

## Лекція №8

**Тема:** Гідроксилвмісні сполуки. Спирти. Феноли.

### План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія спиртів.
2. Методи добування спиртів.
3. Фізичні властивості спиртів.
4. Хімічні властивості спиртів.
5. Багатоатомні спирти.

**1. Будова. Спиртами** називають похідні вуглеводів, які мають в 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) двоатомні;  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

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 виділяють насичені, ненасичені й ароматичні спирти. Найбільше значення мають насичені спирти.

В залежності 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.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

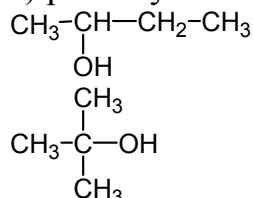
**Номенклатура.** За раціональною номенклатурою спирти розглядають як заміщені найпростішого із спиртів – метилового ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), який називають карбінолом (метилкарбінол). За історичною номенклатурою назва одноатомного спирту походить від назви радикала, з яким сполучена гідроксильна група (метиловий спирт, етиловий ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) спирт). За систематичною номенклатурою (ІЮПАК) назву спирту утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї суфікс –ол. Положення гідроксильної групи позначають номером атома вуглецю, біля якого вона розміщена. Вуглецевий ланцюг нумерують так, щоб атом вуглецю з гідроксильною групою мав найменше числове значення. Наприклад, бутанол-2  $\text{H}_3\text{C-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$ ;

ОН-група має перевагу перед алкільним радикалом, алкільним й галогеном. Кисеньвмісні сполуки за старшинством найголовніші. Ароматика в більшості випадків поступається.

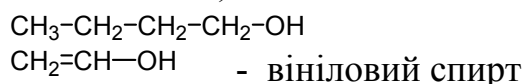
Деякі спирти мають ще емпіричні назви, які пов'язані з історією відкриття або добування цього спирту. Наприклад, метиловий спирт часто добувають сухою перегонкою деревини; етиловий спирт називають винним, оскільки його вперше було виявлено у виноградному вині і довгий час добували перегонкою вина.

**Ізомерія** зумовлена:

1) розгалуженням вуглецевого ланцюга (карбонового скелету);

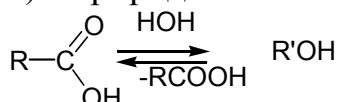


2) положенням гідроксильної групи: ненасичений вініловий спирт утворюється реакцією Кучерова з ацетилену (йде перегрупировка Ельтекова).

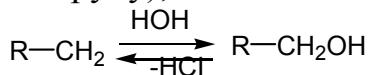


## 2. Методи добування спиртів.

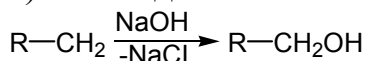
1) з природних об'єктів; гідроліз естерів:



2) гідроліз галогеналканів (заміщення атома галогену на гідроксильну групу);

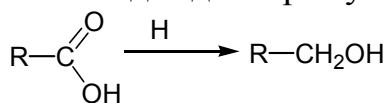


3) взаємодія галогеналканів з основами:

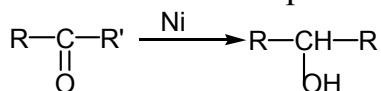


4) відновлення оксосполук (альдегідів, кетонів):

із альдегідів отримують первинні спирти;

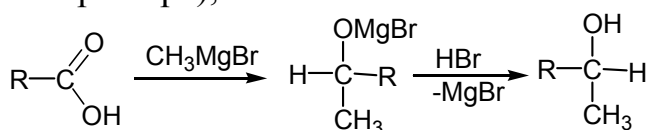


із кетонів – вторинні спирти:

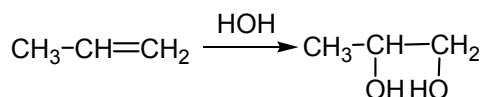


5) гідратацією етиленових вуглеводнів.

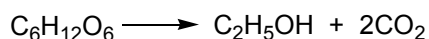
6) взаємодією альдегідів, кетонів, складних ефірів з металоорганічними речовинами, головним чином магнійорганічними (реактивами Грін'єра);



7) окислення насичених вуглеводнів:



8) бродіння рослинної сировини (промисловий метод добування етилового спирту). Значна кількість етанолу добувається з 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 та вуглеводнів, можна знайти значні відмінності:

Спирти мають більш високу  $t^{\circ}\text{пл}$ ,  $t^{\circ}\text{кип}$ ; значно краще розчиняються у воді. Наприклад, перший член гомологічного ряду спиртів  $\text{CH}_3\text{OH}$  – рідина,  $t^{\circ}\text{кип} = 65^{\circ}\text{C}$ , а відповідний йому насичений вуглеводень метан ( $\text{CH}_4$ ) – газ;  $t^{\circ}\text{кип} = -165^{\circ}\text{C}$ .

Різниця у фізичних властивостях пов'язана з високою полярністю гідроксильної групи, це призводить до асоціації молекули спирту з утворенням водневих зв'язків:

Температура кипіння спиртів підвищується в міру збільшення їх молекулярної маси.

Енергія водневих зв'язків набагато менша, ніж енергія звичайного ковалентного зв'язку групи  $\text{OH}$ , і дорівнює 20,924 – 41,868 кДж/моль, у той час, як енергія звичайного зв'язку  $\text{O-H}$  становить 456,36 кДж/моль. Під час кипіння всі водневі зв'язки руйнуються. Молекули спиртів полярні і мають дипольні моменти. Наприклад, дипольний момент метилового спирту дорівнює 1,69 D,  $\angle\text{COH} = 110^{\circ}25'$ . Високі температури кипіння обумовлені необхідністю розірвати водневий зв'язок.

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

Насичені одноатомні спирти від  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{10}$  за звичайних умов рідини. Вищі спирти, починаючи з  $\text{C}_{11}$  – тверді речовини. Вищі спирти запаху не мають; запах нижчих спиртів алкогольний, починаючи з  $\text{C}_4$  – неприємний.

ІЧ-спектри: смуга поглинання:  $3700\text{-}3600\text{ см}^{-1}$  ( $\text{OH}$  не асоційована).

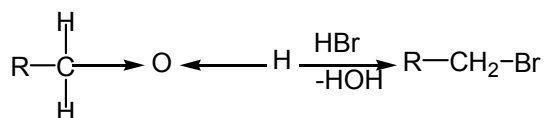
При асоціації  $\text{OH}$  зсув частоти поглинання відбувається приблизно на  $3350\text{ см}^{-1}$ .

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

### **4. Хімічні властивості.**

Спирти – нейтральні речовини, не мають яскраво виражених кислотних чи основних властивостей (можуть проявляти кислотні й основні





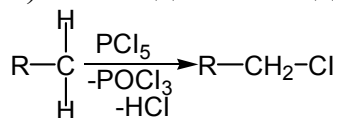
Проходить за механізмом S<sub>N</sub>(I) або S<sub>N</sub>(II)

Первинні спирти – за S<sub>N</sub>(2);

Третинні спирти – за S<sub>N</sub>(1);

Вторинні спирти – за змішаним механізмом;

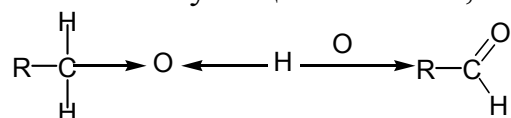
б) взаємодія з галоїдними сполуками фосфору:



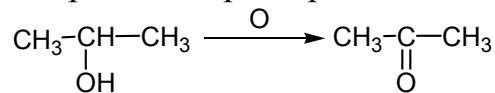
3.

а) **Окислення спиртів.** Досить сильні окислювальні агенти: хромова суміш, KM<sub>n</sub>O<sub>4</sub>, кисень повітря (t<sup>0</sup> = 300<sup>0</sup>C, присутність м'якоподрібненої міді) окислюють спирти вже при кімнатній температурі. Залежно від того, який це спирт – первинний, вторинний чи третинний, - при окисленні утворюються різні продукти.

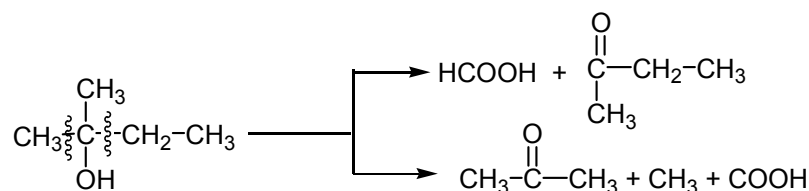
Первинні спирти при окисленні дають альдегіди з такою ж кількістю вуглецевих атомів, як і в молекулі вихідного спирту:



Вторинні спирти при окисленні перетворюються на кетони:



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



За продуктами деструкції можна визначити положення гідроксильної групи та радикалу.

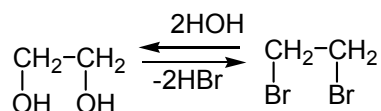
### 5. Багатоатомні спирти.

Спирти, молекули яких містять 2 гідроксильні групи, називають двохатомними (гліколями). Трьохатомні спирти містять відповідно 3 гідроксильних групи (гліцерин).

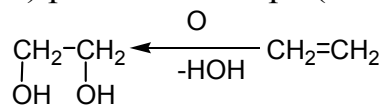
Якщо три гідроксильні групи знаходяться біля одного вуглецевого атома, то такі спирти нестійкі, легко розкладаються, відщеплюючи воду за рахунок гідроксильних груп, і перетворюються на карбонові кислоти.

Методи добування:

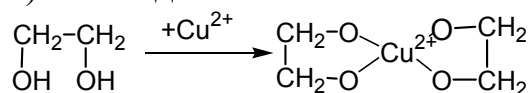
а) гідроліз дігалогенпохідних;



б) реакція Вагнера (окислення етилену);



в) взаємодія гліколей з важкими металами:



утворюються комплексні хелатні сполуки.

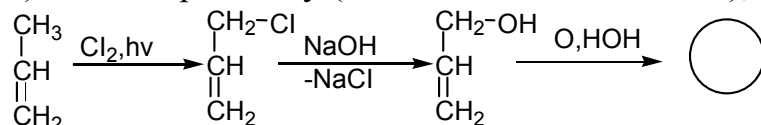
**Якісна реакція:** інтенсивне синє забарвлення.

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

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

**Методи добування:**

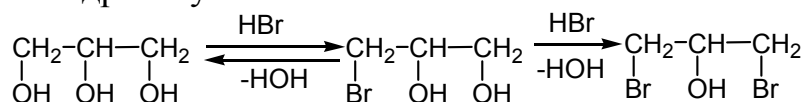
а) синтез пропілену (включає декілька стадій);



б) гідроліз жирів, також синтетичним шляхом з пропілену:

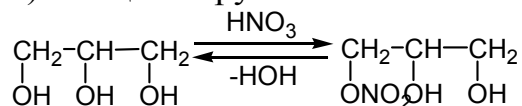
**Хімічні властивості:**

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

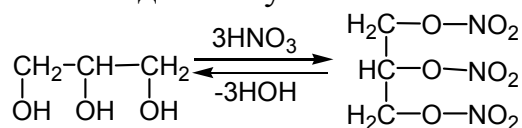


Характерне утворення естерів. Залежно від кількості введеної і реакцію кислоти утворюються повні або неповні складні ефіри. Наприклад, при достатній кількості  $\text{HNO}_3$  утворюється повний ефір азотної кислоти – тринітрат гліцерину.

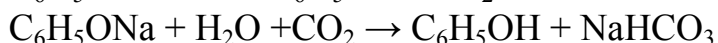
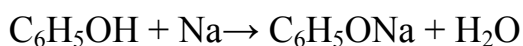
б) Реакція нітрування:



Тринітрат гліцерину – вибухова речовина і використовується для виготовлення динаміту:

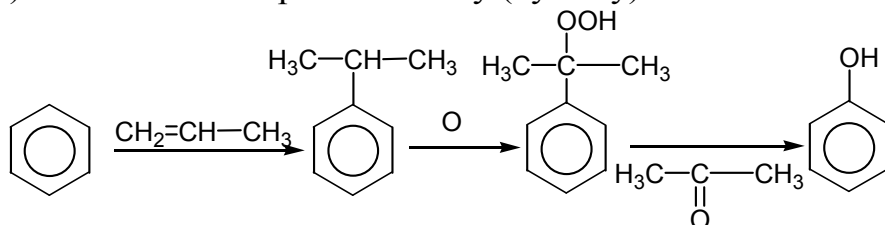




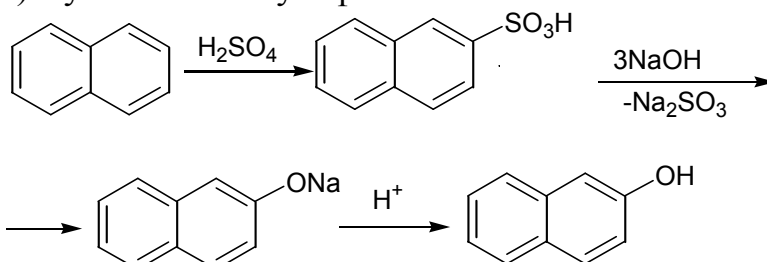


Добутий водний розчин феноляту обробляють вуглекислим газом або розбавленою мінеральною кислотою, які розкладають феноляти з утворенням фенолів:

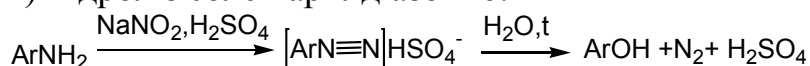
2) Окислення ізопропілбензолу (кумолу):



3) Лужний плав сульфокислот:



4) Гідроліз солей арилдіазонію.



**3. 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 попаданні на шкіру утворює опіки. Має дезінфікуючі й антисептичні властивості.

Феноли мають високі  $t^0_{\text{кип}}$ , що пов'язано у значною асоціацією їх молекул за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

**4. Хімічні властивості.** Хімічні властивості фенолів визначаються гідроксильною групою і сполученням нею бензольним ядром.

Кислотні властивості спиртів виражені значно сильніше, ніж у спиртів. Фенол – є досить слабкою кислотою, слабкішою від вугільної, синильної та карбонових кислот.

При введенні електронно-акцепторних груп в ядро фенолу сильно збільшується його кислотність.

Нітрогрупи дають кислотність приблизно, як у карбонових кислот. Введення 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 більш збільшує 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	$1,8 \cdot 10^{-16}$
ортонітробензол	$6,8 \cdot 10^{-8}$
паранітробензол	$8,5 \cdot 10^{-6}$
2,4-динітрофенол	$8,3 \cdot 10^{-5}$
2,4,6-тринітрофенол (пікринова кислота)	$4,2 \cdot 10^{-1}$

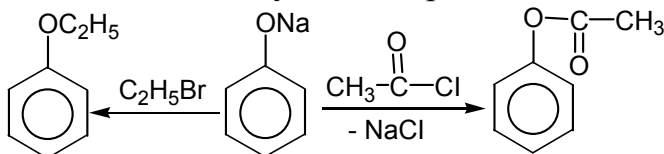
На відміну від аліфатичних спиртів, феноли при дії спиртів дають феноляти, які малостійкі та гідролізують.

Феноляти зі солями заліза (III) утворюють інтенсивне забарвлення.

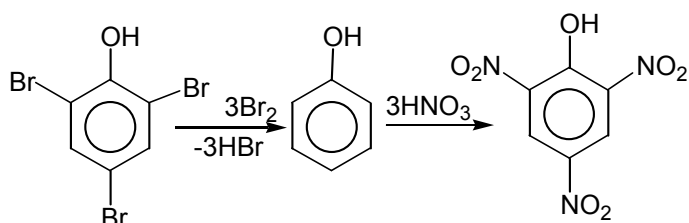
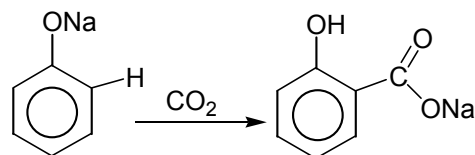
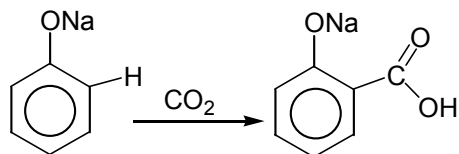
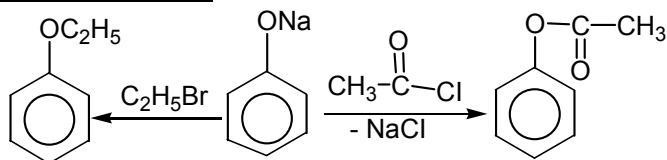
Ця реакція якісна: фіолетовий колір. Використовується для якісного відкриття фенолів. Крезолі мають голубе забарвлення.

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

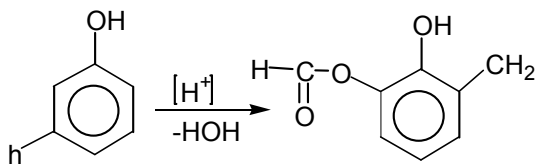
- Реакції, які обумовлені радикалом  $-C_6H_5$ :



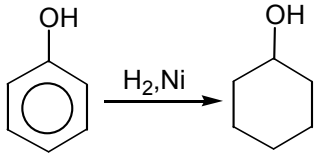
Синтез Кольба:



- Реакції полімеризації:

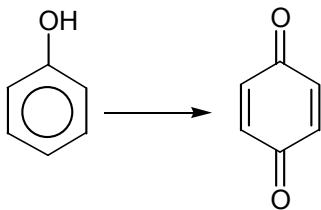


- Реакції приєднання (гідрування при наявності кат):



- Реакції окислення. Наявність гідроксильної групи в ароматичному ядрі робить його нестійким до дії окислювачів. Залежно від природи окислювача і умов проведення окислення добувають руні продукти.

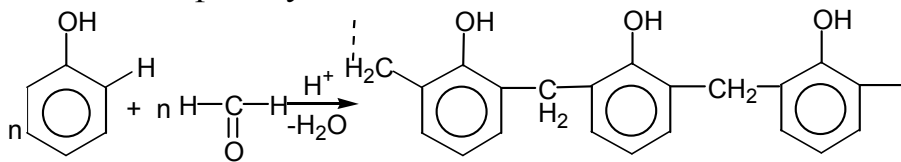
При окисленні хромовою сумішшю фенол перетворюється на пара-хінон:



Феноли легко окислюються навіть киснем повітря.

Використовуються як оксиданти.

- взаємодія фенолу з альдегідами



## Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991