

Лекція 11-12. Гідроксисполуки: спирти, феноли

Мета: ознайомитися з основними класами гідроксилвмісних сполук, будовою спиртів і фенолів, їх ізомерією та номенклатурою, основними джерелами і методами синтезу аренів; засвоїти їх фізичні та хімічні властивості; набутти уявлення про особливості застосування.

План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія спиртів.
2. Методи добування спиртів.
3. Фізичні властивості спиртів.
4. Хімічні властивості спиртів.
5. Багатоатомні спирти.
6. Будова фенолів. Класифікація.
7. Методи добування фенолів.
8. Фізичні властивості.
9. Хімічні властивості.

Основні терміни та поняття: гідроксигрупа, спирти, феноли, кислотність, основність, багатоатомні спирти, етери, естери, багатоатомні феноли, ароматичні спирти, пікрати.

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія спиртів.

Спиртами називають похідні вуглеводів, які мають у своїй молекулі одну або декілька гідроксильних груп OH.

За кількістю гідроксильних груп OH їх поділяють на:

а) одноатомні: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

б) двохатомні: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

в) трьохатомні: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

г) багатоатомні.

Загальна формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-OH}$.

Також виокремлюють насичені, ненасичені й ароматичні спирти. Найбільше значення мають насичені спирти.

Залежно від радикалу, з яким зв'язана гідроксильна група, вони поділяються на:

1) первинні: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

2) вторинні: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

3) третинні: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

За раціональною номенклатурою спирти розглядають як заміщені найпростішого зі спиртів – метилового (CH_3OH), який називають карбінолом (метилкарбінолом). За історичною номенклатурою назва одноатомного

спирту походить від назви радикала, з яким сполучена гідроксильна група (метиловий спирт, етиловий (C₂H₅OH) спирт).

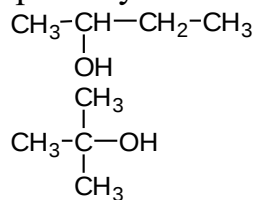
За систематичною номенклатурою (IUPAC) назву спирту утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї суфікс **-ол**. Положення гідроксильної групи позначають номером атома Карбону, біля якого вона розміщена. Карбоновий ланцюг нумерують так, щоб атом Карбону з гідроксильною групою мав найменше числове значення. Наприклад, бутан-2-ол: H₃C-CH(OH)-CH₂-CH₃.

ОН-група має перевагу перед алкільним радикалом, алкенільним і галогеном. Кисневмісні сполуки за старшинством найголовніші. Ароматика у більшості випадків поступається.

Деякі спирти мають ще емпіричні назви, пов'язані з історією відкриття або добування цього спирту. Наприклад, метиловий спирт часто добувають сухою перегонкою деревини; етиловий спирт називають винним, оскільки його вперше виявили у виноградному вині та довгий час добували його перегонкою.

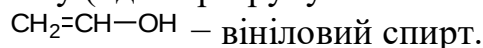
Ізомерія зумовлена:

- 1) розгалуженням карбонового ланцюга (карбонового скелета);



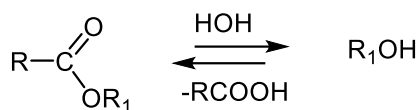
- 2) положенням гідроксильної групи: CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH.

Ненасичений вініловий спирт утворюється за реакцією Кучерова з ацетилену (йде перегрупування Ельтекова).

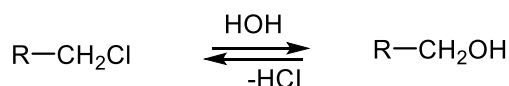


2. Методи добування спиртів:

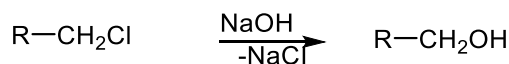
- 1) із природних об'єктів; гідроліз естерів:



- 2) гідроліз галогеноалканів (заміщення атома галогену на гідроксильну групу):

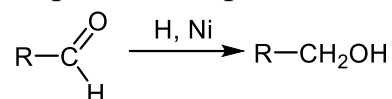


- 3) взаємодія галогеноалканів з основами:

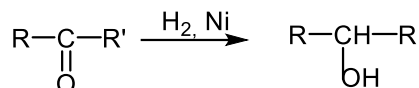


- 4) відновлення оксосполук (альдегідів, кетонів):

із альдегідів отримують первинні спирти;

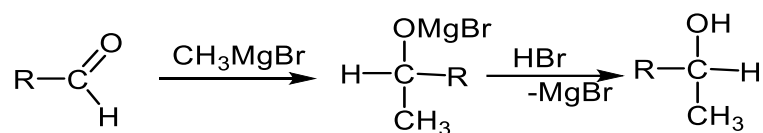


із кетонів – вторинні спирти:

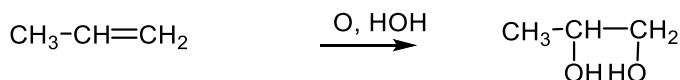


5) гідратація етиленових вуглеводнів;

6) взаємодія альдегідів, кетонів, складних ефірів із металоорганічними речовинами, передусім із магнійорганічними (реактивами Гріньяра):



1) окиснення насичених вуглеводнів:



2) бродіння рослинної сировини (промисловий метод добування етилового спирту). Значна кількість етанолу добувається із сировини, яка не належить до споживчих продуктів – деревина. Проводячи гідроліз, отримують глюкозу; бродінням глюкози – етанол, який використовують як технічний.



3. Фізичні властивості.

Порівнюючи фізичні властивості одноатомних спиртів і вуглеводнів, можна знайти суттєві відмінності. Так, спирти мають більш високу t^0 пл., t^0 кип.; значно краще розчиняються у воді. Наприклад, перший член гомологічного ряду спиртів CH_3OH – рідина, t^0 кип. = 65°C , а відповідний йому насичений вуглеводень метан (CH_4) – газ; t^0 кип. = -165°C . Різниця у фізичних властивостях пов'язана з високою полярністю гідроксильної групи, це зумовлює асоціацію молекули спирту з утворенням водневих зв'язків.

Температура кипіння спиртів підвищується у міру збільшення їх молекулярної маси. Енергія водневих зв'язків набагато менша, ніж енергія звичайного ковалентного зв'язку групи OH , і дорівнює 20,924-41,868 кДж/моль, тоді як енергія звичайного зв'язку $\text{O}-\text{H}$ становить 456,36 кДж/моль. Під час кипіння всі водневі зв'язки руйнуються.

Молекули спиртів полярні та мають дипольні моменти. Наприклад, дипольний момент метилового спирту становить 1,69 D, $\angle \text{COH} = 110^\circ 25'$.

Високі температури кипіння обумовлені необхідністю розірвання водневого зв'язку.

Спирти легші за воду. Їх густина менша від одиниці. Метанол, етанол, пропанол змішуються із водою в усіх співвідношеннях. Це їх різко відрізняє від нерозчинних у воді відповідних вуглеводнів. У міру збільшення розміру карбонового скелета знижується розчинність у воді; збільшується розчинність у вуглеводнях.

Насичені одноатомні спирти від C_1 до C_{10} за звичайних умов рідини.

Вищі спирти, починаючи з C_{11} – тверді речовини. Вищі спирти запаху не мають; запах нижчих спиртів алкогольний, починаючи з C_4 – неприємний.

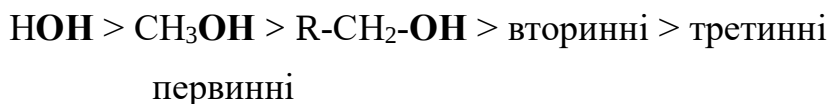
ІЧ-спектри: смуга поглинання: $3700-3600\text{ см}^{-1}$ (ОН не асоційована). При асоціації ОН зсув частоти поглинання відбувається приблизно на 3350 см^{-1} .

ПМР-спектри: хімічний зсув для ОН-протонів становить 4-5 млн $^{-1}$.

4. Хімічні властивості.

Спирти – нейтральні речовини, **не мають яскраво виражених** кислотних чи основних властивостей (можуть проявляти кислотні й основні властивості). Вони не проводять електричний струм з огляду на свою будову. Оскільки атом кисню гідроксильної групи більш електронегативний, ніж атоми Карбону та Гідрогену, то електронна густина зміщується від цих атомів до Оксигену. Зв'язки О-Н і С-О поляризуються.

У зв'язку з високою поляризацією атом Гідрогену стає рухливим, він може відірватися і стати протоном H^+ і виявляти, таким чином, кислотні властивості. Але порівняно з водою вони мають слабші кислотні властивості.

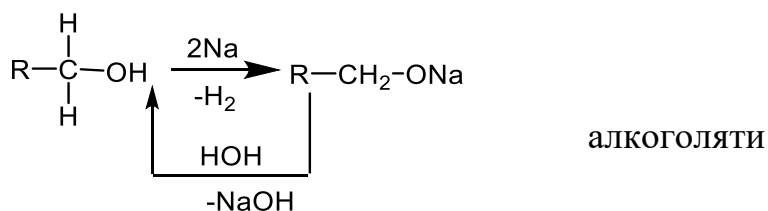


Тобто, третинні спирти проявляють найменші кислотні властивості.

Для спиртів характерні три типи реакцій:

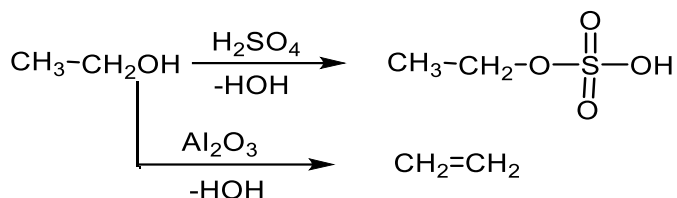
- 1) реакції, які обумовлені рухливістю атома гідрогену;
- 2) реакції, обумовлені гідроксильною групою;
- 3) реакції окиснення;

1. а) з активними металами (лужними та лужноземельними), які витісняють атом Гідрогену й утворюють алкоголяти (тверді речовини, що легко розкладаються водою);

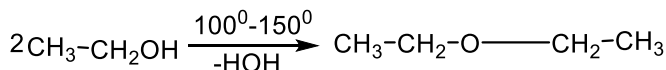


б) із магнійорганічними сполуками утворюються насичені вуглеводні та галогеноалкоголяти магнію;

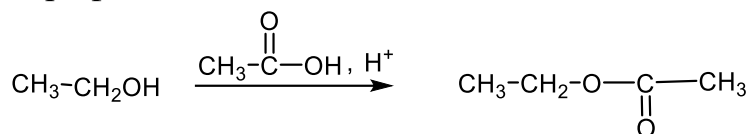
в) взаємодія з кислотами;



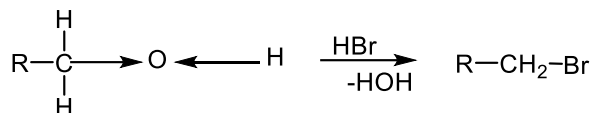
г) міжмолекулярна взаємодія; продукти реакції залежать від температури, якщо $t^0 = 100\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ – ефіри; $t^0 = 160\text{ }^\circ\text{C}$ – ненасичена сполука;



д) реакція естерифікації:



2. а) реакція з галогеноводнями:



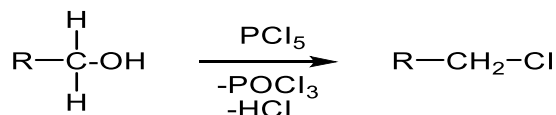
Протікає за механізмом $\text{S}_\text{N}(\text{I})$ або $\text{S}_\text{N}(\text{II})$.

Первинні спирти – за $\text{S}_\text{N}(2)$;

Третинні спирти – за $\text{S}_\text{N}(1)$;

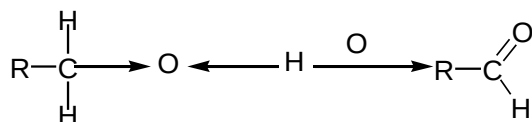
Вторинні спирти – за змішаним механізмом.

б) взаємодія з галогенідами сполуками фосфору:

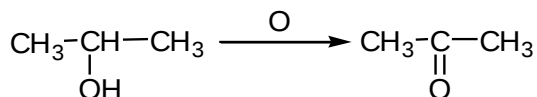


3. а) **окиснення спиртів.** Досить сильні окиснювальні агенти: хромова суміш, KMnO_4 , кисень повітря ($t^0 = 300\text{ }^\circ\text{C}$, присутність мілко подрібненої міді) окиснюють спирти вже при кімнатній температурі. Залежно від того, який це спирт – первинний, вторинний чи третинний – при окисненні утворюються різні продукти.

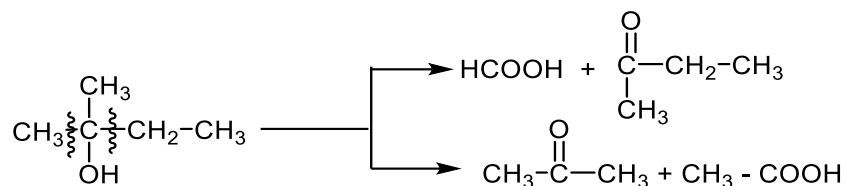
Первинні спирти при окисненні дають альдегіди з такою ж кількістю карбонових атомів, як і в молекулі вихідного спирту:



Вторинні спирти при окисненні перетворюються на кетони:



Третинні спирти окиснюються досить важко з одночасним розривом карбонового ланцюга їх молекул і утворенням суміші карбонових кислот і кетонів:



За продуктами деструкції можна визначити положення гідроксильної групи та радикала.

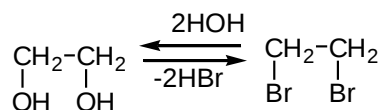
5. Багатоатомні спирти.

Спирти, молекули яких містять 2 гідроксильні групи, називаються **двохатомними (гліколями)**. **Трьохатомні спирти** містять відповідно 3 гідроксильні групи (гліцерини).

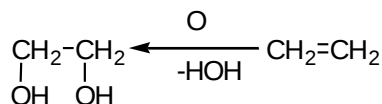
Якщо три гідроксильні групи знаходяться біля одного карбонового атома, то такі спирти нестійкі, легко розкладаються, відщеплюючи воду за рахунок гідроксильних груп, і перетворюються на карбонові кислоти.

Методи добування:

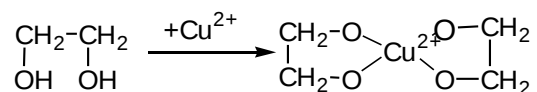
а) гідроліз дигалогенопохідних:



б) реакція Вагнера (окиснення етилену):



Взаємодія гліколей із важкими металами, утворюються комплексні хелатні сполуки:



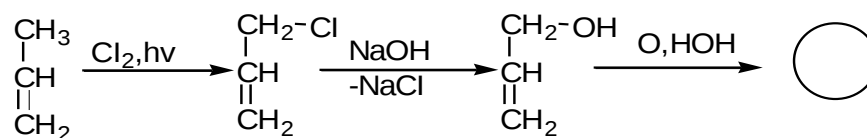
Якісна реакція: інтенсивне синє забарвлення.

Застосування: етиленгліколь використовують для утворення антифризів, двигунів внутрішнього згорання.

Гліцерин: перший і найважливіший представник трьохатомних спиртів ($t^0_{\text{кип.}} = 290^\circ\text{C}$), який відкрив К. Шеєле у 1779 р. За систематичною номенклатурою назву трьохатомних спиртів утворюють із назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи суфікс **-тріол**, вказуючи номери атомів Карбону, біля яких знаходяться гідроксильні групи. Так, гліцерин за цією номенклатурою має назву пропан-1,2,3-тріол.

Методи добування:

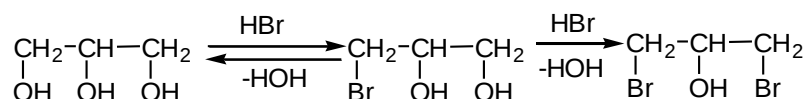
а) синтез пропілену (включає декілька стадій):



б) гідроліз жирів, також синтетичним шляхом із пропилену.

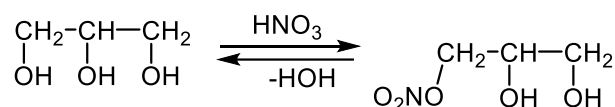
Хімічні властивості:

а) реакція з гідрогалогенідами. На I стадії: заміщується один гідроксил.

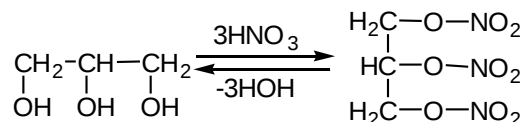


Характерне утворення естерів. Залежно від кількості введеної в реакцію кислоти утворюються повні або неповні складні ефіри. Наприклад, при достатній кількості HNO_3 утворюється повний естер азотної кислоти – тринітрат гліцерину.

б) реакція нітрування:

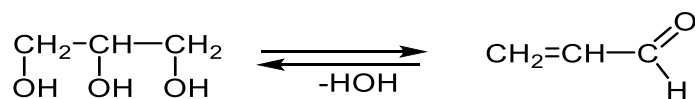


Тринітрат гліцерину – вибухова речовина і використовується для виготовлення динаміту.

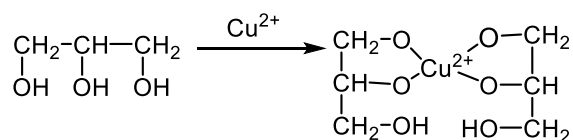


Велике практичне значення мають гліцеріно-фталеві смоли, які застосовуються для виготовлення лаків.

в) при дегідратації гліцерину утворюється акролеїн:



У зв'язку з тим, що гліцерин – багатоатомний спирт:



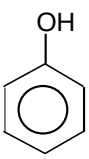
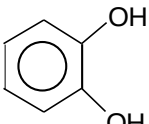
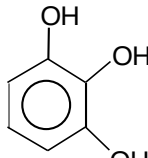
Якісна реакція: інтенсивне синє забарвлення.

6. Будова фенолів. Класифікація.

Фенолами називаються органічні сполуки, які містять гідроксильну групу, безпосередньо сполучену з карбоновим атомом бензольного ядра. Найпростішим із них є гідроксибензол – фенол. Якщо гідроксильна група

ароматичного вуглеводню сполучена з карбоновим атомом бічного ланцюга, то такі гідроксисполуки називають **ароматичними спиртами** (наприклад, бензиловий спирт).

Феноли залежно від кількості гідроксильних груп в їх молекулах поділяють на:

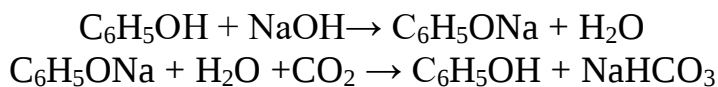
1. **одноатомні:**  фенол
2. **двохатомні:**  пірокатехін
3. **трьохатомні:**  пірогалол

Атомність фенолу вказує на кількість гідроксильних груп в його молекулі.

Першим представником гомологічного ряду цих речовин є фенол. Від толуолу можна утворити **орто-**, **мета-** і **пара-**гідрокситолуоли, які називаються **крезолами**.

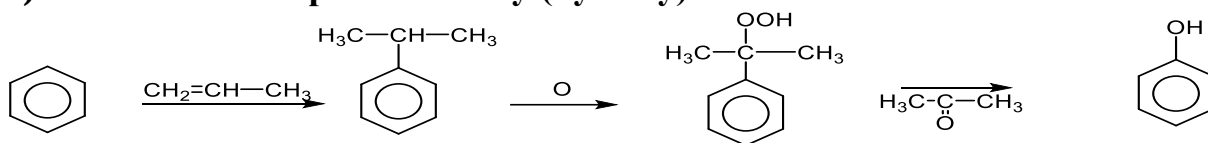
7. Методи добування фенолів.

1) Фенол вперше виділив Ф. Рунге у 1834 р. із **кам'яновугільної смоли** і назвав його карболовою кислотою, оскільки ця речовина взаємодіє з лугом. Для виділення фенолів із кам'яновугільної смоли її обробляють лугом. Феноли при цьому реагують із лугом і утворюють добре розчинні у воді феноляти, які легко виділити від нерозчинної у воді кам'яновугільної смоли.

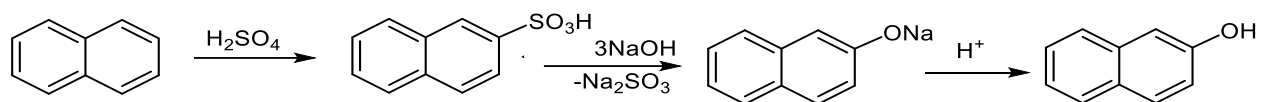


Добутий водний розчин феноляту обробляють вуглекислим газом або розведеною мінеральною кислотою, що розкладають феноляти з утворенням фенолів.

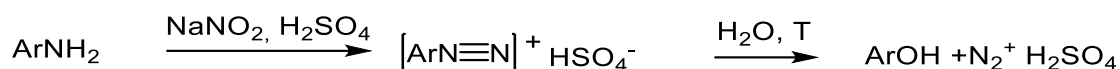
2) окиснення ізопропілбензолу (кумолу):



3) лужний плав сульфокислот:



4) гідроліз солей арилдiazонію:



8. Фізичні властивості: білі кристалічні речовини з характерним запахом, добре розчинні в більшості органічних розчинників, але обмежено розчинні у воді. З водою утворює кристалогідрати, а з парою води легко переганяється.

Фенол – отруйна речовина, при потраплянні на шкіру утворює опіки. Має дезінфікуючі й антисептичні властивості.

Феноли мають високі t^0 кип., що пов'язано із значною асоціацією їх молекул за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

9. Хімічні властивості. Хімічні властивості фенолів визначаються гідроксильною групою і з'єднанням із нею бензольним ядром.

Кислотні властивості фенолів виражені значно сильніше, ніж у спиртів. Фенол є досить слабкою кислотою, він поступається вугільній, синильній та карбоновій кислотам. При введенні електронно-акцепторних груп в ядро фенолу сильно збільшується його кислотність. Нітрогрупи дають кислотність приблизно, як у карбонових кислот. Уведення трьох нітрогруп наближає кислотність до мінеральних кислот.

При порівнянні кислотності фенолів зі спиртами спостерігають збільшення кислотності у фенолів. За рахунок донорно-акцепторних механізмів фенол має більш кислотні властивості, ніж спирт, а введення нітрогруп ще більше посилює кислотні властивості.

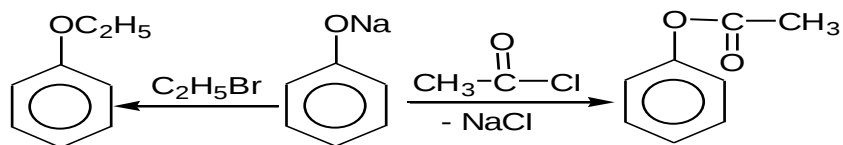
Сполука	Константа дисоціації
оцтова кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$
вугільна кислота	$4,9 \cdot 10^{-7}$
фенол	$1,3 \cdot 10^{-10}$
вода	$1,8 \cdot 10^{-16}$
<i>орто</i> -нітрофензол	$6,8 \cdot 10^{-8}$
<i>пара</i> -нітрофензол	$8,5 \cdot 10^{-6}$
2,4-динітрофенол	$8,3 \cdot 10^{-5}$
2,4,6-тринітрофенол (<i>пiкринова кислота</i>)	$4,2 \cdot 10^{-1}$

На відміну від аліфатичних спиртів, феноли при дії спиртів дають феноляти, які малостійкі та гідролізують.

Феноляти із солями Феруму (III) утворюють інтенсивне забарвлення.

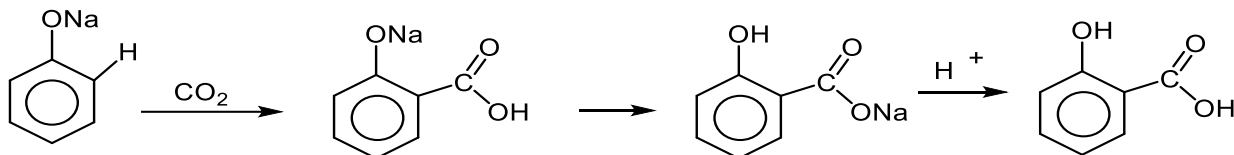
Ця **реакція якісна:** фіолетовий колір. Використовується для якісного відкриття фенолів. Крезолі мають голубе забарвлення.

Феноли, подібно до спиртів, можуть утворювати прості та складні ефіри, які добувають взаємодією фенолятів лужних металів із галогеноалкілами або з діалкілсульфатами.

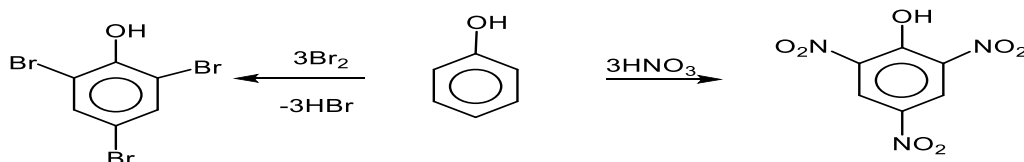


Реакції, які зумовлені радикалом $-\text{C}_6\text{H}_5$.

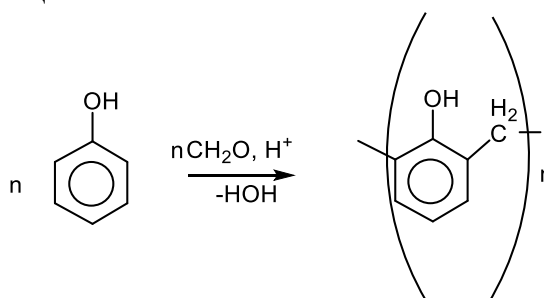
Синтез Кольбе:



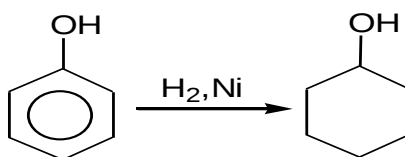
Реакції електрофільного заміщення:



Реакції полімеризації:



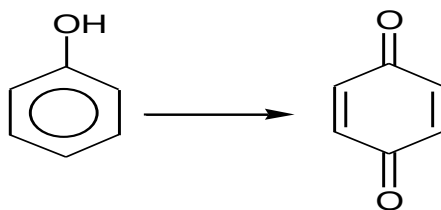
Реакції приєднання (гідрування при наявності kat):



Реакції окиснення.

Наявність гідроксильної групи в ароматичному ядрі робить його нестійким до дії окиснювачів. Залежно від природи окиснювача й умов проведення окиснення добувають руйнують продукти.

При окисненні хромовою сумішню фенол перетворюється на **пара-хінон**:



Феноли легко окиснюються навіть киснем повітря.
Використовуються як антиоксиданти.

Питання для самоконтролю

1. Що називають спиртами та фенолами?
2. Наведіть класифікацію спиртів.
3. Від чого залежить ізомерія спиртів?
4. Чим пояснюється підвищення температури кипіння?
5. У чому добре розчиняються феноли?
6. Охарактеризуйте промислове добування фенолу.
7. У які хімічні перетворення легко вступають спирти?
8. Як зменшується кислотність спиртів у ряді?
9. Що являють собою алкоголяти?
10. У якому агрегатному стані переважно перебувають спирти та феноли?
11. Напишіть реакції фенолу, які доводять його кислотні властивості.
12. Речовина $C_5H_{12}O$ при нагріванні з оцтовою кислотою в присутності H_2SO_4 дає сполуку $C_7H_{14}O_2$. На першій стадії окиснення вона утворює сполуку $C_5H_{10}O$, а при подальшому окисненні – суміш оцтової та пропіонової кислот. Визначте будову речовини $C_5H_{12}O$. Напишіть рівняння всіх описаних реакцій.
13. Напишіть реакції, за допомогою яких можна розділити первинний, вторинний та третинний спирти.
14. Отримайте будь-яким методом 2,2,4-триметилпентан-3-ол. Напишіть рівняння реакцій:
 - а) із метилмагній йодидом;
 - б) із бромистоводневою кислотою;
 - в) із оцтовою кислотою в присутності H_2SO_4 .
15. Напишіть реакції окиснення фенолу.

Тести

1. Спиртами називаються сполуки, загальною формулою яких є:
 - а) ROH ;
 - б) $RCOOH$;
 - в) RO ;
 - г) $RONa$.
2. Одноатомні спирти – це похідні:
 - а) алкенів;
 - б) алкінів;
 - в) алканів;

г) фенолів.

3. Для назви спиртів за номенклатурою обирають найбільш довгий ланцюг, який:

- а) містить гідроксильну групу;
- б) містить радикал;
- в) містить залишок;
- г) не беручи до уваги замісники.

4. Феноли, як і спирти, можуть містити в своєму складі:

- а) одну гідроксильну групу;
- б) один радикал;
- в) один або декілька радикалів;
- г) як одну, так і декілька гідроксильних груп.

5. Укажіть суфікс у назвах двохатомних спиртів за номенклатурою IUPAC:

- а) -діол;
- б) -тріол;
- в) -ол;
- г) -дієн.

6. Спирти – безбарвні речовини з густиною:

- а) більше одиниці;
- б) що дорівнює нулю;
- в) менше одиниці;
- г) що дорівнює одиниці.

7. Фенол – слабка кислота з константою дисоціації при кімнатній температурі у водному розчині:

- а) $1,5 \cdot 10^{-10}$;
- б) $1,3 \cdot 10^{-10}$;
- в) $1 \cdot 10^{-10}$;
- г) $2 \cdot 10^{-10}$.

8. Кислотність спиртів залежно від будови зменшується у ряду:

- а) первинні < вторинні < третинні;
- б) вторинні < первинні;
- в) третинні > первинні;
- г) первинні > вторинні > третинні.

9. У лабораторних умовах, для отримання спиртів часто використовують реакцію:

- а) гідролізу галогенопохідних;
- б) гідрування;
- в) дегідрування;
- г) сульфування.

10. Укажіть загальну формулу спиртів:

- а) C_nH_{2n+O} ;
- б) C_nH_{2n+2OH} ;
- в) C_nH_{2n+1OH} ;
- г) C_nH_{2n+1} .

