

Л.6. Загальна характеристика одноатомних спиртів. Будова молекули. Поняття про водневий зв'язок. Насичені одноатомні спирти. Загальна характеристика. Фізичні та хімічні властивості. Застосування. Добування.

План.

1. Загальна характеристика спиртів.
2. Класифікація та номенклатура. Ізомерія спиртів.
3. Фізичні властивості насичених одноатомних спиртів
4. Способи добування.
5. Хімічні властивості.
6. Окремі представники.
7. Застосування.

Спирти — похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені гідроксильними групами (-ОН). Гідроксильну групу зв'язану з sp^3 -гібридизованим атомом Карбону називають спиртовою. Органічні сполуки з двома гідроксильними групами називаються діолами, з трьома — тріолами і т. д. В українській мові їх також називають багатоатомними спиртами.

Історія спирту. Етиловий спирт (рослинний хмільний напій, що його містить), був відомий людству з глибокої давнини. Приблизно за 8000р до н.е.люди виготовляли легкі спиртні напої з фруктів і меду. Вперше спирт з вина отримали в 6-7ст арабські хіміки, а першу пляшку міцного алкоголю (прообразу сучасної горілки) виготовив перський алхімік Ар-Рази в 860 році. У Європі етиловий спирт був отриманий із продуктів бродіння в 11-12ст в Італії. До Росії спирт вперше потрапив у 1386р, коли генуезьке посольство привезло його з собою під назвою «аква віта» і презентувала царського двору. У 1660 році англійський хімік Роберт Бойль вперше отримав зневоднений етиловий спирт, а також відкрив його деякі фізичні і хімічні властивості, (здатність C_2H_5OH) бути високотемпературним паливом для пальників. Абсолютний (безводний) C_2H_5OH був отриманий у 1796 році російським хіміком Т.Є. Ловіцем. У 1842 році німецький хімік Якоб Генріх Вільгельм Шіль (1813-1889) відкрив, що спирти утворюють гомологічний ряд, відрізняючись на деяку постійну величину. Щоправда, він помилився описавши її як C_2H_2 . Через два роки хімік Шарль Жерар встановив правильну гомологічну різницю CH_2 і передбачив формулу і властивості невідомого в ті роки пропілового спирту.

У 1850 році англійський хімік Олександр Вільямсон, досліджуючи реакцію алкоголятів з етильодидом, встановив, що C_2H_5OH є похідним від води з одним зміщеним Гідрогеном, експериментально підтвердив формулу C_2H_5OH Вперше синтез C_2H_5OH був проведений у 1854 р фр хіміком Марселен Бертло. при взаємодії конц. H_2SO_4 і C_2H_4

Перше дослідження CH_3OH було проведено в 1834р фр хіміками Жаном-Батистом Дюма і Еженом Пеліго; вони назвали його «метиловим або деревним спиртом», так як він був виявлений в продуктах сухої перегонки деревини. Синтез CH_3OH з метилхлориду здійснив французький хімік Марселен Бертло в 1857р. Ним же вперше був відкритий в 1855р ізопропіловий спирт, синтезований дією на C_3H_6 розчином H_2SO_4

Класифікація спиртів R–ОН.

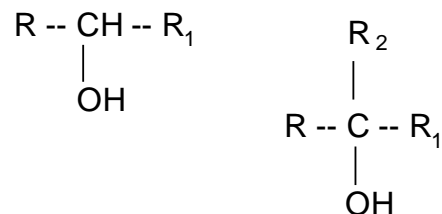
- За кількістю груп –ОН:

одноатомні CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; двоатомні – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$; багатоатомні – $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

- За природою вуглеводневого радикала: насичені: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$; ненасичені: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$
ароматичні $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{OH}$

- Залежно від того, з яким атомом Карбону (первинним, вторинним чи третинним) зв'язана гідроксильна група: первинні, вторинні і третинні спирти.

Загальна формула одноатомних спиртів $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ - первинний



Вторинний третинний

Назви спиртів походять від назв вуглеводневих радикалів, що входять до складу молекули спиртів. Міжнародні їх назви утворюються з назв відповідних вуглеводів з додаванням закінчення ол. Наприклад, CH_3-OH — метиловий спирт, або метанол; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ — етиловий спирт, або етанол і т. д.

Спирти, як і вуглеводні, утворюють гомологічні ряди. Кожний наступний член цього ряду відрізняється від попереднього на гомологічну різницю $-\text{CH}_2-$.

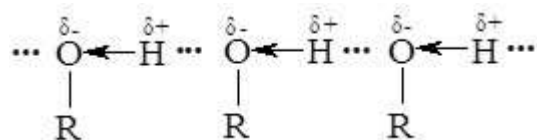
Ізомерія Для спиртів характерна **структурна ізомерія**. Ізомерія у ряду спиртів розпочинається з третього члена гомологічного ряду. Ці ізомери відрізняються положенням гідроксильної групи. Для наступного члена гомологічного ряду структурна ізомерія обумовлена не тільки положенням гідроксилу, але й будовою карбонового ланцюга.

За місцем розташування групи -ОН

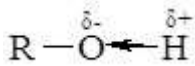
Фізичні властивості насичених одноатомних спиртів

Нижчі спирти (з малою кількістю атомів С в молекулі) при звичайній температурі - безбарвні рідини з характерним запахом; а вищі, починаючи з $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{OH}$, — тверді речовини.

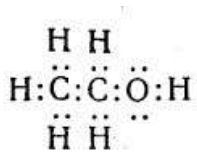
Спирти мають високі температури кипіння, які зростають при збільшенні молекулярної маси. Це обумовлено тим, що спирти, як і вода, є асоційованими рідинами. Їх молекули здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки, сполучаючись при цьому в довгі ланцюги — асоціати.



Перші члени гомологічного ряду спиртів змішуються з водою в усіх співвідношеннях. З зростанням молекулярної маси розчинність спиртів зменшується. Усі спирти легші від води.

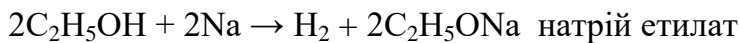


Інші атоми Гідрогену, котрі зв'язані безпосередньо з Карбоном, у реакцію не вступають. На прикладі цих реакцій науковці вперше зустрілись з явищем впливу одних атомів на інші в молекулі. Суть цього впливу можна показати на прикладі молекули етилового спирту, електронну будову якої можна зобразити в такому вигляді:

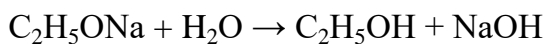


Гідроксильний атом Гідрогену займає в молекулі особливе положення. На відміну від інших атомів Гідрогену, він не безпосередньо зв'язаний з атомом Карбону, а через Оксиген. Атом Оксигену, як активніший елемент більше, ніж Карбон, відтягує до себе спільну електронну пару. Внаслідок цього гідроксильний атом Гідрогену слабкіше зв'язаний в молекулі, ніж інші атоми Гідрогену, і є більш «рухливим», тому порівняно легко витісняється атомом металу. Реакції спиртів з металами в дечому нагадують реакції кислот з металами. В молекулах спиртів гідроксильні атоми Гідрогену значно тісніше зв'язані з Оксигеном, ніж у молекулах кислот. Тому спирти на відміну від кислот не дисоціюють у воді і іонів Гідрогену не утворюють.

1. Спирти взаємодіють з лужними металами, утворюючи алкоголяти:.



Під дією води алкоголяти розкладаються з утворенням спирту та лугу, оскільки вода виявляє сильніші кислотні властивості:

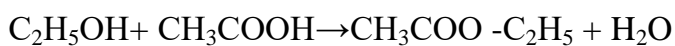


З лугами спирти практично не взаємодіють, оскільки серед продуктів реакції з'являється вода, яка розкладає утворений алкоголят: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$

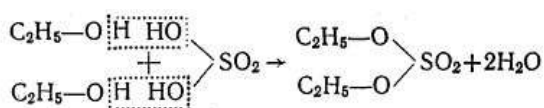
Для зміщення рівноваги в бік утворення алкоголяту, з реакційної суміші слід видаляти воду.

2. Взаємодія з карбоновими кислотами.

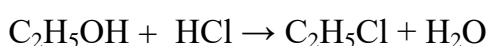
При нагріванні спиртів з карбоновими кислотами в присутності конц H_2SO_4 утворюються естери (складні ефіри). Це – реакція естерифікації. При цьому за рахунок гідроксильної групи кислоти і гідроксильного атома Гідрогену спирту утворюється молекула води, а за рахунок залишків молекул кислоти і спирту — молекули естеру.



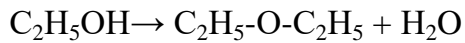
При легкому нагріванні (не вище 100°C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з H_2SO_4 утворюється сульфатноетиловий естер або диетилсульфат



3. Взаємодія з галогеноводнями. При взаємодії спиртів з галогеноводневими кислотами відбувається заміщення гідроксильної групи на атом галогену.

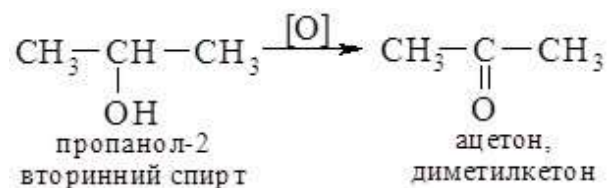
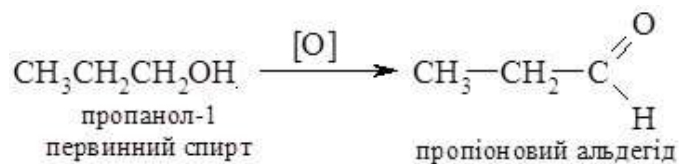


4. Дегідратація спиртів. Залежно від умов реакції, відщеплення молекули води може відбуватися внутрішньомолекулярно або міжмолекулярно. Внутрішньо-молекулярна дегідратація спиртів відбувається за температури близько 180⁰С у присутності концентрованих H₂SO₄ або H₃PO₄, алюміній оксиду. При цьому утворюються алкени. C₂H₅OH → C₂H₄ + H₂O
При нижчій температурі (близько 140⁰С) та наявності каталітичної кількості мінеральної кислоти відбувається міжмолекулярна дегідратація:



В результаті відщеплення молекули води від двох молекул спирту, утворюються етери. Етери – органічні сполуки, у молекулах яких два вуглеводневих радикали з'єднані між собою через атом Оксигену. Їх загальна формула R–O–R. Диетиловий етер C₂H₅-O-C₂H₅ одна із перших речовин, яку почали застосовувати у медицині, як препарат для загального наркозу. Ще у 1832 р. Лонг (США) застосував ефір як анестезуючий засіб при хірургічних втручаннях.

5. Реакції окиснення. Первинні, вторинні та третинні спирти окиснюються по-різному. Первинні та вторинні спирти легко окиснюються з утворенням карбонільних сполук – відповідно альдегідів чи кетонів. Як окисники використовують KMnO₄ або хромову суміш, які окиснюють спирти вже за кімнатної температури.



Третинні спирти за цих умов не окиснюються. В більш жорстких умовах окиснення супроводжується розривом С–С зв'язків з утворенням суміші карбонових кислот.

При горінні спиртів утворюється карбон (IV) оксид та вода: C₂H₅OH + 3O₂ → 2CO₂ + 3H₂O

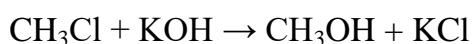
Окремі представники.

Метиловий спирт (метанол, деревний спирт) CH₃OH – родоначальник гомологічного ряду спиртів. Безбарвна рідина, легко змішується з водою, спиртами, іншими органічними розчинниками. Одержують метанол із синтез-газу при нагріванні за наявності каталізатора:



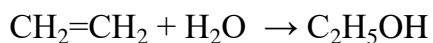
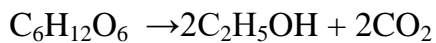
або з карбон (II) оксиду та водню при нагріванні: CO + 2H₂ → CH₃OH

До 1923 р. метанол одержували виключно сухою перегонкою деревини, тому його ще називають деревний спирт. Вперше метиловий спирт у чистому вигляді виділили Ж.Дюма та Е. Пеліго у 1834р. і встановили його формулу (CH₃OH), а також сформулювали уявлення про спирти, як окремий клас органічних сполук. Вперше метанол синтезував П. Бертелло у 1858 р.:



Метиловий спирт надзвичайно отруйний. Попадання в організм людини біля 30 г метанолу викликають смерть, а менші дози руйнують зоровий нерв і ведуть до втрати зору.

Етиловий спирт (від гр. aether – повітря, етер, та hyle – дерево, речовина)(етанол, винний спирт) C_2H_5OH . Безбарвна легко рухлива рідина, з характерних запахом і пекучим смаком. Змішується у всіх співвідношеннях з водою, іншими спиртами. Входить до складу алкогольних напоїв. У невеликих кількостях викликає стан алкогольного сп'яніння, збільшення дози веде до наркотичного стану. У середні віки спирт вважали найкращими ліками і навіть називали “вода життя” (лат. aqua vitae). Інша назва етанолу – “вогняна вода” (лат. aqua ardens) вказувала на його властивості. Етиловий спирт широко застосовують як сировину в органічному синтезі, як розчинник, у фармації та медицині для виготовлення настоянок, екстрактів, як дезинфікуючий засіб. У промисловості етанол одержують бродінням вуглеводів рослинного походження та гідратацією етилену у присутності концентрованої H_2SO_4 :



Вперше цю реакцію здійснив французький хімік П. Бертло, який був не тільки чудовим хіміком, але й очолював Міністерство народної освіти та вишуканих мистецтв, а також був Міністром іноземних справ Французької республіки.

Застосування Спирти використовують, як проміжні продукти для основного органічного синтезу; як паливо; у виробництві розчинників, синтетичних миючих засобів, парфумерії та косметики; в харчовій і фармацевтичній промисловості.

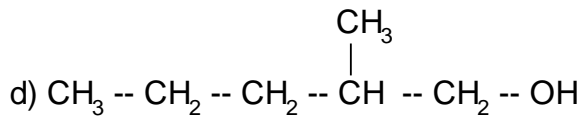
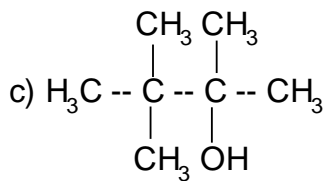
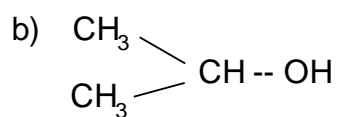
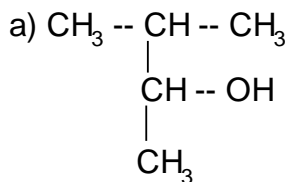
Застосування спиртів як палива

Для паливних цілей в даний момент використовуються в промислових об'ємах три спирти: метанол, етанол і бутанол, що пов'язано, насамперед, з їх комерційною доступністю та можливістю масового виробництва з рослинної сировини (крім метанолу). 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. Також окремим напрямом є використання метанолу для переестерифікації жирів у виробництві біодизеля.

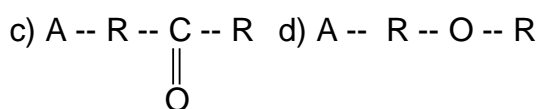
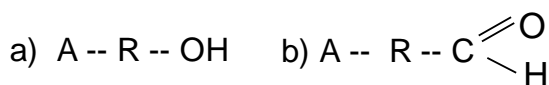
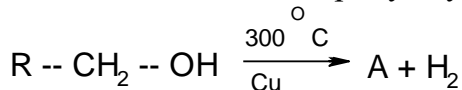
Найпоширенішим паливним спиртом є етанол. Основні причини, які дали поштовх активному вивченню спиртів як альтернативного палива, це:

зростання цін на нафту і природний газ, а також вичерпність цих ресурсів в найближчому майбутньому; спирти володіють високими експлуатаційними характеристиками, а продукти згоряння містять менше шкідливих речовин; спирти можуть виготовлятися біохімічним методом з відходів харчової, деревообробної та целюлозно-паперової промисловості, тим самим вирішуючи одночасно проблему утилізації.

Разом з тим, масове використання цих спиртів, як моторного палива, крім суто економічних причин, має низку недоліків: метанол і етанол мають порівняно з бензином меншу енергоефективність і, відповідно, забезпечують більші витрати; низькі температури кипіння спиртів можуть бути причиною утворення парових пробок, що може істотно ускладнити роботу двигуна; гігроскопічність спиртів, а також їх розчинність у воді може привести до різкого зниження потужності при потраплянні вологи в паливну систему; спирти мають істотно більш



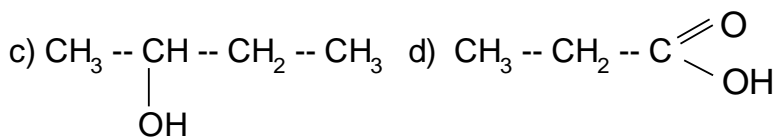
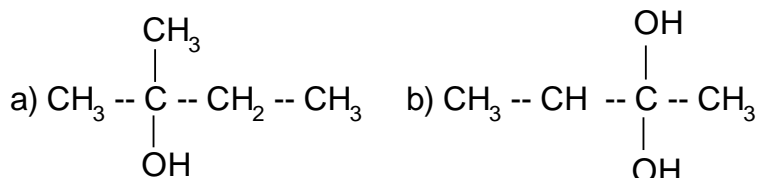
3. Вказати кінцевий продукт у схемі реакції:



4. Вказати назви спиртів.

1. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$
2. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$
3. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$
4. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

5. Вказати формулу речовини, яка утворюється при окисненні пропанолу:



6. Здійснити перетворення. Вказати речовини А і Б

Пропан \rightarrow А \rightarrow 1,2-дибропропан \rightarrow Б \rightarrow динатрійпропан -1,2-діол.

7. Написати рівняння хімічних реакцій між такими речовинами:

- a) взаємодія двох молекул спиртів між собою;
- б) взаємодія насиченого одноатомного спирту з натрієм;
- в) взаємодія насиченого одноатомного спирту з карбоною кислотою;
- г) дегідратація пропену в присутності каталізатора;
- д) взаємодія насиченого одноатомного спирту з магній органічною сполукою.

8. Написати рівняння реакцій між такими речовинами:

- a) 1,2,3-трихлоропропан і вода;

- б) пента-2,3, 4-тріол і етанова кислота;
- в) пропан-1,2,3 –тріол і гідроген бромід;
- г) пента-1,5-діол і металічний калій;
- д) пропан-1,2,3-тріол і нітратна кислота.

9. Етиленгліколь належить до:

- а) насичених одноатомних спиртів;
- б) ненасичених багатоатомних спиртів;
- в) ненасичені одноатомні спирти;
- г) насичені двохатомні спирти.

10. Вказати речовину яку використовують як антифриз для охолодження автомобільних двигунів:

- а) диетиленгліколь;
- б) етиленхлорогідрин;
- в) 1,3-бутандіол;
- г) етиленгліколь;

Література

1. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа, 1992. – 503 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 592 с.
3. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.