

## Спирти. Феноли. Похідні спиртів.

### Основні питання теми:

1. Спирти: класифікація, склад, будова.
2. Номенклатура та ізомерія одноатомних насичених спиртів.
3. Фізичні властивості одноатомних насичених спиртів.
4. Добування одноатомних насичених спиртів.
5. Реакції одноатомних насичених спиртів.
6. Феноли: будова, фізичні властивості, реакції фенолів.
7. Похідні спиртів: етери.

### Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінськ: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія/ / Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

### Питання та завдання для самостійного опрацювання:

1. Зробити конспект питання: «Етери: будова, номенклатура, властивості, добування, реакції».
2. Підготувати реферативну доповідь на тему: «Вплив спиртів на організм людини».
- 3.

### Конспект лекції

Гідроксильна група (гідроксигрупа) —ОН є функціональною групою двох споріднених класів сполук — спиртів і фенолів (та їхніх багатоядерних аналогів).

*Спирти* — це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену (крім атомів Гідрогену ароматичного кільця) заміщені на гідроксильні групи. У молекулах *фенолів* (відповідно гідроксилохідних бензену і нафталену) гідроксильні групи сполучені безпосередньо з атомами Карбону ароматичного кільця.

### СПИРТИ

**Класифікація.** Спирти класифікують за кількома ознаками. 1. Залежно від кількості гідроксильних груп вони поділяються на *одноатомні*(R–ОН) — такі, що мають одну гідроксильну групу, *двоатомні* (R-(ОН)<sub>2</sub>)— мають дві гідроксильні групи, *три-, чотири-* та інші *багатоатомні* — мають відповідно три, чотири і більше гідроксигруп. Кількість гідроксильних груп у молекулі спирту називають *атомністю*. 2. Залежно від характеру вуглеводневого залишку розрізняють *насичені, ненасичені, ароматичні* та *гетероциклічні* спирти. 3. Залежно від характеру атома Карбону, з яким сполучена гідроксигрупа, спирти поділяються на *первинні*, якщо гідроксил розміщений біля первинного атома Карбону, *вторинні* — гідроксил біля вторинного атома Карбону і *третинні* — гідроксил біля третинного атома.

### ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

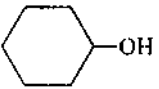
Найпростішою групою спиртів є насичені одноатомні спирти. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>ОН. Ненасичені спирти з одним подвійним зв'язком у ланцюгу мають загальну формулу C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>ОН. Таку саму загальну формулу мають спирти аліциклічного ряду (похідні циклоалканів). Ароматичні спирти, відповідно до визначення, можна розглядати як продукти заміщення атома Гідрогену на гідроксил у бічному вуглеводневому ланцюгу гомологів бензену, нафталену та інших ароматичних сполук. У найпростішому випадку, якщо цей ланцюг насичений, то загальна формула ряду таких спиртів Ar—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—ОН. Однак часто, особливо в природних об'єктах, трапляються ароматичні спирти складнішої будови — зі сполученням у вуглеводневому залишку різних елементів будови карбонового скелета: коричний спирт, терпінеол, ліналоол тощо.

**Номенклатура.** Давно відомі найпростіші спирти, а також деякі з тих, що вилучені з

природних, особливо рослинних, джерел, часто називають за *тривіальною номенклатурою*, наприклад деревний спирт  $\text{CH}_3\text{OH}$ , який можна добути сухою перегонкою деревини, винний спирт, коричний спирт тощо. За *замісничовою (радикало-функціональною) номенклатурою* спирти називають відповідно назві вуглеводневого залишку, з яким сполучена гідроксильна група, наприклад етиловий, пропілов, ізопропіловий спирти. За *раціональною номенклатурою* будь-який спирт розглядається як продукт заміщення одного або кількох атомів Гідрогену на вуглеводневі залишки в радикалі найпростішого спирту — метилового, який має назву *карбінол*. Наприклад, метилкарбінол, триметилкарбінол і т. д. 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 ланцюга починається з того кінця, до якого ближче розміщена функціональна група —ОН.

Таблиця . Номенклатура і фізичні властивості деяких одноатомних спиртів

№	Формула	Назва спирту	$T_{пл}$ °C	$T_{кип}$ °C	Густина, г/см <sup>3</sup>	Показник заломлення, n
1	$\text{CH}_3\text{OH}$	Деревний спирт (т.) Метилловий спирт (з.) Карбінол (р.) Метанол (с.)	-98,7	64,7	0,792	1,3286
2	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$	Винний спирт (т.) Етиловий спирт (з.) Метилкарбінол (р.) Етанол (с.)	-114,0	78,4	0,789	1,3614
3	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	<i>n</i> -Пропіловий спирт (з.) Етилкарбінол (р.) 1-Пропанол (с.)	-127,0	97,2	0,804	1,3856
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Ізопропіловий спирт (з.) Диметилкарбінол (р.) 2-Пропанол (с.)	-88,5	82,3	0,785	1,3771
5	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	<i>n</i> -Бутиловий спирт (з.) Пропілкарбінол (р.) 1-Бутанол (с.)	-89,6	117,5	0,810	1,3993
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	<i>втор</i> -Бутиловий спирт (з.) Метилетилкарбінол (р.) 2-Бутанол (с.)	—	99,5	0,808	1,3992
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутиловий спирт (з.) Ізопропілкарбінол (р.) 2-Метил-1-пропанол (с.)	—	107,3	0,801	1,3955
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутиловий спирт (з.) Триметилкарбінол (р.) 2-Метил-2-пропанол (с.)	25,5	82,8	0,788	1,3878
9	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—OH}$	Аміловий спирт (з.) Бутилкарбінол (р.) 1-Пентанол (с.)	-78,2	137,8	0,814	1,4100

10		Циклогексильовий спирт (з.) Циклогексанол (с.)	- 24,0	161,5	0,962	—
----	---	---	-----------	-------	-------	---

\* тривіальною (т), замісновою (радикало-функціональною) (з.), раціональною (р.), систематичною (IUPAC) (с.) номенклатурами.

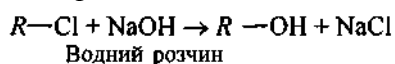
**Ізомерія.** В ряду насичених одноатомних спиртів можлива:

- ізомерія карбонового скелета вуглеводневого залишку;
- ізомерія положення гідроксильної групи в однакових ланцюгах;
- для ненасичених і циклічних спиртів існує *цис*-, *транс*-ізомерія;
- міжкласова ізомерія (одноатомні спирти—прості ефіри).

**Природні джерела.** Одноатомні спирти в природі у вільному стані трапляються в незначних кількостях, це переважно нижчі гомологи — метанол і етанол. Однак похідні спиртів, насамперед етери та естери, досить поширені і в окремих випадках застосовуються як промислові сировинні джерела добування деяких спиртів, наприклад метанол — з лігніну деревини, високомолекулярні спирти — з восків тощо.

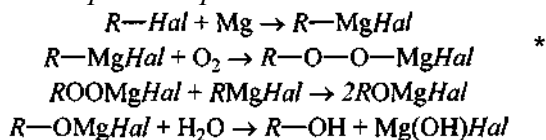
**Способи добування. 1. Добування з галогеналканів.**

А. Гідроліз галогеналканів є одним із найзагальніших способів добування спиртів:

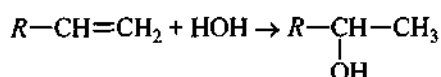


Цим способом добувають первинні, вторинні і третинні спирти, залежно від будови залишку R.

Б. Утворення пероксидів магнійгалогеналканів і їх подальше розщеплення:



2. Гідратація алкенів (приєднання елементів води до алкенів). Елементи води приєднуються до карбонових атомів ланцюга алкену за місцем розриву  $\pi$ -зв'язку відповідно до правила Марковникова:

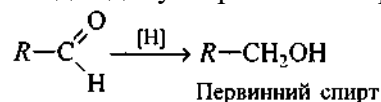


Найгірше реагує з водою етен. Зі збільшенням довжини карбонового ланцюга швидкість реакції зростає. Серед ізомерних алкенів швидше реагують сполуки з розгалуженою будовою. Реакція відбувається під час нагрівання і за наявності таких каталізаторів, як мінеральні кислоти (насамперед сульфатна і фосфатна), алюміній оксид, цинк хлорид тощо.

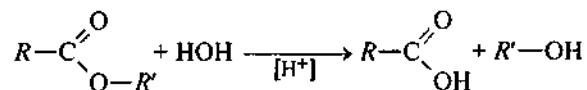
3. Добування з оксополук.

Відновлення оксополук та інших сполук, що містять оксогрупи. Як відновники застосовують водень у момент виділення, або ж водень за наявності каталізаторів, або ж комплексні гідриди металів (наприклад літійалюмогідрид  $LiAlH_4$ ).

Під час відновлення альдегідів утворюються первинні спирти:



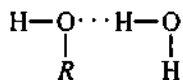
4. Гідроліз естерів. Цей метод застосовується для промислового добування високомолекулярних спиртів із природної сировини — восків — і належить до процесів кислотного каталізу:



**Фізичні властивості.** За агрегатним станом нижчі гомологи одноатомних насичених

спиртів, наприклад спирти нормальної будови, що містять до 11 атомів Карбону у ланцюгу, за звичайних умов є рідкими. Вищі гомологи є твердими речовинами. Густина всіх спиртів менша одиниці.

*Розчинність спиртів* у полярних і неполярних розчинниках залежить від того, яка частина загальної маси молекули припадає на гідроксильну групу. Нижчі спирти (до пропанолу включно) змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях (необмежено розчинні у воді) завдяки утворенню водневих зв'язків між молекулами спирту і води:

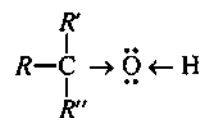


Наступні гомологи, починаючи з C<sub>4</sub>, обмежено розчинні у воді. З підвищенням молекулярної маси розчинність у воді поступово зменшується і для вищих спиртів практично дорівнює нулю.

Насичені спирти *незабарвлені*. *Запах* нижчих спиртів — характерний різкий «алкогольний», середніх гомологів — сильний неприємний «сивушний»; третинні спирти мають характерний запах плісняви; вищі — позбавлені запаху.

*За фізіологічним впливом* деякі спирти мають отруйну або наркотичну дію.

**Електронна будова молекул і хімічні властивості.** У загальному вигляді молекули будь-якого одноатомного насиченого спирту можна зобразити як

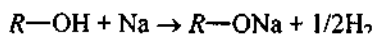


Оскільки атом Оксигену гідроксильної групи набагато більш електронегативний, ніж атоми Гідрогену та Карбону, то внаслідок зміщення електронної густини до атома Оксигену зв'язки О—Н і С—О поляризуються. Тому реакції спиртів можуть відбуватися з розривом як О—Н, так і С—О зв'язків.

#### **Хімічні властивості**

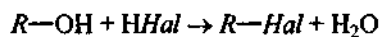
##### 1. Реакції заміщення.

*Взаємодія з активними металами.* Під час взаємодії з активними металами (К, Na, Mg) розривається зв'язок О—Н з утворенням продуктів заміщення атома Гідрогену в молекулі спирту на метал — алкоголятів:



Назва алкоголяту утворюється з назви алкільного залишку відповідного спирту додаванням до неї суфікса *-ат*. Наприклад, CH<sub>3</sub>ONa — метилат натрію, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK — етилат калію тощо. Алкоголяти є твердими безбарвними речовинами.

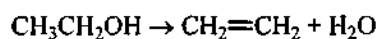
*Заміщення гідроксильної групи на атоми галогенів* є реакцією нуклеофільного заміщення.



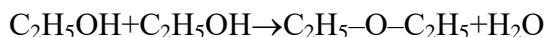
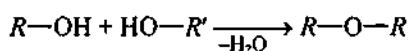
2. *Дегідратація, або дегідратування*, залежно від умов проведення реакції, наявних каталізаторів і будови молекул спирту може відбуватися переважно в одному з двох напрямків: внутрішньо- або міжмолекулярно.

А. *Внутрішньомолекулярна дегідратація* потребує більш високих температур (до 200—350 °С у випадку вторинних і первинних спиртів). Каталізатори процесу можуть бути як гетерогенні (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так і гомогенні (сульфатна, фосфатна, щавлева кислоти, йод, ZnCl<sub>2</sub>).

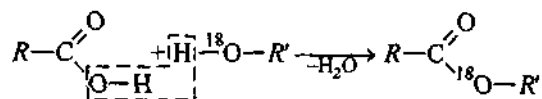
У результаті внутрішньомолекулярної дегідратації зі спиртів (за винятком метанолу) утворюються етиленові вуглеводні, наприклад:



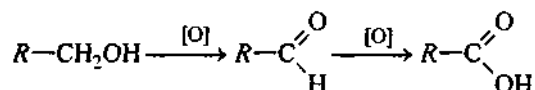
Б. *Міжмолекулярна дегідратація* відбувається в м'якших умовах, ніж внутрішньомолекулярна, між молекулами одного й того самого спирту або різних спиртів за схемою:



3. *Естерифікація* (застаріла назва — «естерифікація») — це взаємодія спиртів з органічними або мінеральними кислотами, з утворенням естерів. Останні можна розглядати або як продукт заміщення атома Гідрогену в гідроксильній групі кислоти на алкільний залишок, або, навпаки, як продукт заміщення атома Гідрогену в спиртовому гідроксилі на ацил, тобто як *продукт ацилування спирту*.

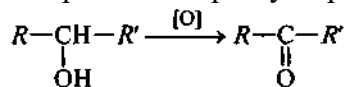


4. *Окиснення* відбувається по-різному для первинних, вторинних і третинних спиртів, а тому має

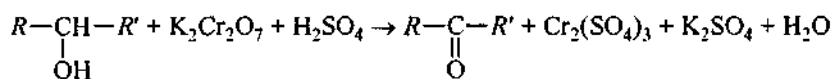
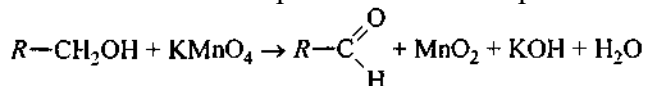


велике значення для встановлення будови цього класу сполук.. У цьому разі з первинних спиртів утворюються альдегіди, що при подальшому окисненні можуть переходити в кислоти:

Із вторинних спиртів утворюються кетони:



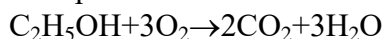
Окиснення калій перманганатом чи хромовою сумішшю:



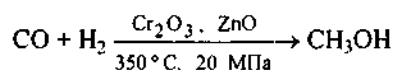
Використання кисню за наявності подрібненої міді потребує вищих температур. Нагрівання парів спирту над подрібненою міддю за температури 280—300 °С зумовлює відщеплення Гідрогену, тобто *дегідрування*, або *дегідрогенізацію*, що також є одним із видів окиснення:



## 5. Горіння



**Окремі представники.** *Метанол* (метиловий спирт, карбінол, деревний спирт) своєю тривіальною назвою зобов'язаний тому, що протягом багатьох років його єдиним джерелом були продукти сухої перегонки деревини (перегонки без доступу повітря). Його можна добути будь-яким із загальних способів добування спиртів, але нині — майже виключно із *синтез-газу* (водяного газу, збагаченого воднем):

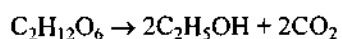


Метанол ( $T_{кип} = 64,7^\circ C$ ) необмежено змішується з водою, має слабкий специфічний запах, що нагадує запах етанолу. Дуже токсичний: потрапляння в організм близько 10 мл  $CH_3OH$  викликає сліпоту, а більші кількості (близько 30 мл) призводять до летального кінця. Використовується лише для технічних потреб, як розчинник лаків і палітур, як сировина для

добування формальдегіду, органічних барвників та ін. Метанол — перспективне паливо для двигунів внутрішнього згоряння.

*Етанол* (етиловий спирт, метилкарбінол, винний спирт) зазвичай називають просто «спиртом». Це безбарвна рідина ( $T_{\text{кип}} = 78,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ), з характерним алкогольним запахом. Необмежено змішується з водою й утворює з нею азеотропну суміш складу: 95,57 % спирту і 4,43 % води. Ректифікацією (перегонкою) добувають очищений від домішок ~ 95%-й спирт, що називається *ректифікатом* і застосовується, головним чином, для харчових і медичних потреб. У разі потреби спирт зневоднюється спеціальними методами (азеотропною перегонкою з бенzenом або нагріванням з речовиною, що хімічно зв'язує воду зі спирту) і одержується так званий *абсолютний спирт*—100%-й етанол. Останній є дуже гігроскопічним. У техніці і в лабораторній практиці звичайно концентрація етанолу дорівнює об'ємній частці, вираженій у відсотках або градусах, і вимірюється ареометром.

За обсягом виробництва етанол посідає одне з перших місць серед продукції хімічної промисловості. Одним із найпоширеніших методів добування етанолу для харчової і фармацевтичної промисловості є бродіння цукристих речовин (див. розд. 3.5.1), наприклад глюкози за наявності дріжджів (*Saccharomyces cerevisiae*):



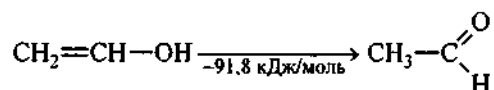
Етанол застосовується майже в усіх галузях народного господарства: для добування синтетичного каучука, виготовлення лаків і оліф, барвників, як розчинник, для виготовлення спиртних напоїв, фармацевтичних препаратів тощо. Етанол має дезінфікуючі властивості і застосовується як антисептик у хірургії. З іншого боку — це найпоширеніший наркотик.

Дія спирту на організм людини

Концентрація спирту в крові, мас. частка, %	Дія на людину (вагою 70 кг), що рідко вживає алкоголь
0,5	Підвищена психічна і фізична активність, удавано заспокійлива дія
1,0	Сп'яніння, втрата координації рухів, неможливість зосередитись, втрата контролю над собою
1,5	Сильне сп'яніння, отруєння
3,0	Втрата свідомості
5,0	Тяжке отруєння, можливий летальний кінець

Ароматичні спирти: *Бензиловий спирт*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{OH}$  є безбарвною рідиною, яка має приємний запах. Він поширений у природі, оскільки входить до складу багатьох естерних олій, наявний як компонент суміші речовин, що зумовлюють запах печеного пшеничного хліба.

Ненасичені спирти: найпростіший з можливих ненасичених спиртів — *вініловий спирт* — практично не існує у вільному стані, оскільки ізомеризується в термодинамічно стійкіший оцтовий альдегід:



*Аліловий спирт*  $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$  є стабільною за звичайних умов речовиною. Це рідина з різким запахом, добре розчинна у воді

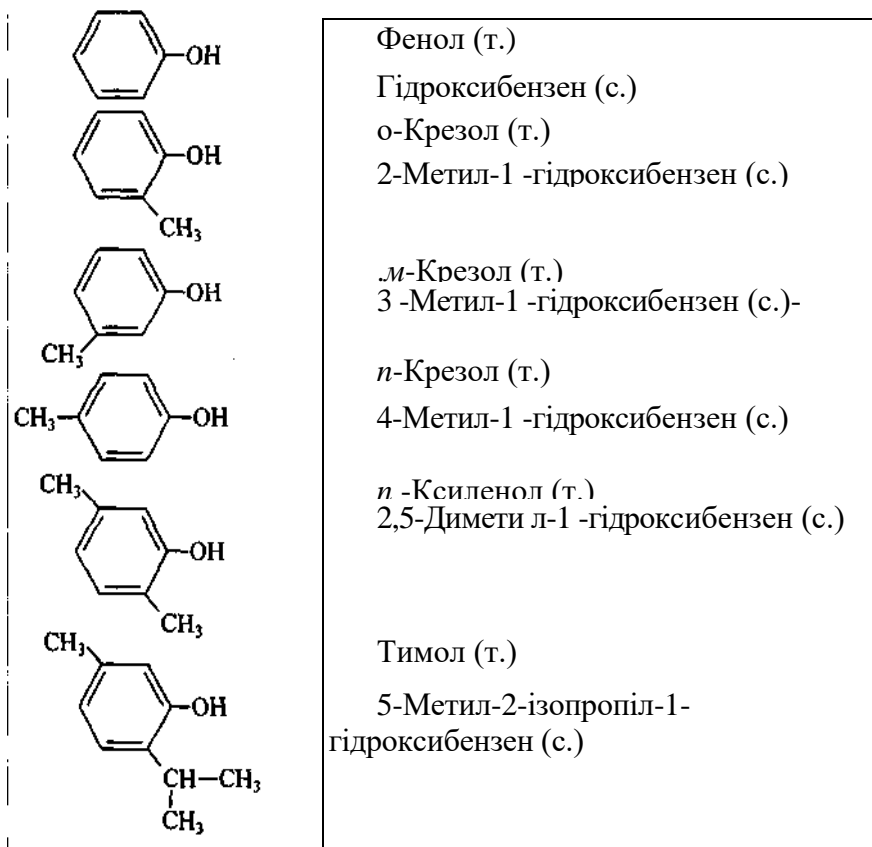
## ФЕНОЛИ

Феноли можна розглядати як продукти заміщення одного або кількох атомів Гідрогену ароматичного кільця на гідроксигрупи. Тобто на відміну від ароматичних спиртів у цих сполуках гідроксигрупи сполучені безпосередньо з атомами Карбону ароматичного кільця.

**Класифікація.** Залежно від типу ароматичного кільця розрізняють феноли (гідроксипохідні бензену), нафтоли (похідні нафталену), антроли (похідні антрацену) тощо. Кожна з цих груп сполук, у свою чергу, поділяється залежно від кількості гідроксильних груп на одно-, дво-, триатомні сполуки і сполуки більшої атомності.

## ОДНОАТОМНІ ФЕНОЛИ

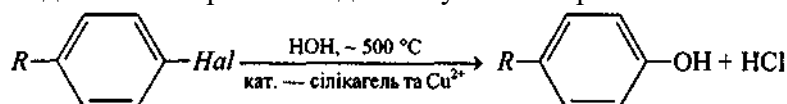
**Номенклатура та ізомерія.** Найпростішим одноатомним фенолом є гідроксибензен, його найчастіше називають просто фенолом, або карболовою кислотою. За номенклатурою ІЮРАК феноли розглядають як заміщені бензени, причому нумерація починається від атома С, з яким сполучена гідроксигрупа, і в такому напрямку, щоб виконувалось *правило локантів* — сума локантів повинна бути мінімальною. Однак здебільшого для фенолів, як і для інших ароматичних сполук, застосовуються тривіальні назви. Взаємне розміщення замісників, як і в інших похідних бензену, відзначають префіксами *орто*-, *мета*-, *пара*-.



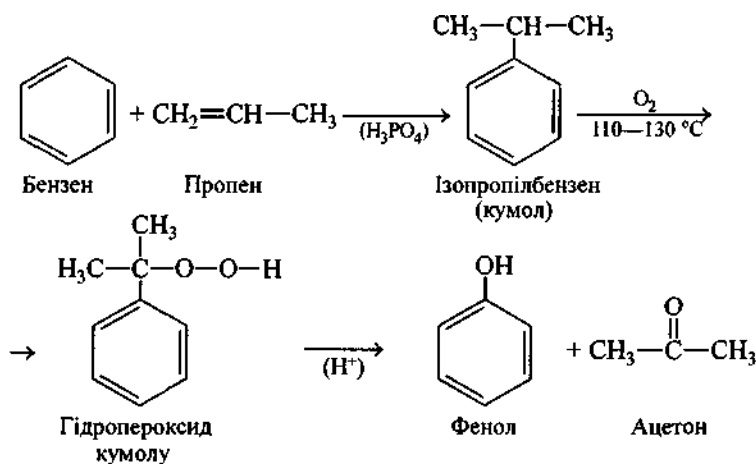
**Природні джерела та способи добування.** Фенол і його гомологи добуваються під час сухої перегонки деревини, а в більшій кількості — під час сухої перегонки (коксування) кам'яного, бурого вугілля, торфу. Фенол та крезолі містяться у фракції кам'яновугільної смоли, що відганяється за температури 170—270 °С. У разі обробки цієї фракції лугом утворюються добре розчинні у воді феноляти, які легко відокремлюються від нерозчинних у воді вуглеводнів. Після того вільні феноли виділяють з фенолятів шляхом обробки СО, або розбавленою мінеральною кислотою.

**Синтетичні методи добування.** Враховуючи те, що світове використання фенолу становить мільйони тонн, розроблено ряд синтетичних методів його добування. Розглянемо найважливіші з них.

1. *Гідроліз ароматичних галогеновмісних сполук* твердими їдкими лугами або перегрітою парою над каталізаторами — один із сучасних промислових методів добування фенолів:



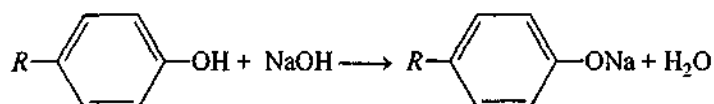
2. *Кумольний спосіб*, розроблений групою вчених під керівництвом П. Г. Сергєєва, є економічно найвигіднішим, оскільки дає змогу добути два цінні продукти — фенол і ацетон, використовуючи пропан-пропену фракцію газів крекінгу нафти за схемою:



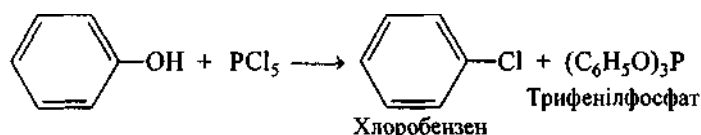
**Фізичні властивості.** Одноатомні феноли здебільшого є кристалічними речовинами, хоча деякі з них — рідини, легко леткі з водяною парою. Феноли безбарвні, мають характерний різкий запах, зумовлюють сильну антисептичну дію. Феноли розчинні в більшості органічних розчинників, а у воді обмежено розчинні лише нижчі гомологи. Високі температури кипіння фенолів порівняно з відповідними спиртами зумовлені значною асоціацією їх молекул за рахунок водневих зв'язків.

**Хімічні властивості.** Хімічна поведінка фенолів зумовлена, з одного боку, наявністю в їхніх молекулах гідроксигрупи й ароматичного кільця, а з другого — має ряд особливостей, спричинених взаємним впливом цих груп.

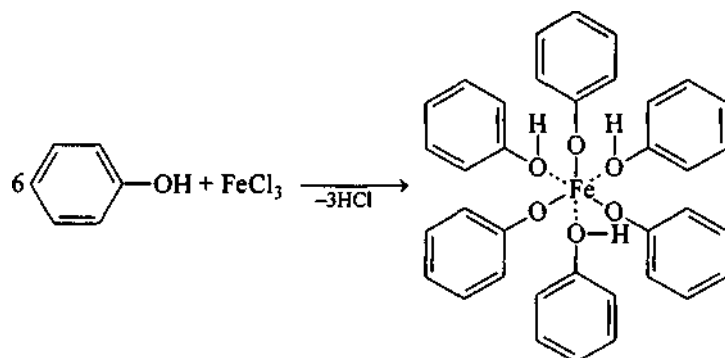
**Реакції фенольного гідроксилу.** 1. *Взаємодія з водніми розчинами лугів.* Посилення кислотних властивостей фенолів порівняно зі спиртами позначається тим, що феноли реагують не тільки з лужними металами, а й з водними розчинами лугів, утворюючи солі — феноляти:



2. *Заміщення гідроксилу на галоген* відбувається лише під дією галогенідів фосфору, значно гірше, ніж у спиртів, і з невеликим виходом:

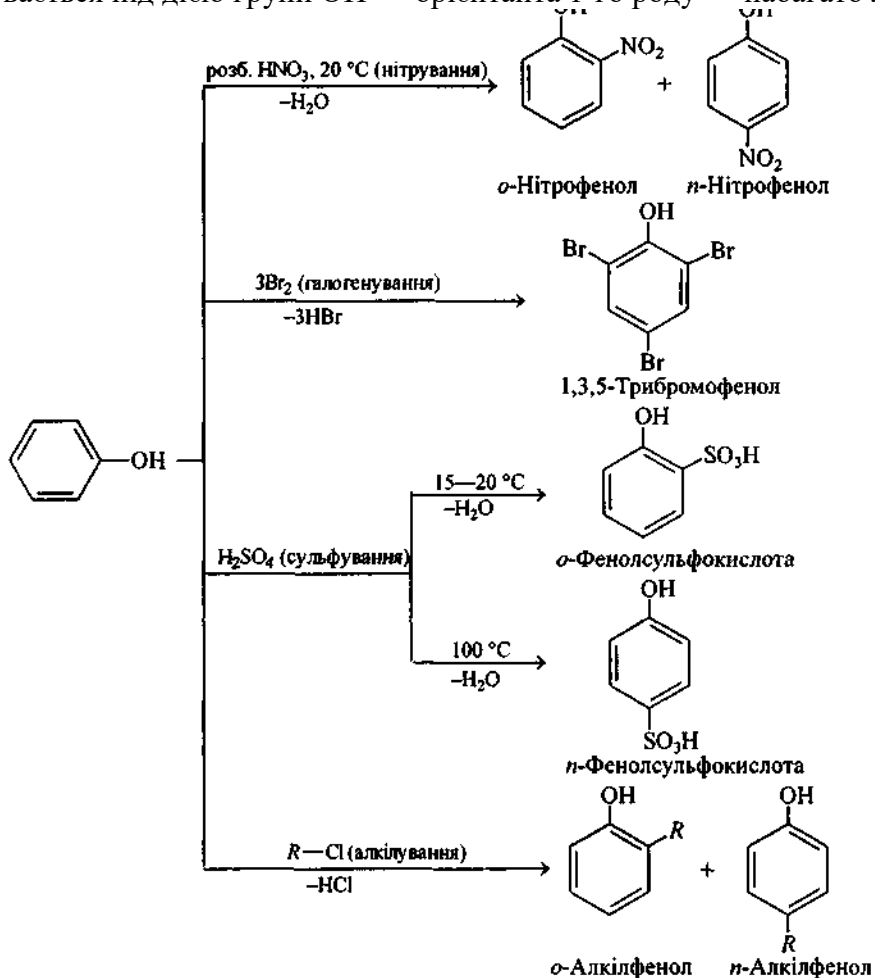


3 *Взаємодія з ферум(III) хлоридом* FeCl3 зумовлює утворення комплексних сполук — фенолятів Феруму, які мають характерне забарвлення синіх, синьо-зелених та фіалкових відтінків, залежно від конкретного фенолу.





**Реакції бензенowego кільця.** 1. Електрофільне заміщення в бензеновому кільці ( $S_E$ ) відбувається під дією групи OH — орієнтанта 1-го роду — набагато легше, ніж у бензену:



2. Гідрування фенолу відбувається при 150 °C і тиску 20-10<sup>2</sup> кПа за наявності каталізатора — подрібненого нікелю на алюміній оксиді — і є основним промисловим методом добування циклогексанолу:

3. Окиснення фенолів відбувається досить легко, навіть киснем повітря, і супроводжується зміною забарвлення. Гідроксильна група підвищує сприйнятливність кільця до дії окиснювачів, при цьому склад продуктів окиснення залежить від природи окиснювача й умов перебігу реакції. Так, у результаті дії пероксиду гідрогену або їдких лугів утворюються дво- і триатомні феноли, наприклад (утворення пірокатехіну, 1,2-дигідробензену):

