

Лекція №6

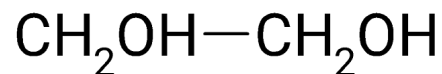
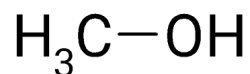
Оксигеновмісні сполуки. Одноатомні та багатоатомні спирти. Феноли

До оксигеновмісних сполук відносять ті, що містять атоми Карбону в молекулі. До цієї групи відносять одноатомні та багатоатомні спирти, карбонільні сполуки (альдегіди та кетони) та карбонові кислоти.

Гідрокисполуками (спиртами) називають речовини, що містять у своєму складі гідроксильну групу $\text{OH}-$.

Спирти поділяють за такими ознаками:

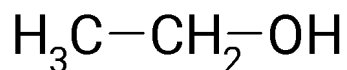
1. За кількістю $\text{OH}-$ груп у молекулі: одно-, двох-, три- і багатоатомні спирти. Наприклад:



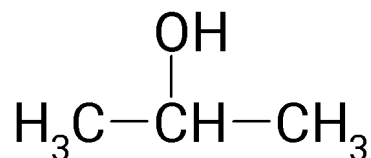
Класифікація, номенклатура, ізомерія

2. За будовою вуглеводневого залишку, сполученого з –ОН групою: насичені, ненасичені, циклічні, ароматичні, гетероциклічні спирти.

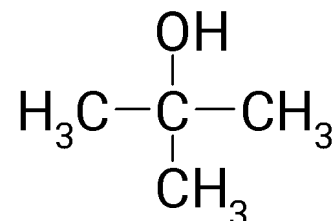
3. Одноатомні спирти поділяють за типом атома Карбону, з яким сполучена –ОН група: первинні, вторинні, третинні:



Первинний



Вторинний



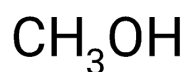
Третинний

Класифікація, номенклатура, ізомерія

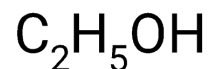
Номенклатура гідроксисполук

1. Тривіальна номенклатура (винний спирт, деревний спирт)

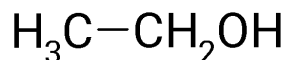
2. За замісничовою номенклатурою – спирти називають відповідно назві вуглеводневого залишку, з яким сполучена гідроксильна група, наприклад:



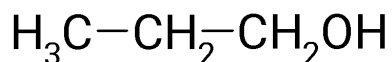
Деревний спирт



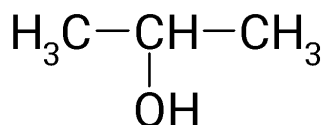
Винний спирт



Етиловий спирт



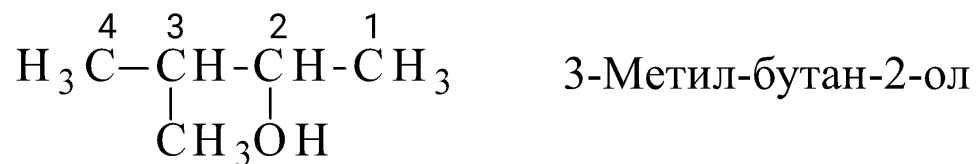
Пропіловий спирт



Ізопропіловий спирт

Класифікація, номенклатура, ізомерія

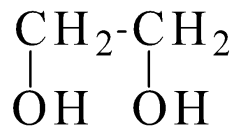
За систематичною (IUPAC) номенклатурою назва спирту утворюється від назви відповідного алкану додаванням до неї закінчення -ол з позначенням номера атома Карбону, біля якого вона розміщена, причому останній обов'язково повинен бути у складі основного ланцюга, а нумерація карбонового ланцюга починається з того кінця, до якого ближче розміщена функціональна група –ОН. Наприклад:



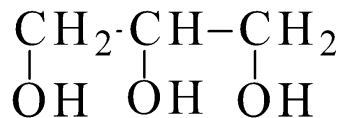
Класифікація, номенклатура, ізомерія

Номенклатура гідроксисполук

Дво-, три- і т.д. основні спирти за систематичною номенклатурою IUPAC називають відповідно до існуючих правил, додаючи до назви алкану закінчення *-діол, -тріол і т.д.* Наприклад:



Етандіол



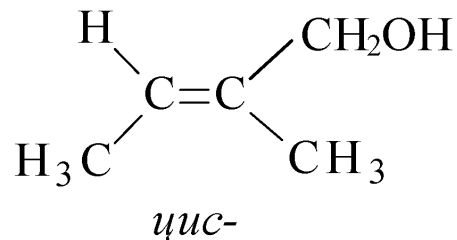
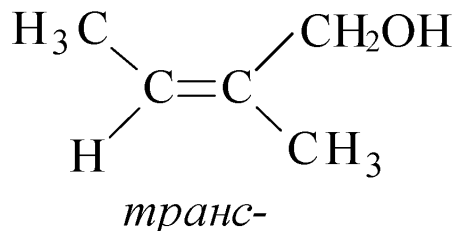
Пропантріол

Класифікація, номенклатура, ізомерія

Ізомерія гідроксисполук

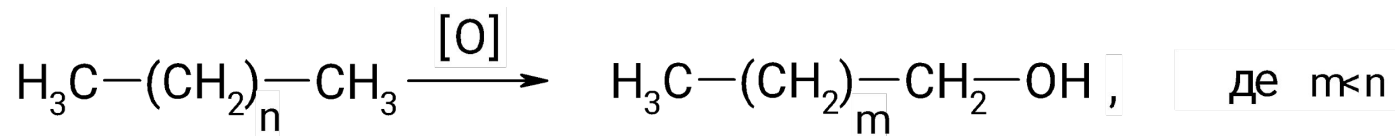
В ряду насичених одноатомних спиртів можлива:

- а) ізомерія карбонового скелета вуглеводневого залишку;
- б) ізомерія положення гідроксильної групи в однакових ланцюгах;
- в) конформаційна ізомерія. Для ненасичених спиртів існує *цис-*, *транс-* ізомерія. Наприклад, для 2-метил-бут-2-ен-1-олу можливі дві форми:

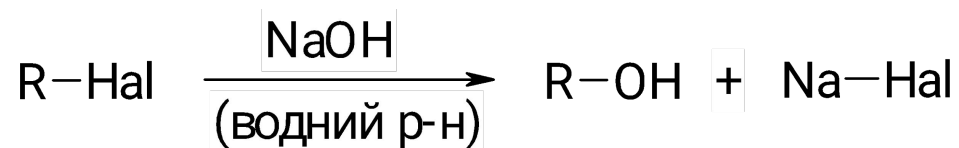


Класифікація, номенклатура, ізомерія

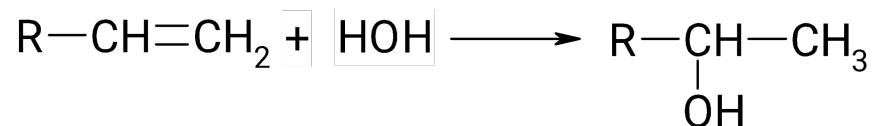
1. Окиснення алканів (метод має практичне застосування для промислового добування вищих насичених спиртів):



2. Лужний гідроліз моногалогенопохідних вуглеводнів (заміщення Hal на -OH групу під дією водного розчину лугу):



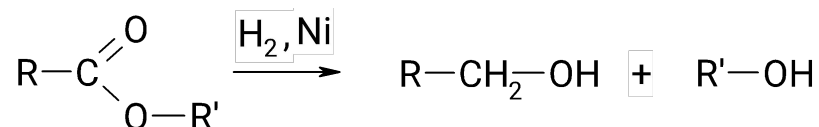
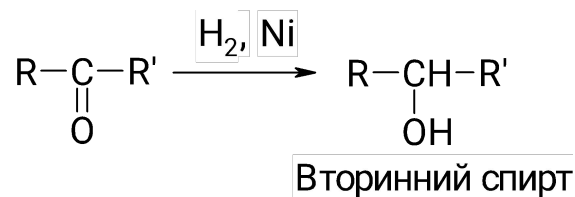
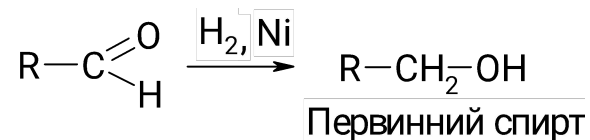
2. 3. Гідратація алкенів (див. реакції алкенів):



Методи одержання одноатомних спиртів

4. Добування з оксосполук.

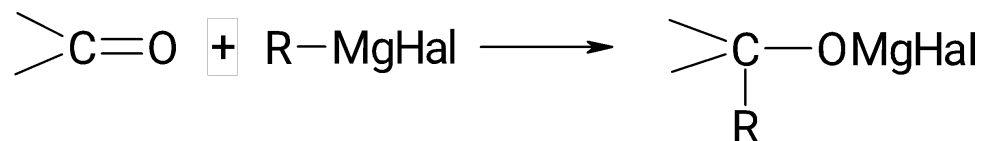
а) відновлення оксосполук та естерів:



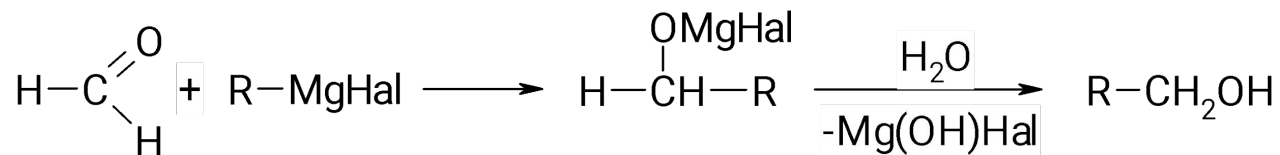
Третинні спирти відновленням добути неможливо

Методи одержання одноатомних спиртів

5. Синтези за допомогою *металоорганічних сполук* (застосування реактивів Гріньяра). Ці сполуки легко приєднуються до полярних кратних зв'язків таким чином, що алкіл приєднується до атома Карбону, а інша частина – до атома Оксигену:

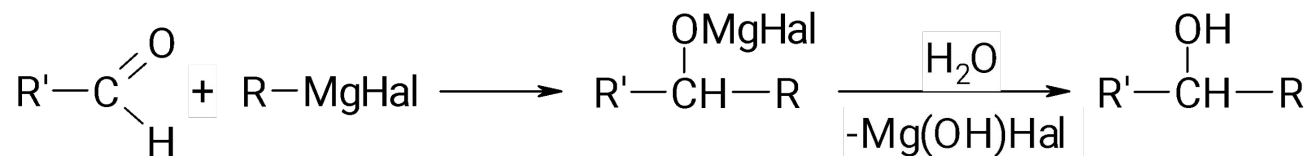


При подальшому розщепленні утворених сполук водою добувають спирти різної будови. Так, з мурашиного альдегіду (реакція Тищенко) отримують первинні спирти:

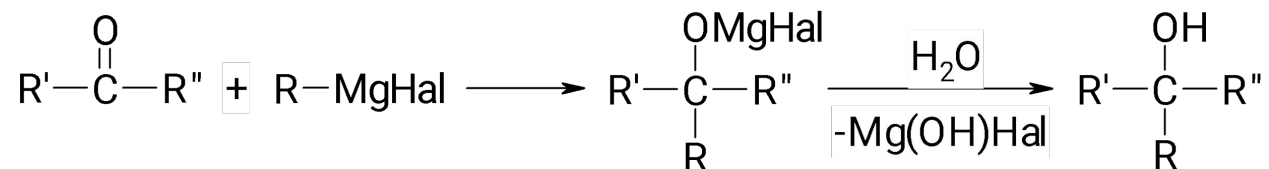


Методи одержання одноатомних спиртів

З інших альдегідів утворюються вторинні спирти (реакція Вагнера):

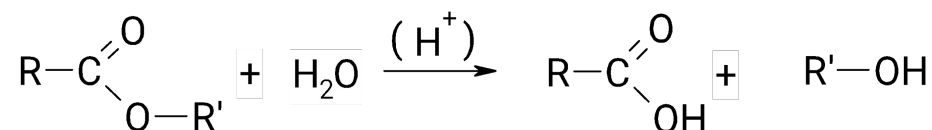


З кетонів завжди утворюються третинні спирти (реакція Зайцева):

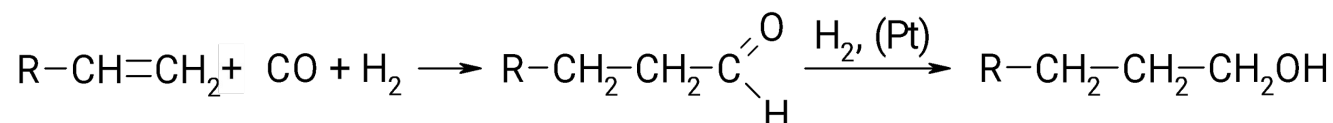


Методи одержання одноатомних спиртів

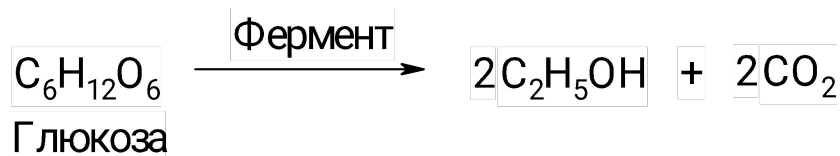
6. Гідроліз естерів – застосовується для промислового добування високомолекулярних спиртів із восків:



7. Оксосинтез – при карбонілюванні алкенів утворюються альдегіди, які потім відновлюють до спиртів:

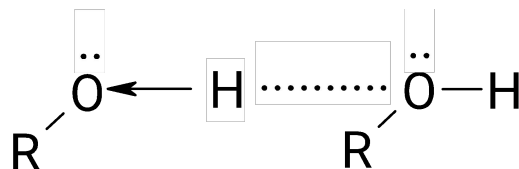


8. Бродіння вуглеводів (ферментативне) широко застосовують для добування етилового спирту:

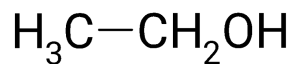


Методи одержання одноатомних спиртів

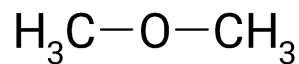
У ряду одноатомних спиртів, на відміну від насичених і ненасичених вуглеводнів, немає газоподібних речовин, хоча перші члени ряду мало відрізняються від них за молекулярною масою. На властивості спиртів дуже сильно впливає здатність їх молекул утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки:



За рахунок водневого зв'язку відбувається асоціація молекул спиртів. Внаслідок цього ущільнюється упаковка молекул і нижчі спирти (C_1-C_{10}) мають вищі температури кипіння, ніж ізомерні їм етери



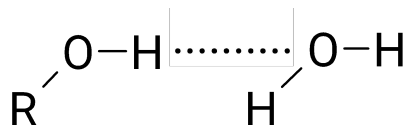
Рідина



Газ

Фізичні властивості спиртів

За рахунок утворення водневих зв'язків між молекулами спирту і води (для нижчих гомологів) відбувається необмежена взаємна розчинність спиртів у воді:



Молекули спиртів складаються ніби з двох частин – розчинної у воді (гідрофільної), яка містить гідроксильну групу, та нерозчинної (гідрофобної), яка складається з вуглеводневого радикала. Тому для вищих гомологів розчинність у воді зменшується.

Насичені спирти незабарвлені. Запах нижчих спиртів – характерний різкий «алкогольний», При цьому метанол та етанол за запахом дуже схожі й відрізнити їх дуже складно. Для середніх гомологів характерний сильний неприємний «сивушний» запах; третинні спирти мають характерний запах плісняви; вищі спирти (тверді) – позбавлені запаху.

Температура кипіння спиртів залежить від їх будови: у первинних спиртів вона вища, ніж у вторинних, які у свою чергу, характеризуються більшою температурою кипіння порівняно з третинними.

Фізичні властивості спиртів

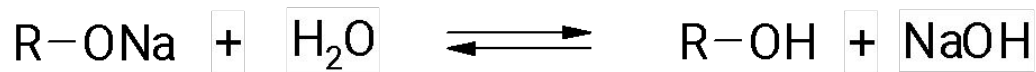
Спирти вступають у реакції за двома основних напрямками:

1. З розривом зв'язку O–H.
2. З розривом зв'язку C–O.

Реакції з *розривом зв'язку O–H* характеризують *кислотні властивості* спиртів. В гідроксильній групі електронна густина зміщена до більш електронегативного атома Оксигену. Поляризація зв'язку O–H полегшує відщеплення атома Гідрогену у вигляді протона, тобто призводить до виявлення спиртами кислотних властивостей. Цей атом Гідрогену здатний замінюватись на атом металу (M) при взаємодії з активними металами:



Утворені алкоголяти можна розглядати, як солі сильних основ і слабких кислот (якими є спирти). Тому у водних розчинах вони легко гідролізують, зумовлюючи лужну реакцію середовища:



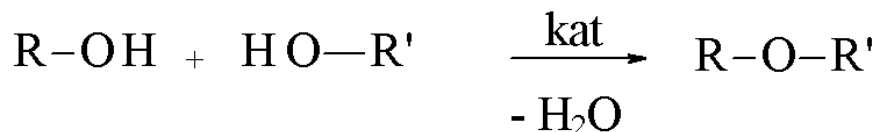
Хімічні властивості одноатомних спиртів

До другої групи реакцій спиртів (реакції заміщення спиртового гідроксилу – реакції з розривом С–О зв'язку) відносяться такі, як заміщення гідроксильної групи на атоми галогенів. Реакція відбувається при дії на спирти як газоподібних галогеноводнів або їх водних розчинів, так і галогенангідридів неорганічних кислот PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 тощо.



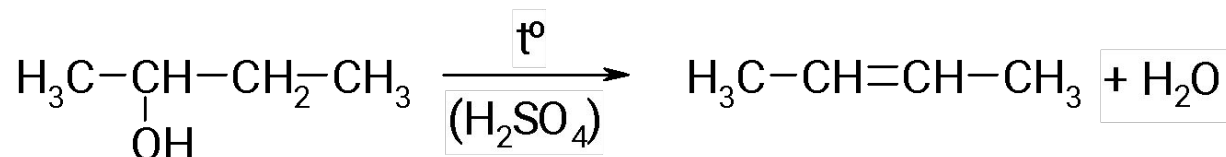
У ряді випадків спирти можуть реагувати як з розривом С–О зв'язку, так і з розривом С–Н зв'язку:

Реакція етерифікації – утворення етерів (простих ефірів) внаслідок міжмолекулярної дегідратації спиртів, яка відбувається при нагріванні за наявності каталізатора (сульфатної кислоти, хлороводню тощо):

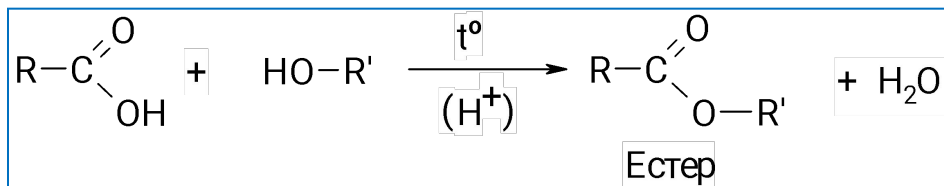


Хімічні властивості одноатомних спиртів

При внутрішньомолекулярній дегідратації під дією водовіднімаючих засобів (сульфатної, фосфатної кислот) із спиртів отримують алкени (у відповідності до правила Зайцева атом Гідрогену відщеплюється від менш гідрогенізованого атома Карбону):



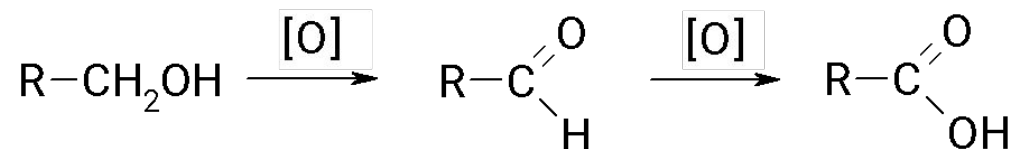
Естерифікація – утворення естерів (складних ефірів) при взаємодії спиртів з органічними кислотами:



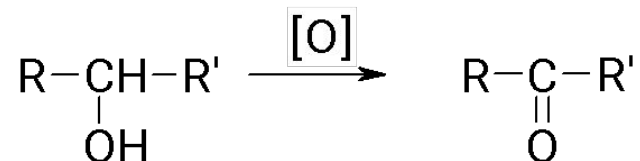
Хімічні властивості одноатомних спиртів

3. *Окиснення спиртів* – залежно від будови спирту та застосованого окисника (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 або O_2 у присутності міді) спирти окиснюються до альдегідів, кетонів або карбонових кислот.

Первинні спирти утворюють альдегіди, які далі окиснюються до відповідних кислот:



Із вторинних спиртів утворюються кетони:



Третинні спирти окиснюються важко з розривом карбонового ланцюга.

Метанол CH_3OH – метиловий спирт, деревинний спирт. Метанол вперше був виявлений Р. Бойлем у 1661 р. в продуктах сухої перегонки деревини. За два століття Ж.Б. Дюма та Е. Пеліго одержали його у чистому стані. Тоді ж було встановлено хімічну формулу метанолу. У 1857 р. М. Бертло одержав метанол гідролізом метилхлориду. *Метанол – дуже токсична речовина*, використовується лише для технічних потреб в якості розчинника лаків і палітур, як сировина для видобування формальдегіду, органічних барвників та ін.

Етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – етиловий спирт, винний спирт (рослинний хмільний напій, що його містить), був відомий людству з глибокої давнини. Вперше спирт з вина отримали в 6-7 ст. арабські хіміки, у Європі етиловий спирт був отриманий із продуктів бродіння в 11-12 ст. в Італії, його називали «аква віта» (вода життя). У 1660 р. англійський хімік Р. Бойль вперше отримав чистий етиловий спирт, а також дослідив деякі фізичні і хімічні властивості. У 1842 р. Я. Шіль відкрив, що спирти утворюють гомологічний ряд. У 1850 році англійський хімік О. Вільямсон, досліджуючи реакцію алкоголятів з етильодидом, експериментально підтвердив формулу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Окремі представники, фізіологічна дія та застосування.

На сьогодні найпоширеніший метод добування етанолу для харчової та фармацевтичної промисловості – бродіння цукристих речовин.

За обсягом виробництва етанол посідає одне з перших місць серед продукції хімічної промисловості. Застосовується майже в усіх галузях народного господарства: для добування синтетичного каучуку, як проміжні продукти для основного органічного синтезу, виготовлення лаків і оліф, барвників, як розчинник, для виготовлення спиртних напоїв, фармацевтичних препаратів тощо.

Спирти також використовують як паливо. З цією метою в промислових об'ємах використовуються три спирти: метанол, етанол і бутанол, що пов'язано, насамперед, з їх комерційною доступністю. При цьому можливе використання спиртів у вигляді пального в чистому вигляді, а також у вигляді різних сумішей з бензином або дизельним паливом, а також як добавок (до 10%) з метою підвищення октанового числа і зниження токсичності відпрацьованих газів. Найпоширенішим паливним спиртом є етанол. Також окремим напрямом є використання метанолу у виробництві біодизеля.

Окремі представники, фізіологічна дія та застосування.

Застосування етанолу

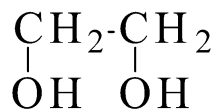
- Етанол як розчинник застосовується у харчовій промисловості, парфумерії, фармації, медицині (екстрагування, виготовлення настоянок тощо), у виробництві барвників, пластмас, лаків, політур, в якості антифризу, для синтезу оцтової кислоти, як пальне.



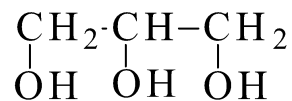
Багатоатомними спиртами називають похідні вуглеводнів, у молекулах яких два і більше атомів Гідрогену заміщені на гідроксильні групи.

Спирти з двома гідроксильними групами називають *двохатомними*, з трьома — *триатомними*. Перший представник цього ряду – етан-1,2-діол (тривіальна назва — етиленгліколь).

Двохатомні спирти називають також діолами або гліколями (від гр. *glykys* – *солодкий*), через солодкий смак найпростіших представників цих спиртів; триатомні – тріолами або гліцеролами, за назвою першого представника.



Етан-1.2-діол (етиленгліколь)



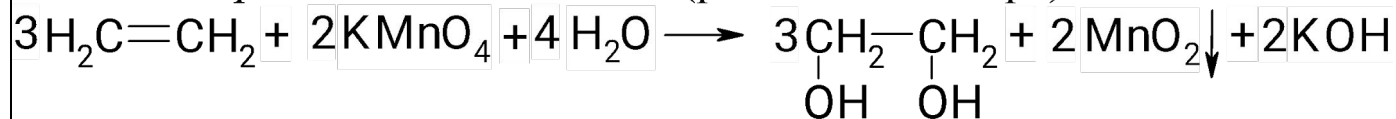
Пропантриол
Гліцерол (гліцерин)

За замісничковою номенклатурою ІЮПАК назви двох та триатомних спиртів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс *-діол* чи *-триол*, позначаючи цифрами положення гідроксильних груп.

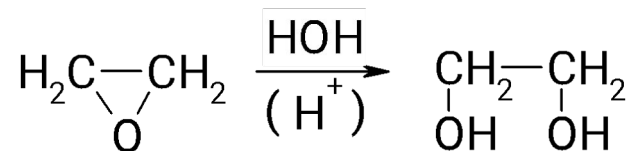
Стійкими є гліколі, в молекулах яких групи ОН розміщені біля різних атомів Карбону. Якщо ж дві групи ОН розташовані біля одного атома С, такі двохатомні спирти нестійкі, легко розкладаються, відщеплюючи за рахунок груп ОН воду і перетворюються на альдегіди або кетони. Стійкими є тріоли в молекулах яких групи ОН розміщені біля різних атомів С. Якщо три групи ОН знаходяться біля одного атома С, такі спирти легко розкладаються відщеплюючи воду, за рахунок груп ОН і перетворюються на карбонові кислоти.

Для добування багатоатомних спиртів можуть бути застосовані ті самі методи, що і для одноатомних спиртів, але вихідними сполуками є біфункціональні похідні. Найбільший інтерес мають спеціальні методи добування цих сполук:

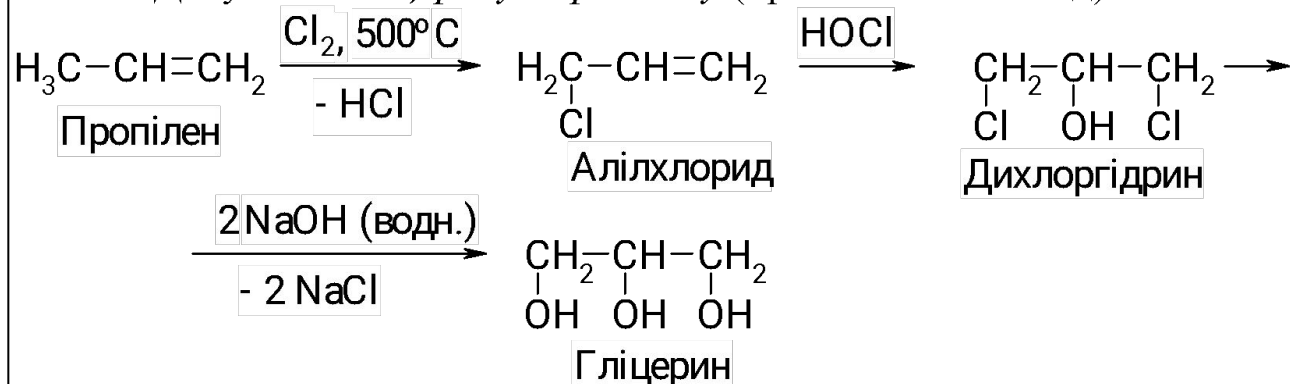
1. *Гідроксилювання алкенів* (реакцією Вагнера):



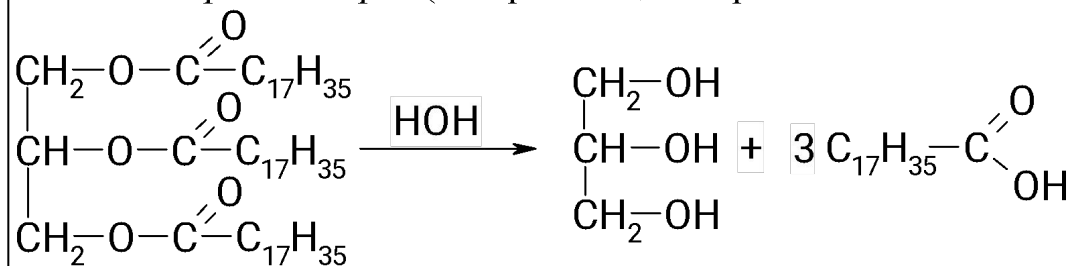
2. *Гідроліз оксиранів* (промисловий метод):



3. Добування *гліцерину з пропілену* (промисловий метод):



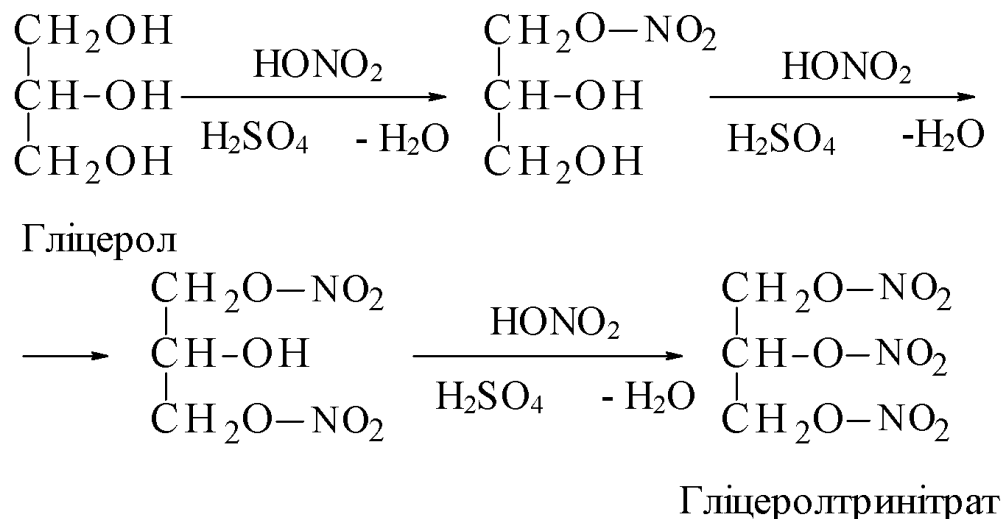
4. Гідроліз *жирів* (естерів вищих карбонових кислот і гліцерину):



Багатоатомні спирти - безбарвні, сиропоподібні, в'язкі рідини солодкуваті на смак, добре розчинні у воді, погано – в органічних розчинниках; мають високі температури кипіння. Змішуються у всіх співвідношеннях з водою та етиловим спиртом. Порівняно з одноатомними спиртами, багатоатомні спирти виявляють сильніші кислотні властивості. Це зумовлено електроноакцепторним впливом гідроксильних груп.

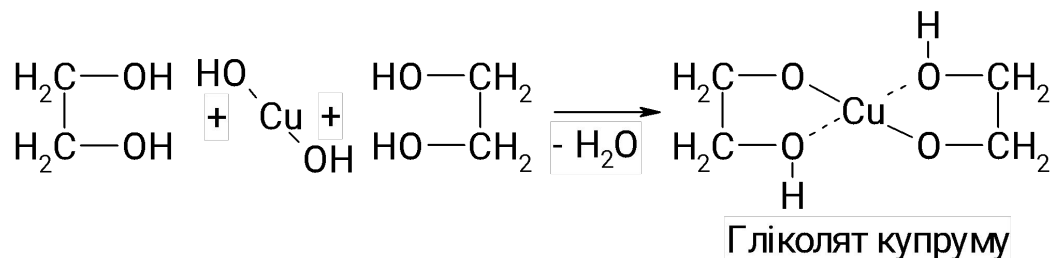
Багатоатомні спирти можуть виявляти всі властивості одноатомних спиртів, причому в реакції може брати участь одна або кілька гідроксильних груп (реакції відбуваються поетапно).

Багатоатомні спирти можуть виявляти всі властивості одноатомних спиртів, причому в реакції може брати участь одна або кілька гідроксильних груп (реакції відбуваються поетапно).

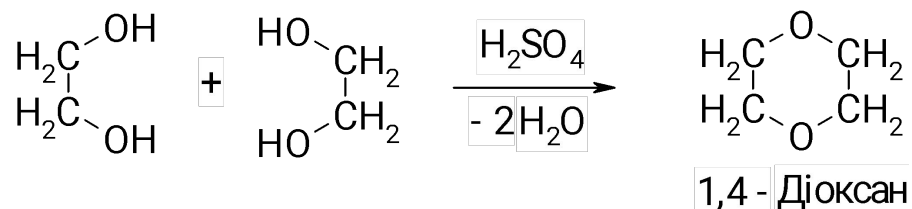


Найбільший інтерес становлять *специфічні реакції багатоатомних спиртів*, зумовлені наявністю в молекулі кількох –ОН груп, їх взаємним впливом та взаємодією.

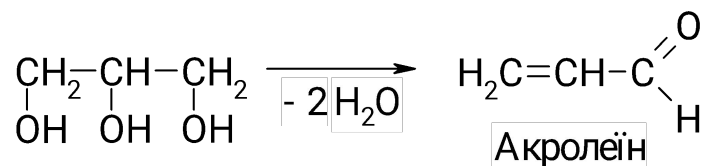
1. Багатоатомні спирти з α -розміщеними гідроксильними групами здатні реагувати з гідроксидами *важких металів* з утворенням комплексних сполук. Реакція з купрум (II) гідроксидом є якісною реакцією багатоатомних спиртів з α -розміщеними гідроксильними групами.



2. Дегідратація етиленгліколю за Фаворським приводить до утворення циклічного етеру – діоксану:



3. Дегідратація гліцерину в присутності водовіднімних засобів (KHSO_4 , MgSO_4 , H_3BO_3) або сульфатної кислоти приводить до утворення акролеїну:



Етандіол (етиленгліколь) – безбарвна густа і дуже токсична рідина без запаху, що застосовується як пластифікатор у виробництві синтетичних волокон (лавсан); для добування діоксану – важливого лабораторного розчинника. Етиленгліколь широко застосовують як складову антифризів (від гр. *anti* – префікс, що позначає *проти*дію, та англ. *freeze* – *замерзати*). Найпоширенішими є антифризи на основі водного розчину етиленгліколю; вони мають низьку температуру замерзання і їх застосовують для охолодження двигунів внутрішнього згорання, в теплообмінниках та інших установках, які працюють при температурі нижче 0⁰С. В техніці, в основному, використовують антифризи, які містять 52,6 % та 66,0 % етиленгліколю; вони замерзають при температурі –40⁰ С та –65⁰С відповідно.

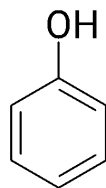
Діетиленгліколь, триетиленгліколь та інші поліетиленгліколи застосовуються в харчовій, фармацевтичній промисловості та у виробництві косметичних засобів як зволожувачі та емульгатори.

Гліцерол – густа сиропоподібна рідина, солодка на смак. Вперше гліцерол виділив шведський аптекар К. Шеєле у 1779р. гідролізом оливкової олії. Але лише у 1854 р. Ш. Вюрц встановив, що гліцерол – триатомний спирт, а структурну формулу гліцеролу запропонував у 1859 р. О.М. Бутлеров. Гліцерол входить до складу природних жирів та олій. Він широко використовується в парфумерії, харчовій промисловості, для отримання вибухівки (тринітрату гліцерину), в шкірообробній та паперовій промисловості; для синтезу алкідних та епоксидних смол тощо.

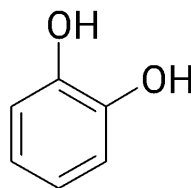


Нітрогліцерол (гліцеролтринітрат). Безбарвна масляниста рідина, добре розчинна в ацетоні, діетиловому етері, бензені, погано – у воді. Вперше тринітрат гліцеролу синтезував італійський хімік А. Сомбреро у 1846 р. Однак здатність нітрогліцеролу вибухати при незначному ударі перешкоджала його широкому використанню. У 1864 р. А. Нобель запатентував спосіб добування нітрогліцеролу, а у 1866 р. винайшов динаміт. Він помітив, як випадково пролитий тринітрогліцерол поглинув кізельгур (гірська порода), при цьому кізельгур залишався сухим і його можна було формувати в брикети. У цій суміші нітрогліцерол зберігав свої вибухові властивості. Її Нобель назвав “динаміт” (від гр. *dynamis* – сила). Динаміт, крім військової справи, застосовують у будівництві, при прокладанні тунелів, гірничій справі. Нітрогліцерол використовують також в медицині як лікарський препарат, що знімає гострі серцеві напади, сприяє розширенню кровоносних судин серця, знімає біль (спазми).

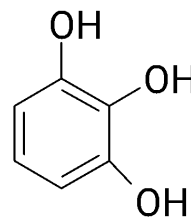
Фенолами називають сполуки, в яких гідроксильні групи сполучені безпосередньо з атомами Карбону ароматичного кільця. Залежно від кількості гідроксильних груп розрізняють одно- та багатоатомні феноли:



Фенол
(одноатомний)



Пірокатехін
(двоатомний)

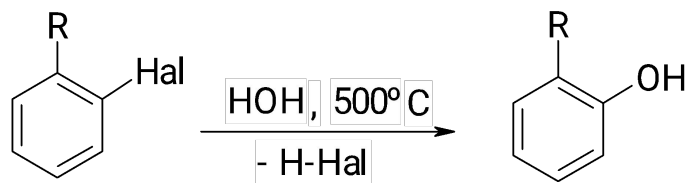


Пірогалол
(триатомний)

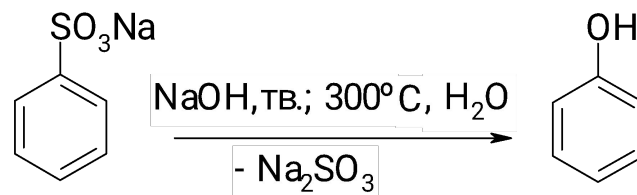
Одноатомні феноли, що містять одну гідроксильну групу, утворюють гомологічний ряд, першим представником якого є *фенол*.

Ще й тепер не втратив актуальності метод добування фенолу з кам'яновугільної смоли. Враховуючи велике значення фенолу і продуктів, які добувають на його основі, розроблено ряд синтетичних методів його добування. Найважливіші з них:

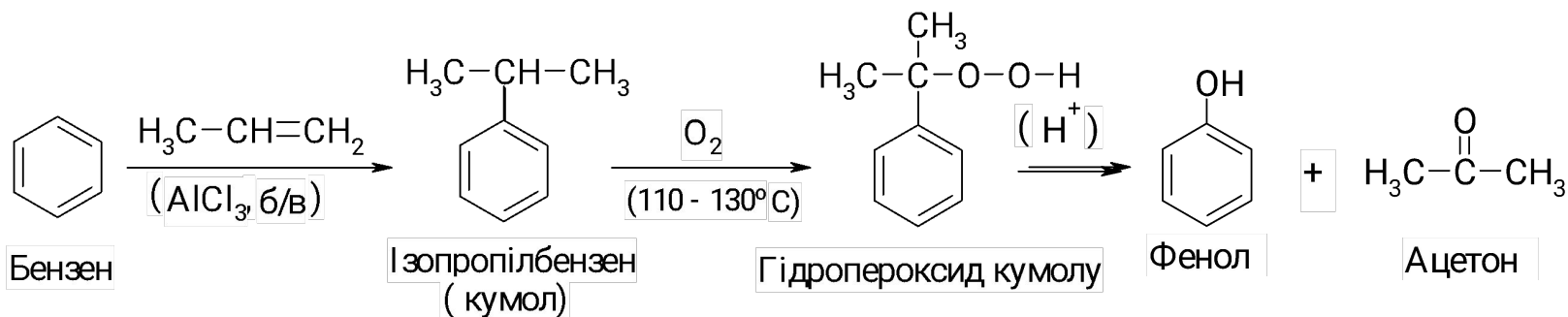
1. *Гідроліз арилгалогенідів* твердими їдкими лугами або перегрітою парою над каталізатором – один із сучасних промислових методів добування фенолів:



2. Лужний плав сульфокислот ароматичного ряду:



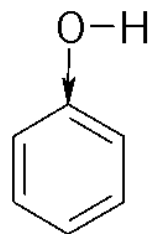
3. Окиснення ізопропілбензену (кумолу). Кумольний метод добування фенолу (метод Сергєєва), за яким одночасно можна добути два цінні продукти – фенол і ацетон, має найбільше промислове значення:



Фенол – біла кристалічна речовина з характерним запахом, має дезинфікуючі та антисептичні властивості. Фенол – отруйна речовина, при попаданні на шкіру утворює опіки.

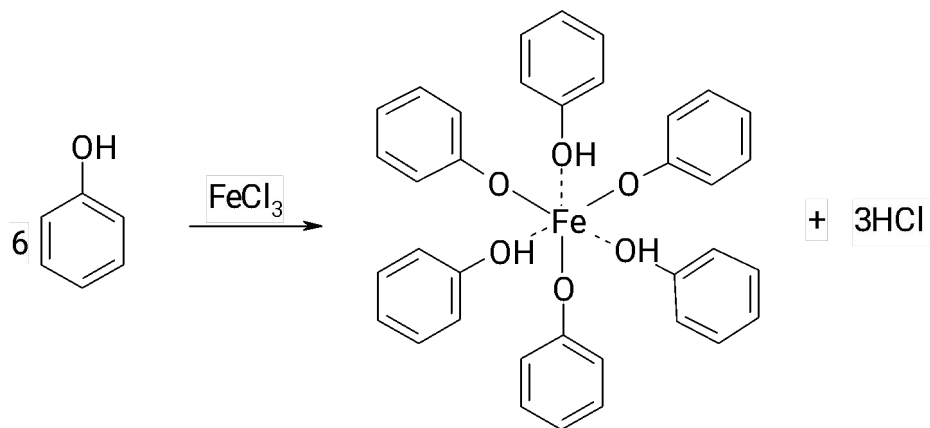
Фенол – класичний приклад для ілюстрації взаємного впливу атомів та груп атомів в молекулі.

1. Вплив фенілу на гідроксил полягає в тому, що феніл, як сильний акцептор електронів, відтягує електронну густину від атома Оксигену гідроксильної групи. Внаслідок спряження електронна густина на атомі Оксигену в молекулі фенолу зменшується, послаблюється зв'язок О–Н. Тому Гідроген досить легко протонізується (відщеплюється у вигляді протону):

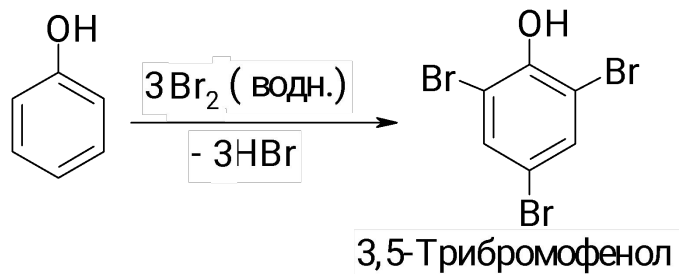
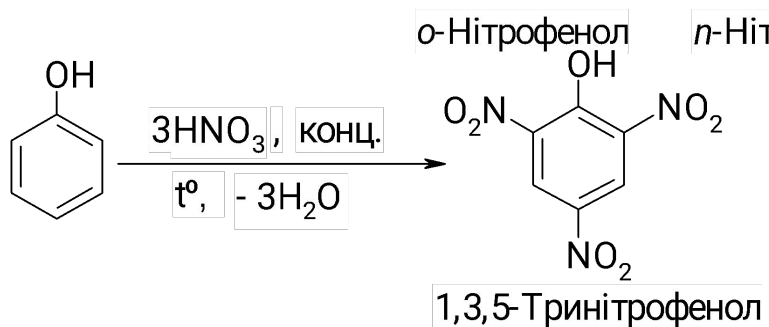
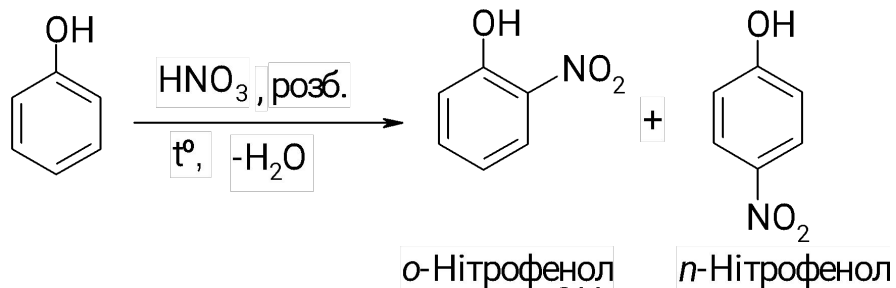


Саме легкість відщеплення протону характеризує міру кислих властивостей сполуки, а тому фенол називають ще *карболовою кислотою* (використовується як бактерицидний дезинфікуючий засіб).

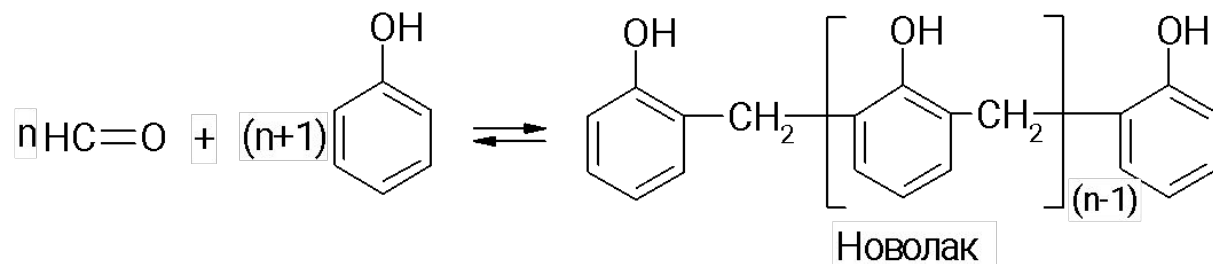
- Взаємодія з ферум(III) хлоридом зумовлює утворення комплексних сполук – фенолятів Феруму, які мають характерне забарвлення синіх, синьо-зелених та фіалкових відтінків, залежно від конкретного фенолу. Це якісна реакція на фенольну групу.



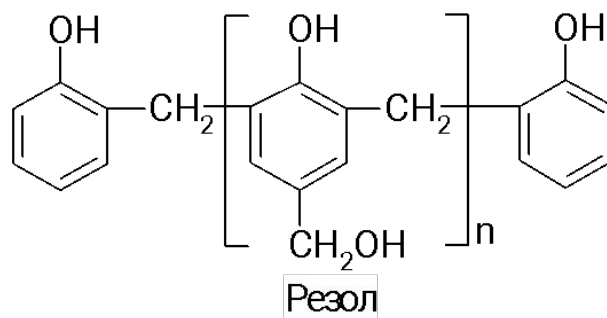
Реакції нітрування та галогенування фенолу (проходять в о- та п- положення):



Феноли легко вступають в реакції *конденсації* за електрофільним механізмом з різними сполуками. Так, фенол з формальдегідом у присутності кислого каталізатора утворює полімери лінійної будови – *новолачні смоли*:



За наявності надлишку формальдегіду і лужних каталізаторів утворюються *резольні смоли* (реактопласти, або термоактивні полімери) з розгалуженою лінійною будовою:



Фенол (гідроксибензен, карболова кислота) – безбарвна кристалічна речовина з характерним різким запахом, добре розчинна в більшості органічних розчинників, але обмежено розчинна у воді. Водний розчин застосовується як антисептик. Фенол – отруйна речовина, потрапляючи на шкіру, викликає опіки. Він використовується для добування барвників, пластмас, лікарських препаратів, ароматизуючих речовин тощо.

Крезоли добувають поряд з фенолом з кам'яновугільної смоли. Застосовують для добування штучних смол, а також в якості антисептиків.

Спирти є досить поширеними сполуками у природі і виконують в живих організмах різноманітні функції. Ще більш поширеними сполуками є похідні спиртів, серед яких перш за все слід відзначити етери та естери. Нижчі спирти та їх естери часто обумовлюють запах рослин і входять до складу так званих ефірних олій. Вищі спирти та їх естери входять до складу жирів, бджолиного воску, тощо.