

доцент , к.б.н. Егорова В.П.

ЛЕКЦИЯ 22

СПИРТЫ

РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

Лекция 22

Спирты

Классификация по числу OH-групп

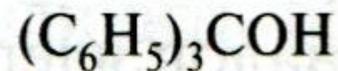
Одноатомные спирты



этанол

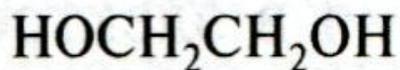


пропен-2-ол-1



трифенилметанол

Двух- и трехатомные спирты



этандиол-1,2
(этиленгликоль)



пропандиол-1,2
(пропиленгликоль)



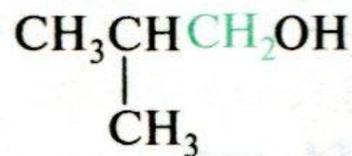
пропантриол-1,2,3
(глицерин)

Лекция 22

Спирты

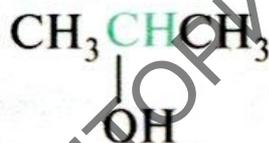
Классификация по структуре углеводородного радикала

Первичный спирт



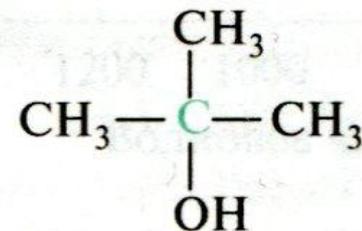
2-метилпропанол-1
(изобутиловый спирт)

Вторичный спирт



пропанол-2
(изопропиловый спирт)

Третичный спирт



2-метилпропанол-2
(*трет*-бутиловый спирт)

Лекция 22

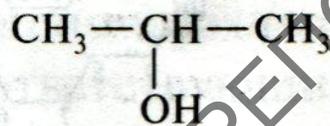
Спирты

Номенклатура спиртов

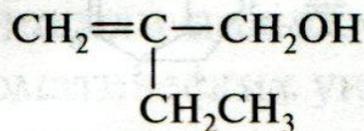
- В названиях *одноатомных спиртов* **гидроксильная группа**, если она является **старшей** в соединении, обозначается суффиксом **-ол**.
- В наименовании *многоатомных спиртов* используются суффиксы **-диол**, **-триол** и т.д.
- Положение гидроксильной группы определяется **локантами**, которые должны быть **наименьшими** (разрешается опускать локант «1», если это не приводит к неясности).
- **Гидроксильную группу**, если она не является старшей или находится в боковой цепи, обозначают перффиксом **гидроси-**:



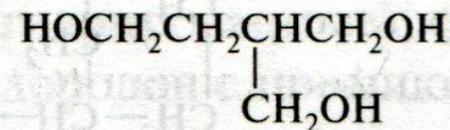
бутанол-1



пропанол-2



2-этилпропен-2-ол-1



2-(гидросиметил)бутандиол-1,4

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Одноатомные			
Метанол (метилловый спирт)	CH_3OH	-94	64,5
Этанол (этиловый спирт)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114	78
Пропанол-1 (пропиловый спирт)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127	97
Пропанол-2 (изопропиловый спирт)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-89	82
Бутанол-1 (бутиловый спирт)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-90	117
Бутанол-2 (<i>втор</i> -бутиловый спирт)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-115	99,5
2-Метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	108
2-Метилпропанол-2 (<i>трет</i> -бутиловый спирт)	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25	83
Пентанол-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-78	138

- Спирты, содержащие до **одиннадцати** атомов углерода, представляют собой **жидкости**, высшие гомологи (C12 и более) – **твердые** вещества.
- Относительная **плотность** спиртов **меньше единицы**, т.е. они легче воды.
- Растворимость и температура кипения низших спиртов, определяются, **полярной гидроксильной группой** и ее способностью обуславливать образование **водородных связей** молекулами спирта как между собой, так и молекулами полярных растворителей.
- За счет образования **межмолекулярных водородных связей** у спиртов температуры кипения и плавления **выше**, чем у соответствующих углеводородов и галогенпроизводных.
- С увеличением **длины** углеводородной цепи температура кипения **возрастает** примерно на **15-20°C** при переходе к следующему гомологу с **неразветвленной** углеродной цепью.

Лекция 22

Спирты

Физические свойства

- За счет межмолекулярных водородных связей спирты ассоциированы и гидратированы в водных растворах; низшие спирты (метанол, этанол, пропанола) хорошо растворимы в воде.



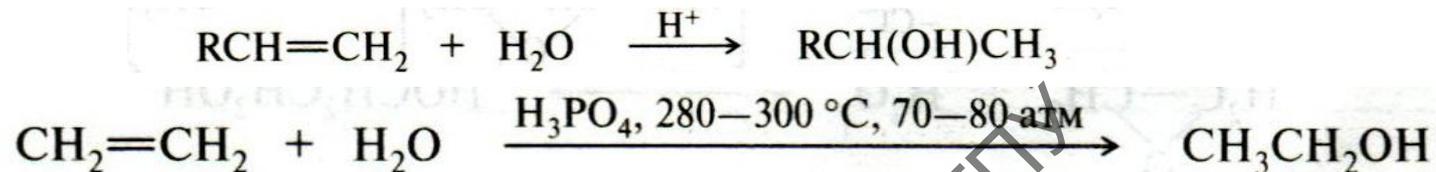
- Т. кип. этанола C_2H_5OH ($78,3^\circ C$) значительно выше, чем у имеющего одинаковую с ним молекулярную массу диметилового эфира CH_3OCH_3 ($-24^\circ C$), не ассоциированного за счет водородных связей.

Лекция 22

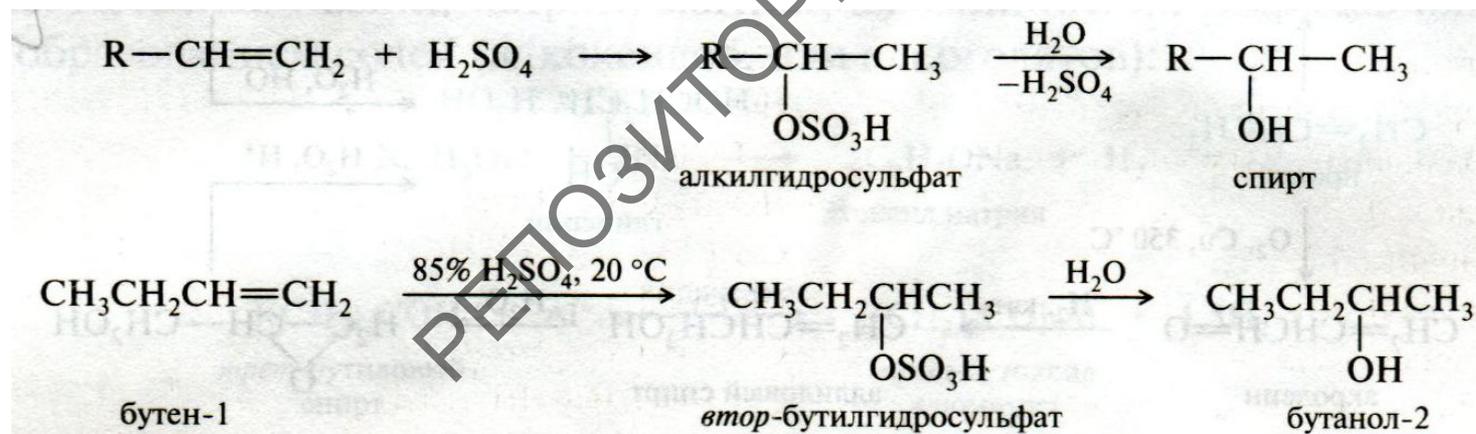
Спирты

Способы получения одноатомных спиртов

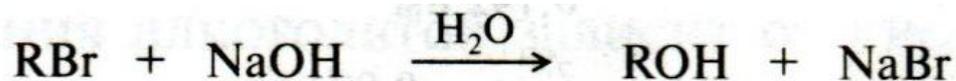
- Гидролиз алкенов



- Взаимодействие алкенов с серной кислотой



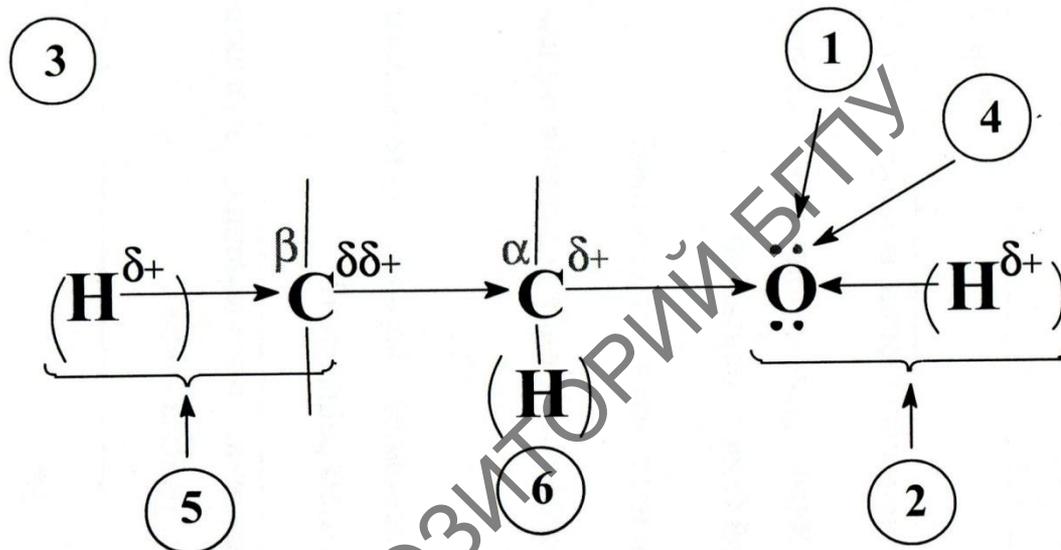
- Гидролиз галогенпроизводных



Лекция 22

Спирты

Основы реакционной способности спиртов

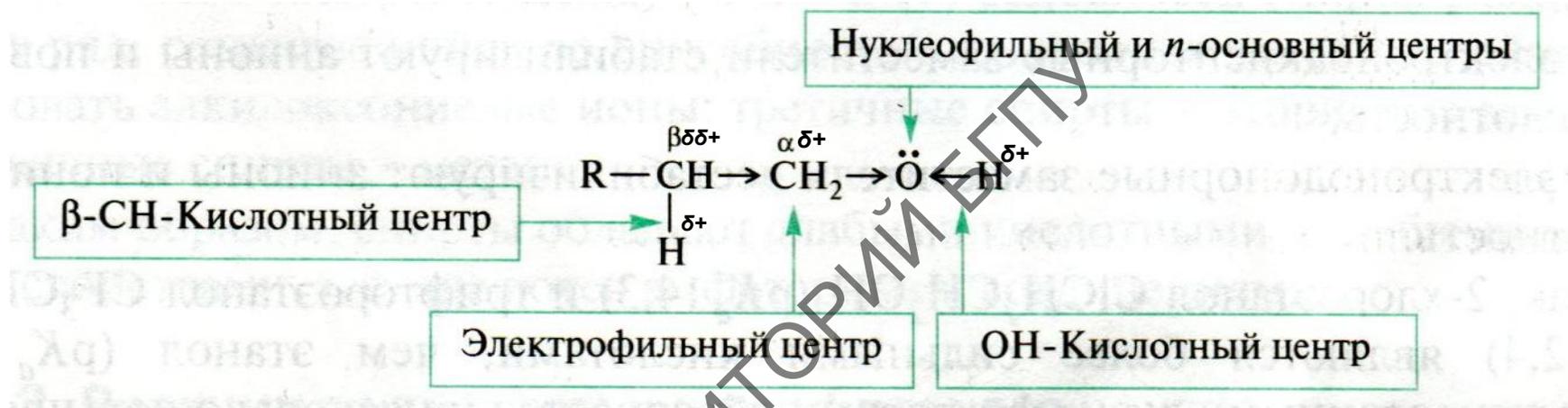


1. Основные свойства
2. Кислотные свойства.
3. Субстраты в S_N реакциях
4. Реагенты в S_N реакциях
5. Реакции элиминирования (E)
6. Атом H,

Лекция 22

Спирты

Химические свойства



- ОН-кислотный центр – кислотные свойства
- n -основной центр – основные свойства
- Нуклеофильный центр – реагент в S_N -реакциях
- Электрофильный центр – субстрат в S_M -реакциях
- β -СН-кислотный центр - реакции элиминирования

Лекция 22

Спирты

Химические свойства: кислотные свойства

- **Кислотные свойства** спиртов определяются способностью к **протонизации** атома водорода гидроксильной группы.

- **Протонизация** гидроксильной группы обусловлена:

- разницей в **электроотрицательностях** между атомами кислорода (3,5) и водорода (2,1);
- природой **радикала**.

- **В водном растворе** кислотность спиртов **уменьшается** в ряду метанол \square вода \square первичные \square вторичные \square третичные (стерический «запрет» \rightarrow уменьшение сольватации радикала \rightarrow уменьшение полярности связи \rightarrow уменьшение подвижности протона -OH кислотного центра:

	CH_3OH	\square	H_2O	\square	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	\square	$(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	\square	$(\text{CH}_3)_3\text{OH}$
$pK_a(\text{в воде})$	15,5		15,7		15,9		17,0		18,0

- Влияние **заместителей** на кислотность спиртов подчиняется общим правилам:

- **электроноакцепторные** заместители **стабилизируют** анионы и **повышают** кислотность;
- **электронодонорные** заместители **дестабилизируют** анионы и **понижают** кислотность.

Лекция 22

Спирты

Химические свойства: кислотные свойства

- Большинство *спиртов* являются более *слабыми кислотами*, чем *вода*. Причиной этого являются *стерические препятствия*, мешающие в разветвленных спиртах сольватации образующегося алкоксид-аниона. Сольватация стабилизирует *алкоксид-анион* и, следовательно, усиливает кислотные свойства.
- Образование межмолекулярной водородной связи между молекулами *спирта* и *воды* в жидкой фазе определяет различие в кислотности *первичных, вторичных и третичных* спиртов.



Механизм стабилизации алкоксид-аниона

Лекция 22

Спирты

Химические свойства: основные свойства

- Атом кислорода гидроксильной группы характеризуется высокой электроотрицательностью (3,5 по шкале Полинга)
- Атом **кислорода** является **основным** реакционным центром (проявляет основные св-ва – присоединяет протон).
- Одноатомные спирты - **слабые** *p*-основания Брёнстеда
- Спирты способны образовывать **соли оксония** только с **сильными протонными кислотами** и **солями сильных протонных кислот** (фторид бора, хлорид цинка и др.)
- Способность спиртов образовывать **оксониевые** соединения лежит в основе многих, рассматриваемых далее реакций замещения и элиминирования.
- При образовании **оксониевых** соединений происходит превращение «**плохой**» уходящей группы –OH в «**хорошие**» группы – H₂O и Zn(OH)Cl

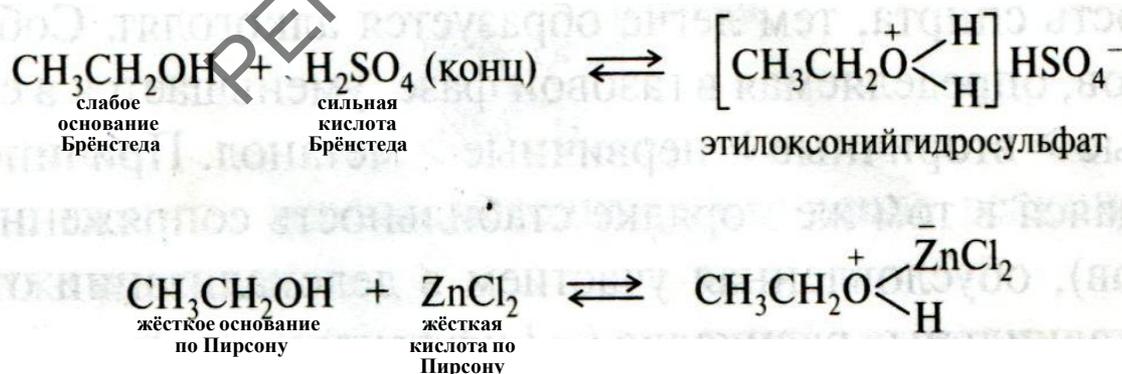


Схема реакции взаимодействия одноатомных спиртов с кислотами

Лекция 22

Спирты

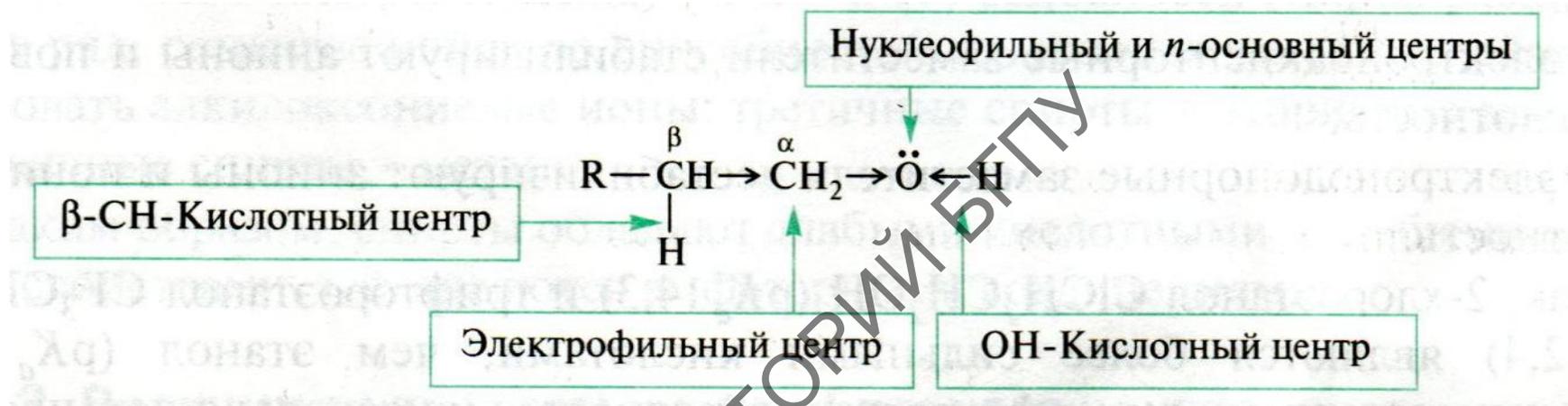
Химические свойства: основные свойства

- Сила оснований определяется степенью локализации электронной плотности на основном центре.
- Вследствие **низкой** поляризуемости и **высокой** электроотрицательности атома **кислорода** спирты являются относительно **слабыми основаниями**.
- По основности спирты располагаются в ряд, согласующийся со способностью алкильных заместителей стабилизировать алкилоксониевые ионы:
третичные спирты □ *вторичные спирты* □ *первичные спирты* □ метанол.
- Разветвление *алкильной группы* в молекуле *спирта* увеличивает его основность.
- Электронодонорные заместители усиливают основность спирта.

Лекция 22

Спирты

Реакции с участием нуклеофильного центра



- Будучи жесткими основаниями вследствие низкой поляризуемости и высокой электроотрицательности атома кислорода, спирты являются слабыми нуклеофилами.
- Спирты являются реагентами-нуклеофилами в реакциях нуклеофильного замещения
- К реакциям, протекающим с участием нуклеофильного центра, можно отнести реакции *o*-алкилирования и *o*-ацилирования спиртов.

Лекция 22

Спирты

Реакции с участием нуклеофильного центра: O-алкилирование

- Вступая в реакцию **O-алкилирования**, спирты образуют **простые эфиры**.
- В качестве **алкилирующих реagens** используют **галогенопроизводные, диалкилсульфаты, алкилсульфонаты**.
- **Нуклеофильность** спиртов можно значительно **увеличить**, превратив их в **алкоксиды щелочных металлов**.
- Так, при взаимодействии **алкоксида** с галогенпроизводными образуется **простой эфир (реакция Вильямсона)**:



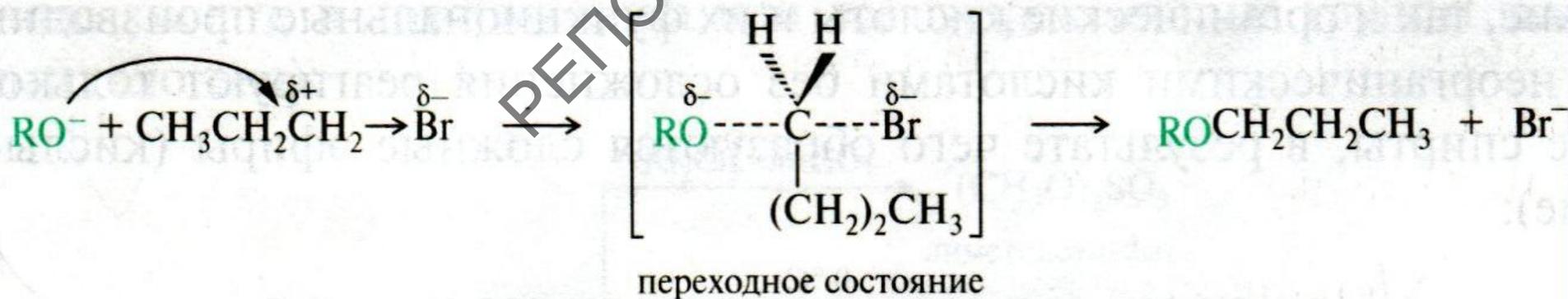
Схема реакции алкоксидов с галогенпроизводными по Вильямсону

Лекция 22

Спирты

Реакции с участием нуклеофильного центра: O-алкилирование

- В классическом варианте синтез Вильямсона включает:
 - стадию предварительного получения алкоголята путем «растворения» натрия в избытке первичного спирта;
 - стадию добавления первичного галогеналкана;
 - образовавшийся *простой эфир* выделяют фракционной перегонкой.
- Реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), т. е. как согласованный синхронный процесс замещения *алкоксид-ионом* хорошо уходящего *бромид-иона* посредством атаки с тыла:



Лекция 22

Спирты

Реакции с участием нуклеофильного центра: O-ацилирование

- Нуклеофильные свойства спиртов проявляются во взаимодействии с карбоновыми кислотами или их производными – ангидридами кислот:

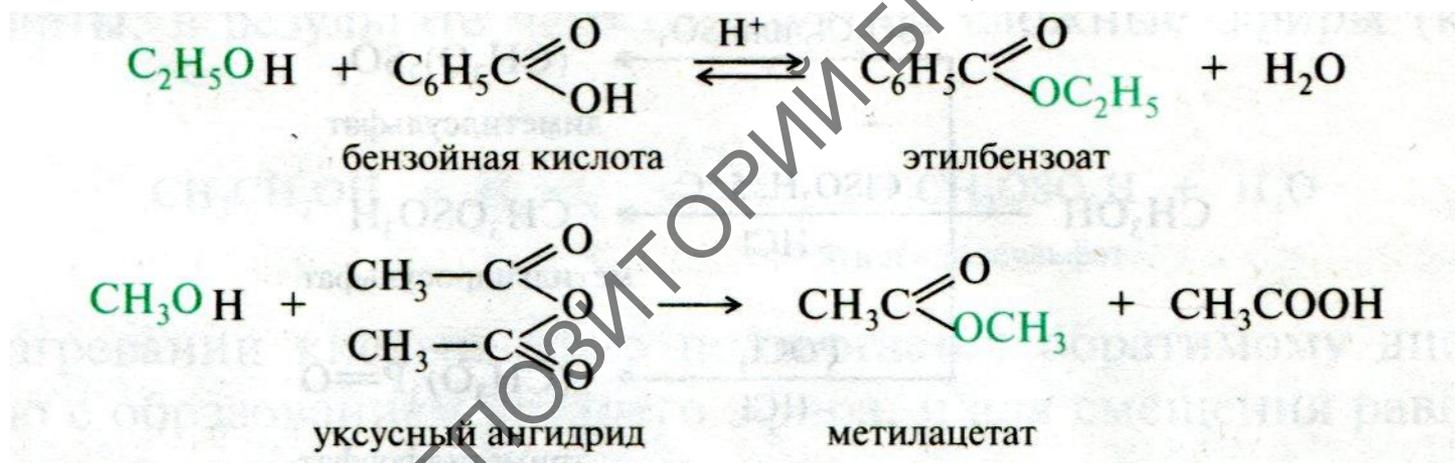
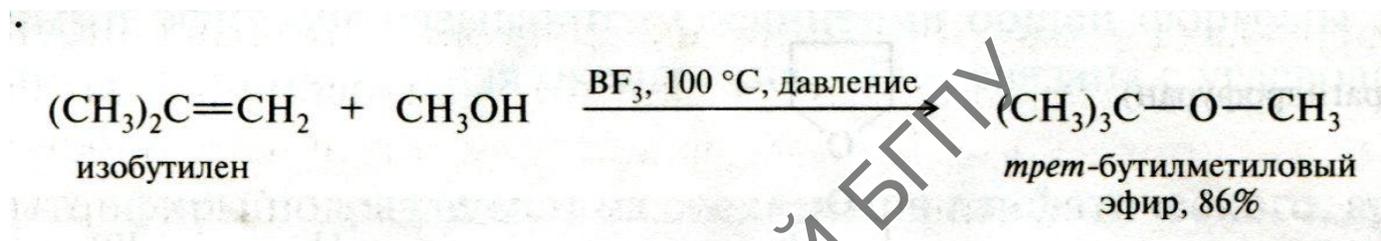


Схема реакции ацилирования спиртов карбоновыми кислотами и ангидридами

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции нуклеофильного присоединения



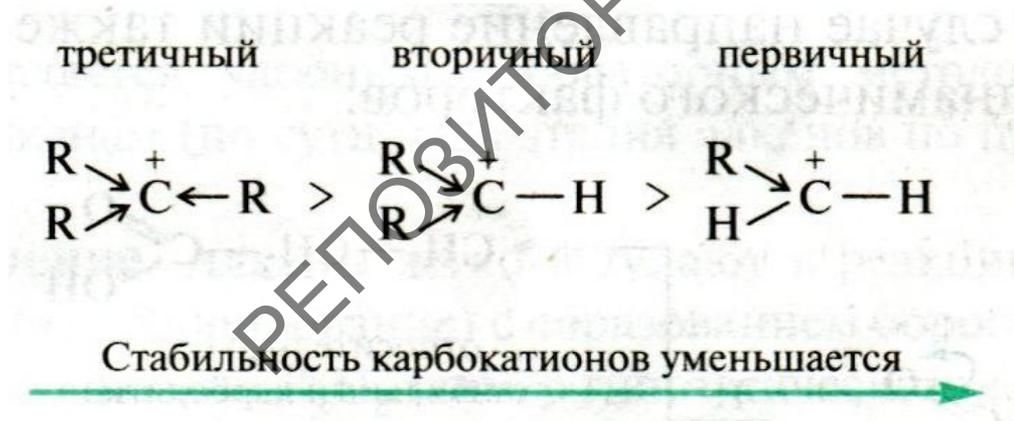
- Реакция протекает в присутствии катализаторов – сильных минеральных кислот, так как спирты являются слабыми нуклеофилами.
- Вследствие высокой диссоциации кислоты в водном растворе создается необходимая концентрация протонов, являющихся электрофильными реагентами.
- Присоединение протекает по правилу Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.
- Присоединение протекает по механизму электрофильного присоединения (A_E)

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции нуклеофильного присоединения

- При наличии электронодонорных *метильных* (алкильных) групп происходит поляризация электронной плотности π -связи, приводящей к возникновению частичных зарядов.
- Алкильные группы, обладающие положительным индукционным эффектом ($+I$ -эффектом), понижают положительный заряд, поэтому третичные карбокатионы стабильнее вторичных, вторичные – стабильнее первичных:



Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции нуклеофильного присоединения

Присоединение спирта по двойной связи осуществляется по гетеролитическому нуклеофильному механизму через ряд стадий:

(А) На первой стадии атака *алкена* протоном приводит к разрыву π -связи и образованию σ -комплекса, а именно *карбокатиона*.

- При разрыве π -связи образуется *ковалентная связь* между *протоном* и одним из атомов *углерода* двойной связи.
- У другого атома *углерода* двойной связи остается вакантная орбиталь, и атом приобретает положительный заряд:



- (Б) На второй стадии *карбокатион* взаимодействует с *нуклеофилом*. В данном случае *нуклеофильным реагентом* является молекула *спирта*.
- (В) На третьей, быстрой стадии, происходит отщепление протона от *алкилоксониевого иона* вследствие кислотно-основного взаимодействия, что приводит к получению *простого эфира*.

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции нуклеофильного присоединения

- Присоединение *спиртов* к тройной связи (*ацетиленовым* соединениям) происходит в присутствии катализаторов - *солей ртути (II)* и *меди (I)* по механизму нуклеофильного присоединения с образованием *винильных производных*.
- На этом основании эта реакция носит название реакции *винилирования*.

РЕПОЗИТОРИЙ БГУПУ

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции нуклеофильного присоединения

Спирты обратимо присоединяются к *альдегидам* с образованием *полуацеталей*:

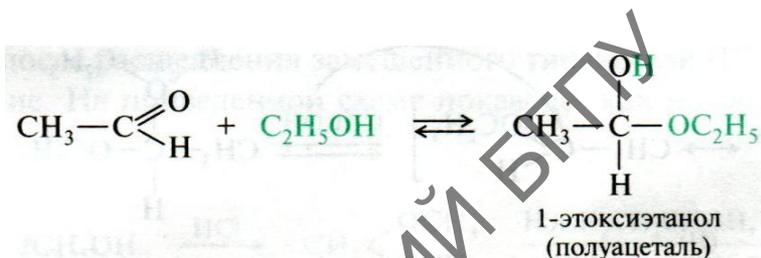


Схема реакции взаимодействия спиртов с альдегидами с образованием полуацеталей

Полуацетали при взаимодействии со второй молекулой *спирта* превращаются в *ацетали*:

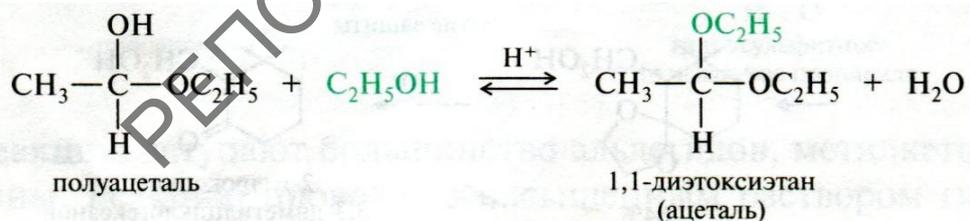
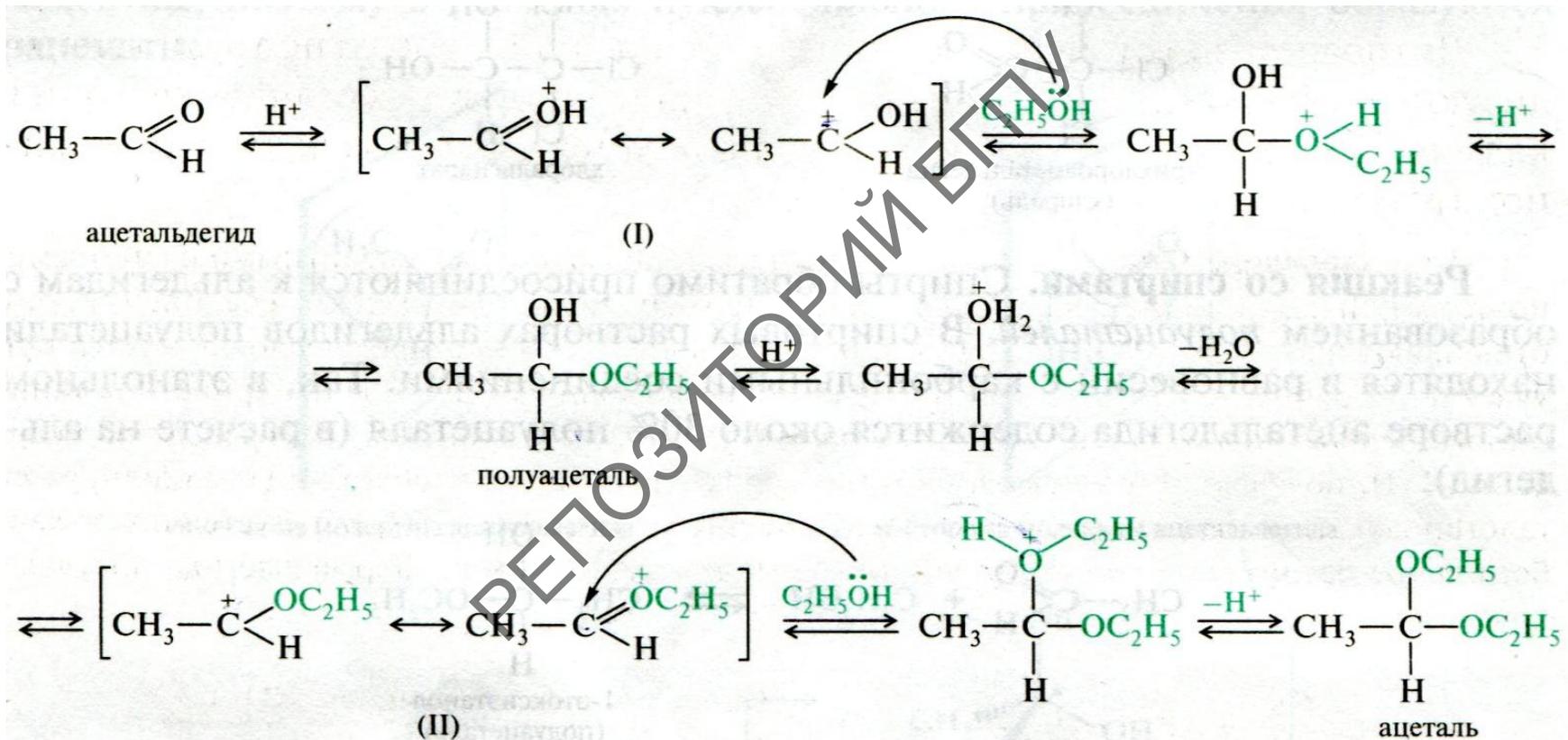


Схема реакции взаимодействия спиртов с полуацеталими с образованием ацеталей

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции нуклеофильного присоединения



Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции внутренней дегидратации (E1)

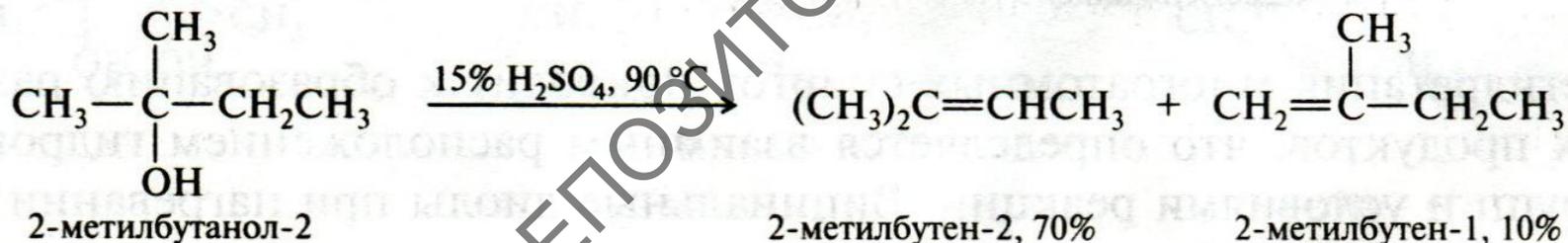
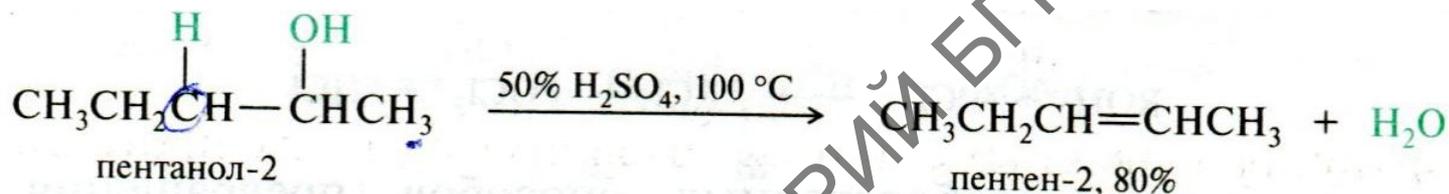
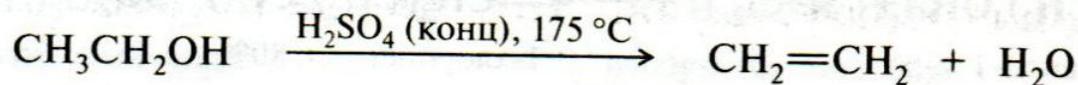


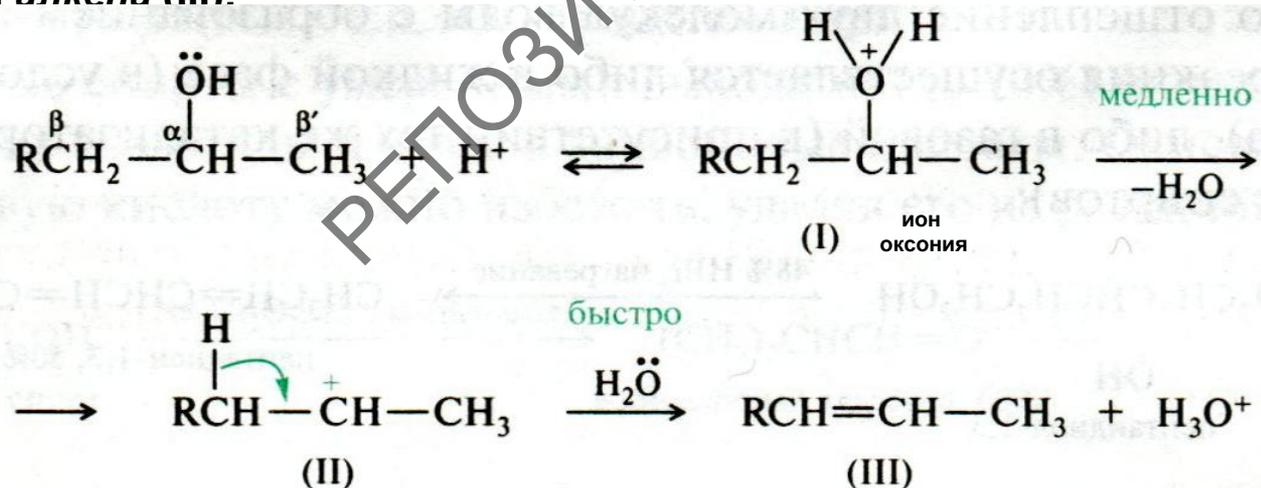
Схема реакций внутренней дегидратации первичных, вторичных и третичных спиртов

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции внутренней дегидратации (E_1)

- Дегидратация *вторичных* и *третичных* спиртов протекает в жидкой фазе в условиях кислотного катализа по механизму бимолекулярного элиминирования E_1 .
- Функция *кислотного катализатора* состоит в превращении *ОН-группы* в хорошую уходящую группу путем протонирования спирта в ион оксония (I).
- Лимитирующей стадией этого процесса является расщепление иона оксония на молекулу *воды* и *карбокатион* (II), стабильность которого определяет условия дегидратации спирта.
- Элиминирование завершается быстрым отщеплением β -протона от карбокатиона (II) под действием любого слабого основания (молекулы *воды*, *спирта*, аниона *кислоты*) с образованием *алкена* (III):

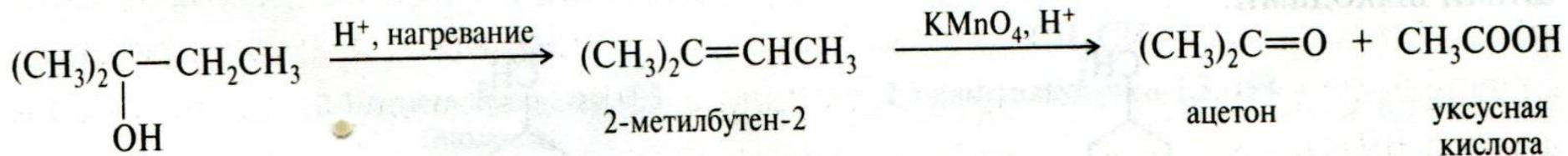
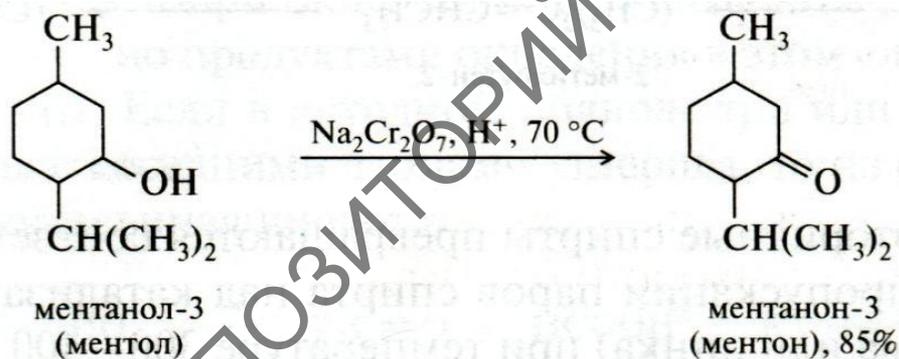
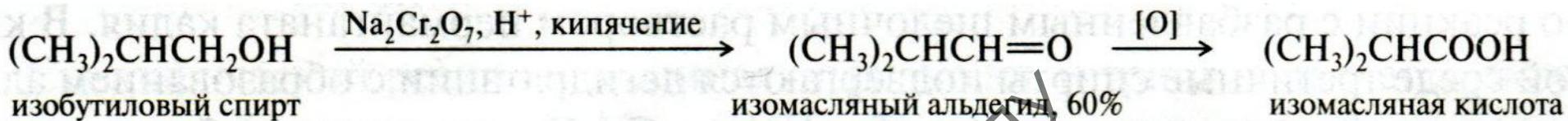


Механизм реакции дегидратации вторичных спиртов

Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции окисления



Лекция 22

Одноатомные спирты

Реакции дегидрирования

- При пропускании паров *спирта* при 200-300 С над мелко раздробленным *металлом*: Cu, Ag, Pt, Pd - происходит выделение свободного водорода - дегид-рирование, *первичные спирты* окисляются в *альдегиды*, а *вторичные* - в *кетоны*.
- Третичные спирты дегидрированию *не подвергаются* ввиду отсутствия в их молекулах атома водорода при атоме углерода, связанном с *гидроксильной группой*.

