#### Введение

Спирты представляют собой соединения общей формулы ROH, в которых гидроксильная группа присоединена к насыщенному атому углерода. По номенклатуре ИЮПАК насыщенные спирты называют алканолами, нумерация в которых определяется гидроксильной группой. Гидроксильная группа при наличии двойной и тройной связей является старшей.



этанол 1-пропанол 2-пропанол 2-пропен-1-ол 2-пропин-1-ол

этиловый пропиловый изопропиловый аллиловый пропаргиловый

спирты



1-бутанол  2-бутанол  2-метил-1-пропанол 2-метил-2-пропанол

н-бутиловый втор-бутиловый изобутиловый трет-бутиловый спирты

При нумерации атомов главной цепи спиртов гидроксильная группа имеет преимущество перед алкильными группами, атомами галогенов и кратной связью.



транс-3-(2’-гидроксиэтил)-1-циклопентанол

Часто спирты называют по углеводородной группе (этиловый спирт). В этой номенклатуре положение заместителя в алкильной группе спирта обозначается буквами греческого алфавита:



γ-бромпропиловый спирт β-метоксиэтиловый спирт

В зависимости от того, является ли атом углерода, к которому присоединена гидроксильная группа, первичным 1о, вторичным 2о или третичным 3о спирты бывают 1о (RCH2OH), 2о (R2CHOH) или 3о (R3COH). Например, из четырех возможных бутиловых спиртов два – бутиловый и изобутиловый являются первичными 1о, втор-бутиловый - вторичным 2о итрет-бутиловый – третичным 3о.

Число гидроксильных групп в молекуле определяет так называемую атомность спирта. По числу гидроксильных групп в молекуле спирты подразделяются на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т.д. Например, этанол является одноатомным спиртом, этиленгликоль \_ двухатомным, а глицерин \_ трехатомным.



этиленгликоль глицерин

Гидроксильные группы могут находиться лишь у разных атомов углерода (правило Эрленмеера). Если две гидроксильные группы оказываются у одного атома углерода, то они немедленно отщепляют воду:



**Полиолы**

**Получение полиолов**

В промышленности этиленгликоль получают исключительно гидратацией окиси этилена. Другие 1,2-диолы (гликоли) могут быть получены окислением алкенов перманганатом калия или тетрокисдом осмия:

(81)



циклопентен цис-1,2-иклопентандиол

(82)



пропен 1,2-пропандиол (пропиленгликоль)

Приводимый ниже механизм этих реакций предполагает образование циклических интермедиатов.

(М 18)



(М 19)



Обе гидроксильные группы присоединяются к двойной связи с одной стороны (цис-присоединение). Обе эти реакции представляют собой син гидроксилирование.

Глицерин получают из аллилхлорида по разным схемам, например:



аллилхлорид аллиловый спирт 2-Хлор-1,3-пропандиол 1-Хлор-1,3-пропандиол (83)



глицерин

Пинакон (2,3-диметил-2,3-бутандиол) получают восстановлением ацетона амальгаммой магния в бензоле:

(84)



пинакон

**Свойства полиолов**

Многие из химических свойств полиолов походят на таковые спиртов. Поэтому мы будем рассматривать только специфические превращения, которые обусловлены наличием двух или нескольких гидроксильных групп в молекуле.

**Дегидратация полиолов**

Дегидратация этиленгликоля зависит от условий ее проведения. Так, в присутствии небольших количеств серной кислоты при нагревании происходит межмолекулярная реакция и образуется диоксан:

(85)



1,4-диоксан

При нагревании с хлоридом цинка дегидратация происходит внутримолекулярно и приводит к образованию ацетальдегида:

(86)



этиленгликоль виниловый спирт ацетальдегид

Отщепление воды от диолов и полиолов в первую очередь будет проходить внутримолекулярно. Так, при дегидратации глицерина (нагревание с гидросульфатом калия) образуется акролеин:

(87)



акролеин

Дегидратация 1,3-пропандиода приводит к образованию аллилового спирта

(88)



1,3-пропандиол аллиловый спирт

Дегидратация пинакона в присутствии кислоты сопровождается пинаколиновой перегруппировкой,

(89)



пинакон пинаколин

протекающей по следующему механизму:

(М 20)



Пинаколиновая перегруппировка относится к перегруппировкам Вагнера-Мейервейна. Такая перегруппировка происходит и с другими диолами. В случае несимметричных диолов перегруппировка происходит через образование наиболее стабильных карбокатионов.

(90)



Упр.28. Предскажите продукты следующих реакций:

(а) (б)



Упр.29. Опишите механизм реакции



**Окисление полиолов**

Окисление этиленгликоля протекает различно, в зависимости от окислителя и условий реакции. Так, при действии пероксидом водорода в присутствии солей двухвалентного железа (реагент Фентона) образуется гликолевый альдегид:

(91)



гликолевый альдегид

Окислением разбавленной азотной кислотой может быть получен диальдегид - глиоксаль:

(92)



глиоксаль

При окислении концентрированной азотной кислотой можно получить глиоксиловую кислоту:

(93)



глиоксиловая кислота

Как и этиленгликоль, глицерин при окислении может давать большое число различных продуктов. При взаимодействии глицерина с бромной водой или реагентом Фентона получается смесь глицеринового альдегида (2,3-дигидроксипропаналя) и 1,3-дигидроксиацетона (1,3-дигидрокси-2-пропанона)

(94)



глицериновый 1,3-дигидрокси-

альдегид ацетон

Углеродный скелет в рассмотренных случаях сохраняется. А между тем имеется специфическая для любых 1,2-диолов реакция окисления, приводящая к разрушению углеродного скелета. В качестве окислителей при этом применяют метаиодную кислоту или тетраацетат свинца. Метаиодная кислота растворима в воде; ее обычно генерируют, добавляя метаперйодат калия (или натрия) к подкисленному водному раствору диола.

Тетраацетат свинца окисляет диолы точно так же. Доказано, что атомы кислорода в полученных карбонильных соединениях не содержались в тетраацетате свинца. Приведем один из возможных механизмов:



(м 21)



Периодатное окисление глицерина приводит к образованию формальдегида и муравьиной кислоты:

(95)



Упр.30. Как протекает пинаколиновая перегруппировка 2-метил-1,2- пропандиола и 2,3-дифенил-2,3-бутандиола? Ответ обоснуйте.

Упр.31. Напишите реакции получения (а) бензилбромида, (б) циклогексилхлорида и (в) бутилбромида из соответствующих спиртов и галогенангидридов минеральных кислот.

Упр.32. Исходя из циклопентена и циклогексена предложите схемы получения (а) цис- и (б) транс-1,2-циклопентандиолов и (в) цис- и (г) транс-1,2-циклогександиолов.

Упр.33. Напишите реакции, позволяющие осуществить следующие превращения:

(а) циклогексанол → хлорциклогексан,

(б) циклогексен → хлорциклогексан,

(в) 1-метилциклогексен → 1-бром-1-метилциклогексан,

(г) 1-метилциклогексен → транс-2-метилциклогексанол,

(д) 1-бром-1-метилциклогексан → циклогексилметанол.

Упр.34. Какие продукты образуются при действии на этанол следующих реагентов:

(а) металлический натрий,

(б) металлический натрий, затем 1-бромбутан,

(в) метансульфонилхлорид,

(г) п-толуолсульфонилхлорид,

(д) продукт реакции (в), затем метоксид натрия,

(е) продукт реакции (г), затем KI,

(ж) трихлорид фосфора,

(з) серная кислота при 140оС,

(и) бромоводородная кислота при кипении.

Упр.35. Завершите реакции:



(а)



(б)

Упр.36. Опишите механизм реакций:

(а)



(б)



(в)



(г)



(д)



(е)



(ж)

