марковникова:

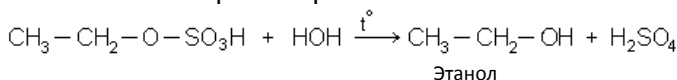


Кроме прямой гидратации этилена (пропилена), существует также **серноокислотная гидратация**, протекающая в две стадии:

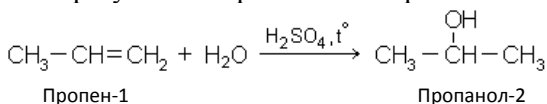
– на первой стадии этилен поглощается серной кислотой:



– на второй стадии этилсерная кислота гидролизуется с образованием этилового спирта и серной кислоты:

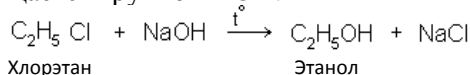


При гидратации гомологов этилена в соответствии с правилом Марковникова образуются вторичные или третичные спирты:

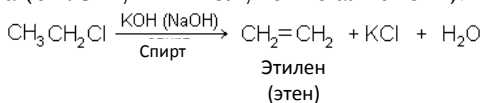


2. Гидролиз галогеноалкинов

При действии *водного раствора* NaOH атом галогена в галогеналкане замещается группой – OH:



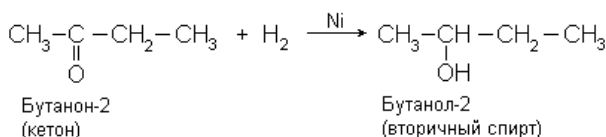
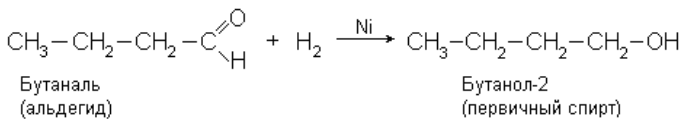
Обратите внимание, что при действии *спиртового раствора щелочи* (KOH, NaOH) происходит отщепление галогеноводорода и образование алкена (см. 3 пункт “получение алкенов”):



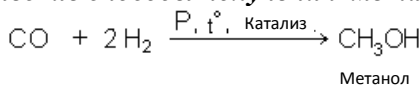
3. Гидрирование альдегидов и кетонов

Дегидрирование спиртов по своей химической сущности является *окислением*. Обратная реакция – гидрирование альдегидов и кетонов – является, таким образом, их *восстановлением*.

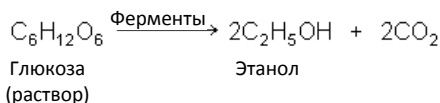
В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов:



4. Специфические способы получения метанола и этанола

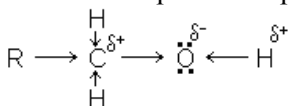


Этанол образуется при брожении (ферментации) углеводов – глюкозы или крахмала:



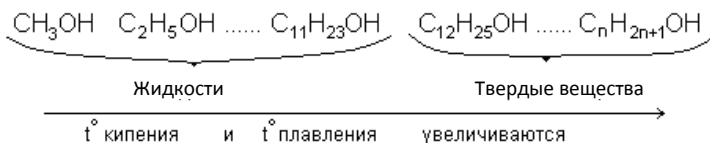
Физические свойства

Рассмотрим электронное строение молекулы спирта:



Молекулы алканов представляют собой диполи. Они содержат полярные связи C – H, C – O, O – H. Дипольные моменты связей C → O и O ← H направлены в сторону атома кислорода, поэтому атом O имеет частичный отрицательный заряд δ⁻, а атомы C и H – частичные положительные заряды δ⁺. Полярность связи O – H больше полярности связи C – O вследствие большей разности электроотрицательностей кислорода и водорода.

Полярность связи O – H и наличие неподеленных пар электронов на атоме кислорода определяют физические свойства спиртов. В гомологическом ряду спиртов нет газообразных веществ.



Все алканолаы легче воды, бесцветны, жидкие имеют резкий запах, твердые запаха не имеют. Метанол, этанол, пропанол неограниченно растворяются в воде; с увеличением числа углеродных атомов растворимость алканолаов в воде уменьшается; высшие спирты не растворяются в воде.

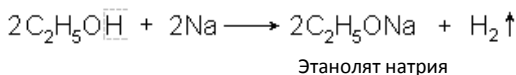
Химические свойства

Химические свойства алканов определяются особенностями их электронного строения: наличием в их молекулах полярных связей $\text{O} - \text{H}$, $\text{C} - \text{O}$, $\text{C} - \text{H}$. Для алканолаов характерны реакции, которые идут с расщеплением этих связей: реакции **замещения**, **отщепления**, **окисления**.

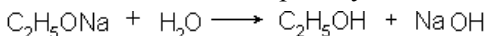
I. Реакции замещения

1. Замещение атома водорода гидроксильной группы вследствие разрыва связи $\text{O} - \text{H}$:

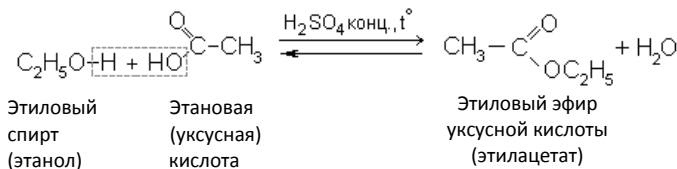
А. Взаимодействие с активными металлами с образованием алкоолятов (алканолятов) металлов:

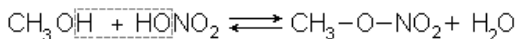


Эти реакции протекают только в безводной среде. В присутствии воды алкооляты полностью гидролизуются:



Б. Взаимодействие с органическими и неорганическими кислотами с образованием *сложных эфиров* (реакция *этерификации*):





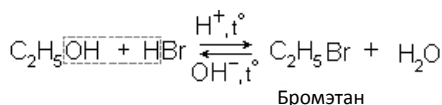
Метиловый
спирт
(метанол)

Метиловый эфир
азотной кислоты
(метилнитрит)

Реакции этерификации являются обратимыми реакциями.

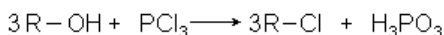
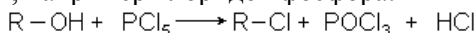
2. Замещение гидроксильной группы вследствие разрыва связи C – O:

А. Взаимодействие с галогеноводородами с образованием *галогеналканов*:



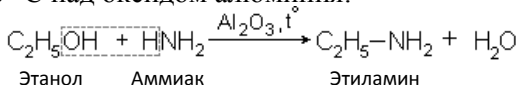
Бромэтан

Спирты можно превратить в галогенпроизводные действием и других реагентов, например хлоридов фосфора:



Б. Взаимодействие с аммиаком с образованием *аминов*.

Реакции идут при пропускании смеси паров спирта с аммиаком при 300 °C над оксидом алюминия:

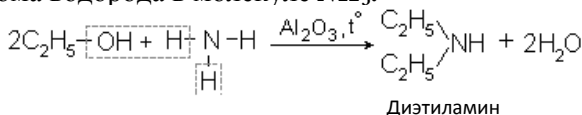


Этанол

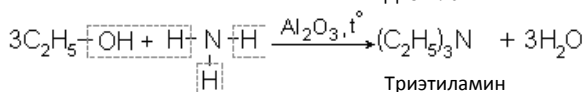
Аммиак

Этиламин

При избытке спирта алкильным радикалом могут замещаться 2 или 3 атома водорода в молекуле **NH₃**:



Диэтиламин



Триэтиламин

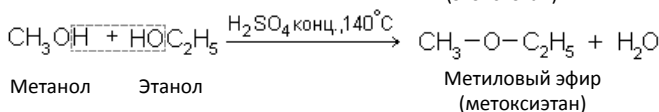
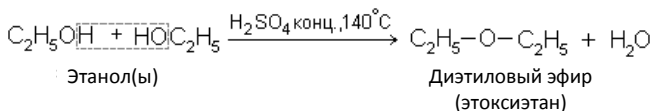
II. Реакции отщепления

1. Дегидратация, т. е. отщепление воды

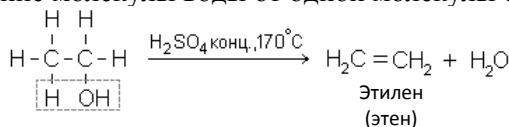
Дегидратация спиртов может быть двух типов: *межмолекулярная* и *внутримолекулярная*.

А. Межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием *простых эфиров* **R – O – R'**.

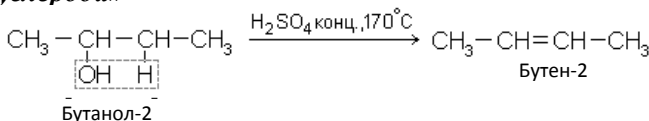
Эти реакции могут протекать с участием одного спирта или смеси двух и более спиртов:



Б. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием **алкенов**. Протекает при более высокой температуре. В отличие от межмолекулярной дегидратации в процессе этих реакций происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта:

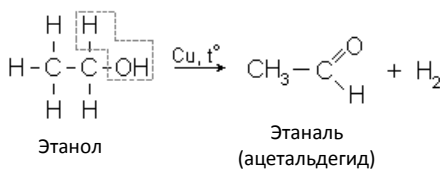


Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит **по правилу Зайцева**: «При образовании воды наиболее легко отщепляется водород от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода»



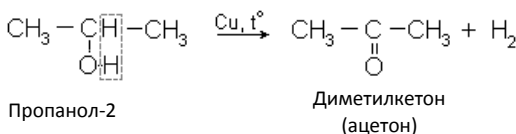
2. Дегидрирование (разрыв связей O—H и C—H):

А. При дегидрировании первичных спиртов образуются альдегиды:



В организме человека этот процесс происходит под действием фермента *алкогольдегидрогеназы*.

Б. При дегидрировании вторичных спиртов образуются **кетоны**:

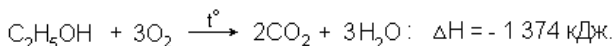


В. Третичные спирты не дегидрируются.

III. Реакция окисления

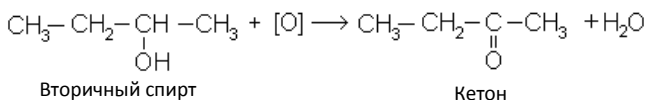
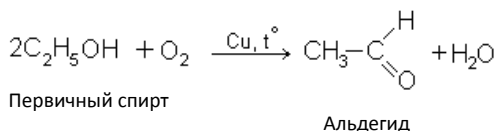
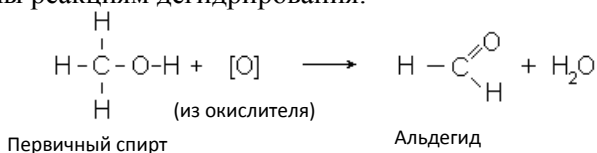
1. Горение (полное окисление)

Спирты горят на воздухе с выделением большого количества тепла:



2. **Неполное окисление под действием окислителей:** кислорода воздуха в присутствии катализаторов (например, Cu), перманганата калия, дихромата калия и др.

Реакции неполного окисления спиртов по своим результатам аналогичны реакциям дегидрирования:



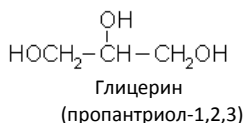
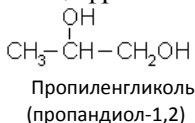
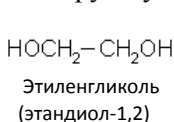
Таким образом, реакции дегидрирования спиртов по своей химической сущности являются реакциями окисления.

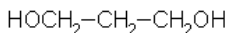
ПРЕДЕЛЬНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Многоатомные спирты содержат две и более спиртовые гидроксильные группы.

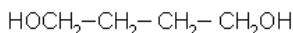
Номенклатура. Физические свойства

Двухатомные спирты называются *гликолями* или *диолами*, трехатомные – *глицеринами* или *триолами*. Положение гидроксильных групп указывают цифрами:





Триметиленгликоль
(пропандиол-1,3)



Тетраметиленгликоль
(бутандиол-1,4)

Отдельные представители (этиленгликоль, глицерин)

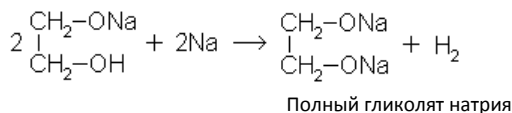
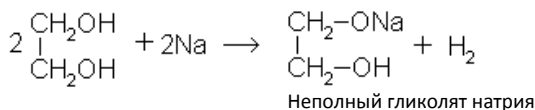
Этиленгликоль (этандиол-1,2)

Представитель предельных двухатомных спиртов – гликолей. Общая формула ряда гликолей $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Название гликоли получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда (греч. “гликос” – сладкий).

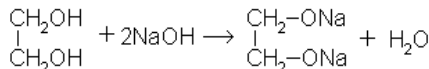
Этиленгликоль (этандиол – 1,2) – сиропообразная жидкость сладкого вкуса, без запаха, ядовит. Хорошо смешивается с водой и спиртом, гигроскопичен. Его структурная формула:



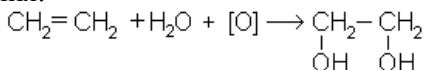
Химические свойства этиленгликоля в основном соответствуют свойствам одноатомных спиртов. Только реакции протекают как по одной, так и по двум гидроксильным группам. В реакции со щелочными металлами этиленгликоль образует неполный и полный *гликоляты*:



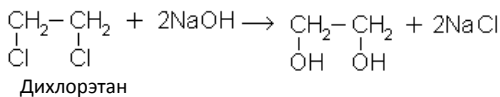
Этиленгликоль реагирует так же с едкими щелочами:



Этиленгликоль получают при окислении этилена раствором перманганата калия:



Его можно получить также при обработке дигалогенопроизводных углеводородов водным раствором щелочи:



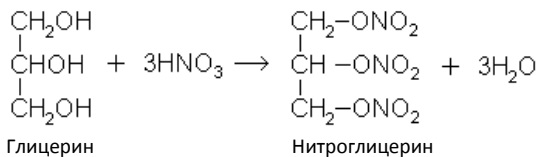
Водные и спиртовые растворы этиленгликоля применяются как не замерзающие при низких температурах растворы, заменяющие воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимних условиях – *антифризы*. В последнее время применяется для получения *лавсана* – ценного синтетического волокна.

Глицерин

Простейший представитель трехатомных предельных спиртов – *глицеринов*. Это бесцветная, вязкая, гигроскопичная жидкость, сладкая на вкус. Смешивается с водой в любых отношениях. Хорошо растворяет многие вещества.

По химическим свойствам близок к этиленгликолю.

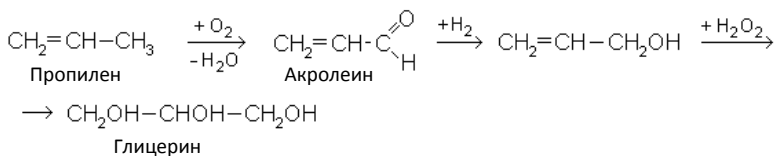
Большое значение имеет реакция взаимодействия глицерина с азотной кислотой с образованием *нитроглицерина*:



Нитроглицерин – исторически сложившееся название – неточно: у нитросоединений, нитрогруппа непосредственно присоединена к углеродному атому. Правильнее его было бы отнести к эфирам. Нитроглицерин – эфир глицерина и азотной кислоты – тринитрат глицерина.

Нитроглицерин – тяжелая маслянистая жидкость, взрывчатое вещество (взрывается от легкого сотрясения и нагревания).

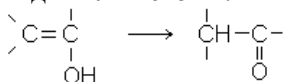
Получают глицерин из жиров, а также синтетическим путем – из газов крекинга нефти (пропилена), т. е. из непищевого сырья.



Глицерин применяется для производства нитроглицерина, приготовления антифризов, в косметике (смягчает кожу), в кожевенной промышленности. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина используется как лекарство при сердечных заболеваниях (расширяет кровеносные сосуды).

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

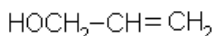
Ненасыщенные (непредельные) спирты могут быть этиленового, ацетиленового и других рядов. Ненасыщенные спирты с гидроксильной группой при углероде с двойной связью >C=C- в свободном состоянии не существуют, они в момент образования очень быстро изомеризуются в альдегиды или кетоны.



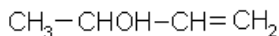
Простые и сложные эфиры таких непредельных спиртов, например винилового, известны и находят большое применение в технике – в производстве пластмасс, синтетических волокон, в пищевой промышленности и медицине.

По систематической номенклатуре ненасыщенные спирты называются как производные соответствующего непредельного углеводорода с добавкой окончания **ОЛ**, причем место присоединения гидроксильной группы показывается цифрой.

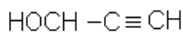
Названия важнейших непредельных спиртов (тривиальные, рациональные и по систематической номенклатуре):



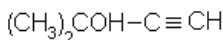
Аллиловый спирт, винилкарбинол
пропенол*



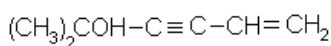
Метилвинилкарбинол; 3-бутен-2-ол



Пропаргиловый спирт;
ацетиленил-карбинол;
2-пропин-1-ол (пропинол)



Диметилацетиленилкарбинол;
2-метил-3-бутин-2-ол



Диметилвинилацетиленилкарбинол;
2-метил-5-гексан-3-ин-2-ол

*В данном случае можно не ставить цифр, так как другого изомера пропена нет.