

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

Спирты

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов
направлений 280101 – Безопасность жизнедеятельности в техносфере и
270100 – Строительство

НИЖНИЙ НОВГОРОД

ННГАСУ

2009

УДК 546 (075.8)

Спирты. Методические указания к выполнению лабораторных работ по органической химии. – Н. Новгород. Издание ННГАСУ, 2009 г.

Рассмотрены особенности строения, номенклатуры и реакционная способность, способы получения одноатомных и многоатомных спиртов. Приведен лабораторный эксперимент, связанный с изучением физических и химических свойств отдельных представителей этих классов.

Составители: И. И. Пестова,
И. А. Шубников,
О. М. Захарова

Редактор: д. х. н., профессор В. А Яблоков;

1. Строение молекул

Спиртами называют производные углеводородов алифатического ряда, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными (гидрокси) группами -ОН. По числу гидроксильных групп спирты подразделяют на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т. д. С другой стороны, одноатомные спирты можно рассматривать как производные воды, где один атом водорода замещен алкильной группой.

На рисунке 1 изображены длины связей и валентные углы в метило-вом спирте. Согласно значению валентных углов 109 и 110° атомы углерода и кислорода находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Длина связи О-Н в спиртах примерно такая же, что и в воде.

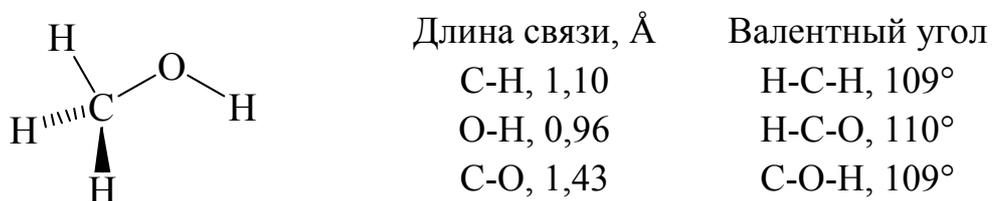


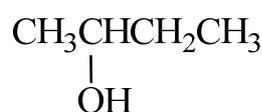
Рис. 1. Строение метилового спирта.

2. Номенклатура

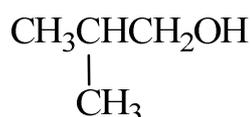
Подобно другим классам органических соединений, для спиртов существует несколько различных способов названия. Согласно одной системе названий (рациональная номенклатура), спирты называют по алкильной группе:



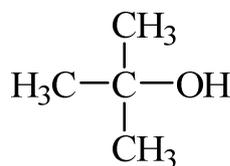
n-бутиловый спирт



втор-бутиловый спирт

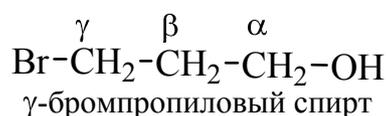


изо-бутиловый спирт



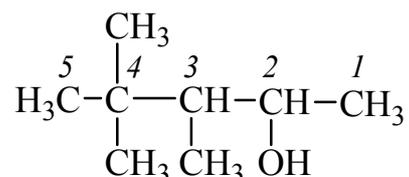
трет-бутиловый спирт

По данной номенклатуре положение заместителя в алкильной группе спирта обозначается буквами греческого алфавита:



Такая система названий неудобна и неоднозначна.

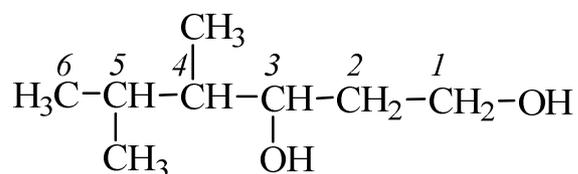
В современной номенклатуре ИЮПАК для названия спиртов к названию углеводорода добавляется суффикс «ол», т.е. спирты представляют собой класс *алканолов*. Для обозначения корня выбирают самую длинную цепь, содержащую функциональную группу –ОН. Эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе всего находится гидроксильная группа. Заместители, в том числе атомы галогена, обозначаются в префиксе, а нумерация определяется ОН-группой:



3,4,4-триметилпентанол-2

Спирты, содержащие две гидроксильные группы, носят название диолов или гликолей. Трехатомные спирты называют триолами или глицеринами, спирты с большим числом гидроксильных групп носят общее название полиолы.

В номенклатуре ИЮПАК для двухатомных спиртов вместо суффикса «ол» используют «диол», а цифры обозначают атомы углерода главной цепи, к которым присоединены две ОН-группы, например:



4,5-диметилгександиол-1,3

1,2-Диолы называют также гликолями, содержащими ОН-группы у соседних атомов углерода. Так как гликоли получают, как правило, гидроксированием алкенов, это отражается и в их названиях:

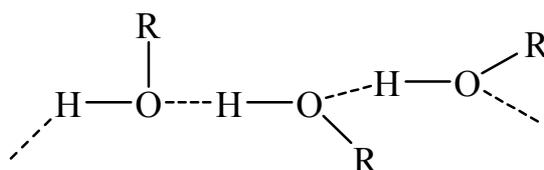


этиленгликоль;
этандиол-1,2

пропиленгликоль;
пропандиол-1,2

3. Физические свойства

Многие свойства спиртов обусловлены наличием гидроксильной группы. Температура кипения метанола на 150° выше, чем этана, несмотря на то, что их молярные массы близки. Этанол имеет температуру кипения на 123° выше, чем пропан и т.д. Наличие межмолекулярных водородных связей обуславливает высокие температуры кипения низших спиртов по сравнению с другими соединениями близкой молекулярной массы, а также превосходную растворимость низших спиртов в воде, где возникают водородные связи между молекулами воды и спирта.



Низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы, обусловленным ростом углеводородного радикала, имеющего гидрофобную природу, относительное влияние водородных связей снижается, и растворимость спиртов уменьшается, приближаясь к значениям соответствующих углеводородов, которые в воде практически не растворимы.

Физические свойства некоторых спиртов

| Спирт | Формула | $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ |
|---------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| Метанол | CH_3OH | -97 | 64,5 |
| Этанол | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | -114 | 78 |
| Пропанол-1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ | -126 | 97 |
| Бутанол-1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ | -90 | 117 |
| Пентанол-1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ | -79 | 138 |
| Этиленгликоль | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | -16 | 197 |
| Глицерин | $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ | 17 | 290 |

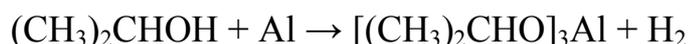
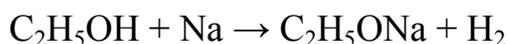
4. Химические свойства

Спирты имеют четыре реакционных центра:

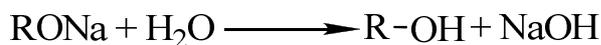
- 1) довольно полярную, протонизованную связь O-H, на которой происходят многие реакции, аналогичные реакциям H_2O ;
- 2) слабополярную связь C-O, на которой проходят реакции замещения O-H группы;

- 3) связи С-Н в алкильной группе, которые могут подвергаться окислению или дегидрированию;
- 4) неподеленные электронные пары атома кислорода, способные вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с кислотами и солями металлов.

Кисотно-основные свойства. Одноатомные спирты – нейтральные вещества. В их присутствии содержание ионов водорода в воде практически не изменяется. Путем взаимодействия спиртов со щелочами приготовить растворы алкоксидов щелочных металлов заметной концентрации не удастся. Поэтому последние получают реакцией спиртов со щелочными металлами. Как слабые О-Н-кислоты, спирты также реагируют со щелочноземельными металлами, алюминием, галлием и таллием с образованием ионных и ковалентных алкоколятов.

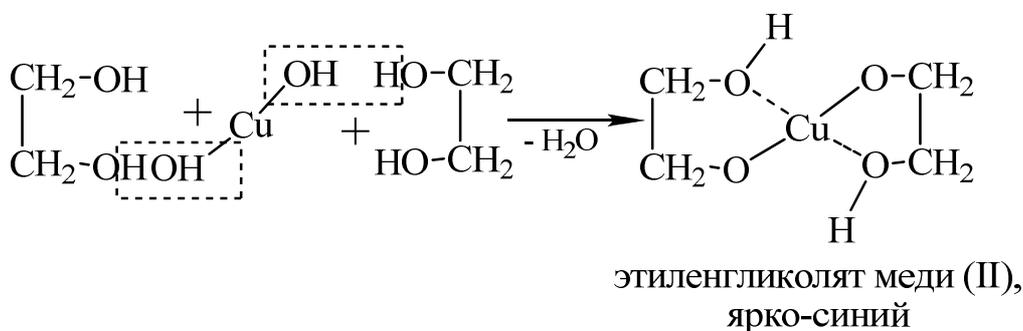


Как соли очень слабых кислот (спиртов), в присутствии следов влаги алкоколяты легко гидролизуются:

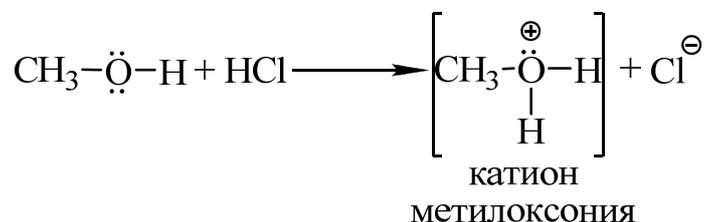
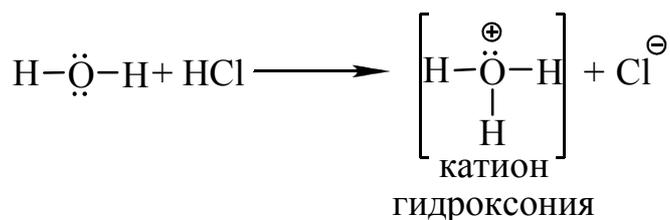


Многоатомные спирты обладают большей кислотностью по сравнению с одноатомными, а по свойствам в значительной степени напоминают одноатомные, причем в реакции могут вступать одна или несколько гидроксильных групп.

Многоатомные спирты образуют с гидроксидами некоторых тяжелых металлов в щелочной среде хелатные соединения, имеющие характерное окрашивание. Данные реакции могут быть использованы как качественные.

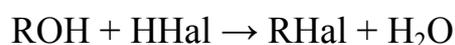


По аналогии с водой спирты, как основания (более сильные, чем вода из-за влияния алкильного заместителя), в присутствии сильных Н-кислот образуют ониевые соли:



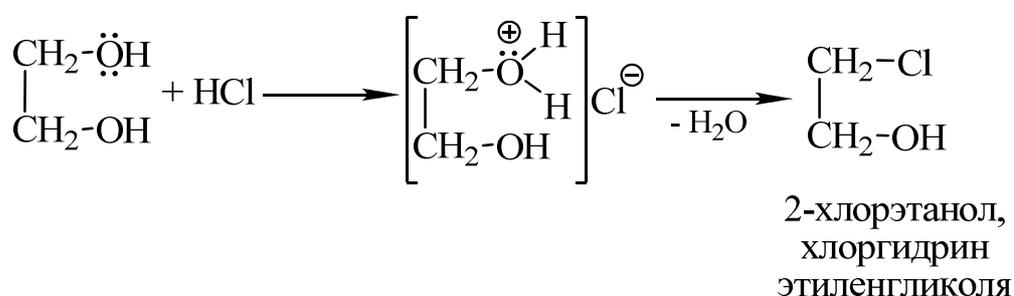
Спирты проявляют свойства слабых кислот и слабых оснований Льюиса, т. е. они обладают амфипротонными свойствами. Как основания Льюиса спирты образуют донорно-акцепторные комплексы с галогенидами и оксигалогенидами фосфора, серы или с другими кислотами Льюиса.

Замещение гидроксильной группы. Важной реакцией спиртов является замещение OH-группы на галоген. Существует большое число методов осуществления данной реакции, которые отличаются стереоселективностью и выходом основного продукта. В качестве примера можно привести **реакцию получения алкилгалогенидов** из спирта и галогеноводородов.



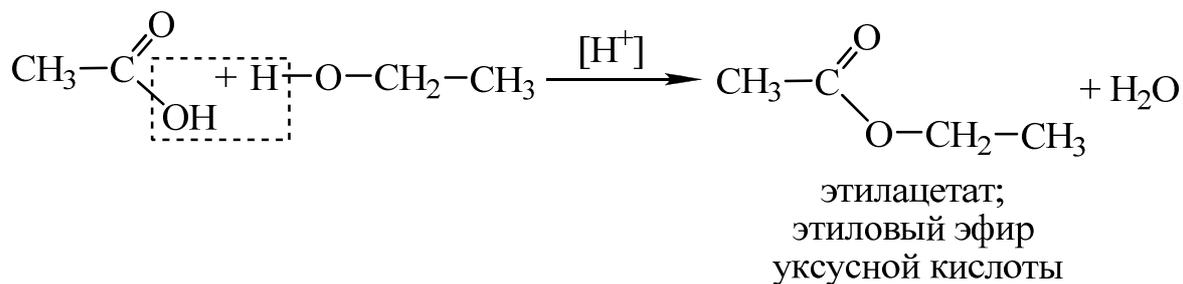
Реакционная способность галогеноводородов уменьшается в ряду $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Скорость реакции с HF слишком мала для прямого превращения спиртов в алкилфториды. Скорость реакции замещения резко снижается в ряду третичный > вторичный > первичный спирт.

Как и в случае алканолов, гидроксогруппы многоатомных спиртов могут быть замещены:

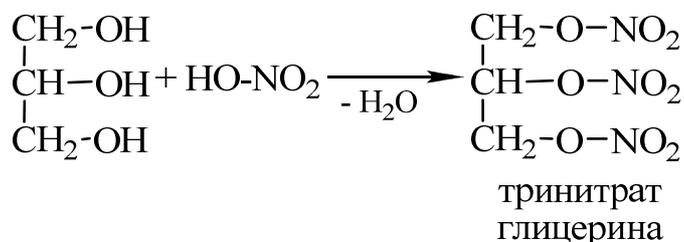
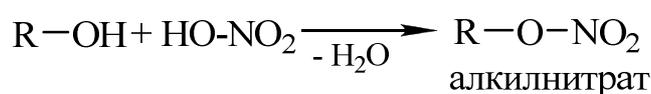


Взаимодействие с кислотами. Спирты, как одноатомные, так и многоатомные, образуют с кислотами сложные эфиры. Данная реакция получила название *этерификации*.

С карбоновыми кислотами реакция этерификации протекает по уравнению:

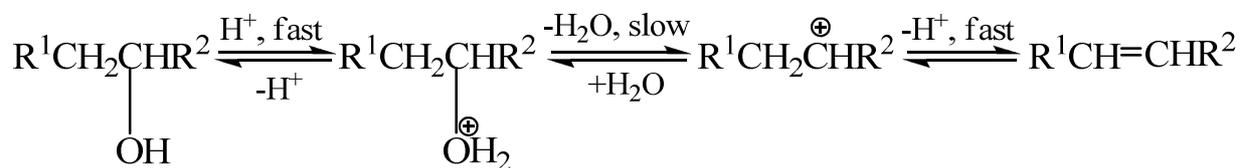


С неорганическими кислородсодержащими кислотами (азотной, серной, фосфорной и др.) взаимодействие протекает аналогично:



Эфиры азотной кислоты легко взрываются, особенно эфиры многоатомных спиртов, в частности, тринитроглицерин.

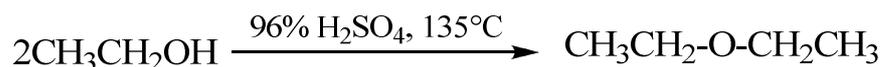
Дегидратация спиртов Протонирование спиртов в ненуклеофильной среде приводит в конечном итоге к дегидратации. Дегидратация спиртов происходит при нагревании с концентрированной серной кислотой, фосфорной кислотой. Для вторичных и третичных спиртов характерен механизм мономолекулярного элиминирования через превращение катиона алкоксония в карбокатион:



Первичные спирты при взаимодействии с серной кислотой легко образуют полуэфиры серной кислоты, поэтому элиминирование (отщепление) протекает в две стадии:

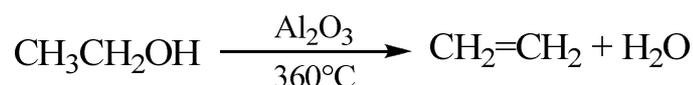


Реакции в данных условиях протекают при температурах 170–190 °С, в более мягких условиях при 130–140 °С преимущественно получают простые эфиры:

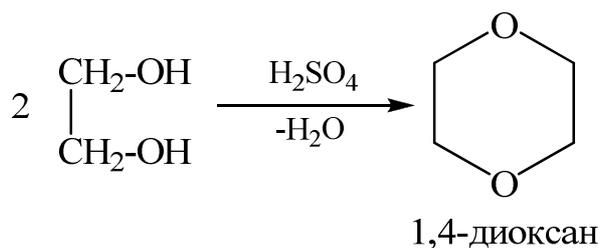


Для внутри- и межмолекулярной дегидратации спиртов, особенно в промышленности, вместо серной кислоты используют безводную окись алюминия.

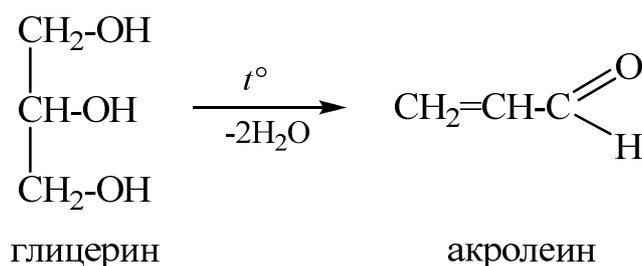
Гетеролитическая каталитическая дегидратация первичных, вторичных и третичных спиртов над окисью алюминия при 350–450 °С приводит к образованию алкенов:



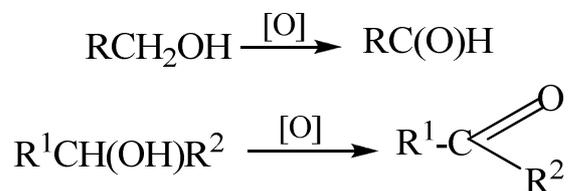
При дегидратации этиленгликоля в зависимости от условий получают различные соединения, среди которых обычно отсутствует этиленоксид – предполагаемый продукт внутримолекулярного отщепления воды. Так нагревание с разбавленной серной кислотой приводит к межмолекулярному отщеплению двух молекул воды и образованию диоксана.



Глицерин при нагревании, отщепляя две молекулы воды, образует простейший α,β -ненасыщенный альдегид – акролеин.



Окисление спиртов. Окисление первичных спиртов в альдегиды и вторичных в кетоны является одним из важнейших превращений функциональных групп и оценкой избирательного действия окислительного агента:



Третичные спирты в обычных условиях не окисляются, а в очень жестких условиях их окисление сопровождается деструкцией углеродного скелета.

Для окисления спиртов наиболее широкое применение нашли реагенты на основе переходных металлов – производные хрома VI, марганца VII и IV.

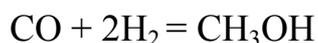
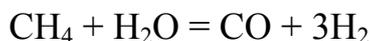
Реакции комплексообразования. Спирты могут координироваться солями металлов, например:



В результате образуются этанольные сольватоконплексы.

5. Получение спиртов

Метанол получают из природного газа. Смесь метана и водяного пара пропускают над никелевым катализатором при повышенном давлении. Получается синтез-газ (смесь CO и H₂). Синтез-газ пропускают над оксидами хрома, цинка или меди при температуре около 300°C и получают метанол.



Для получения этилового спирта применяется ферментативное брожение сахаросодержащих продуктов: зерна, картофеля, отходов сахароварения, соков плодовых культур. Для технических целей используют целлюлозу и древесину. Водные смеси сахаристых веществ смешивают с дрожжами, которые сбраживают глюкозу до этилового спирта и углекислого газа.

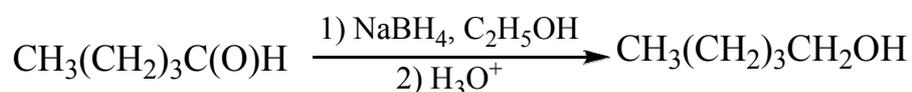


Большую часть технического этанола получают гидратацией при 250–300 °С и давлении 7–8 МПа в присутствии кислоты.

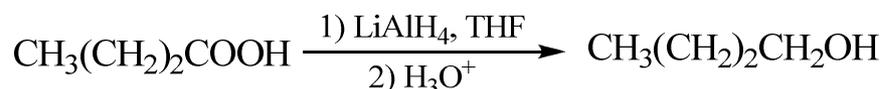
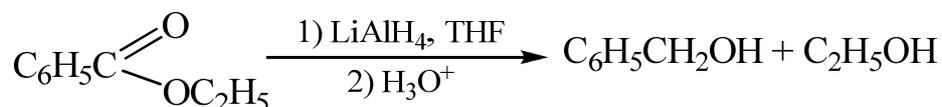


Кислотно-каталитическая гидратация алкенов лежит в основе промышленного способа получения этанола из этилена и пропанола-2 из пропилена. Для получения других спиртов этот метод имеет весьма ограниченную область применения, поскольку гидратация алкенов часто сопровождается изомеризацией углеродного скелета за счет перегруппировок. Поэтому в лабораторной практике используют ряд других методов.

Восстановление альдегидов и кетонов. В качестве восстанавливающих реагентов используют алюмогидрид лития в эфире или боргидрид натрия в этаноле.



Восстановление сложных эфиров и карбоновых кислот. Первичные спирты образуются при восстановлении сложных эфиров и карбоновых кислот алюмогидридом лития в эфире и тетрагидрофуране (THF).



Лабораторная работа «Исследование свойств спиртов»

Опыт №1. Сравнение свойств одноатомных спиртов.

а) В три пробирки налейте по 1 мл изопропилового, бутилового, изоамилового спиртов. К ним прибавьте по 5 мл воды. Что происходит? Обратите внимание на растворимость спиртов в воде с увеличением молярной массы последних.

б) В небольшие тигли или фарфоровые чашечки налейте спирты в той же последовательности и подожгите их. Пронаблюдайте, как с увеличением молекулярного веса и содержания углерода в спиртах меняется светимость пламени, есть ли коптящее пламя.

в) Раствор изопропилового спирта разделите на две части. В одну пробирку добавьте 2 капли лакмуса, а в другую 2 капли фенолфталеина. Как меняется окраска? Почему?

Опыт №2. Обнаружение воды в спирте и обезвоживание последнего.

В пробирку налейте 2 мл спирта (этиловый, изопропиловый, бутиловый, изоамиловый – по заданию преподавателя), добавьте 0,5 г безводного CuSO_4 и при встряхивании слегка нагрейте содержимое на водяной бане. Что происходит с осадком? Почему?

Опыт №3. Получение алкоголята натрия.

Обезвоженный в предыдущем опыте спирт аккуратно слейте с осадка в сухую пробирку и добавьте в нее небольшой кусочек очищенного металлического натрия. Пробирку заткните пробкой со вставленной в нее прямой трубкой и через некоторое время подожгите выделяющийся газ.

После полного растворения натрия в спирте в пробирку добавьте немного воды и несколько капель фенолфталеина. Что происходит? Почему?

Опыт №4. Окисление этилового спирта.

В сухую пробирку осторожно налейте 5 мл концентрированной серной кислоты. Затем по стенке осторожно (чтобы получилось два слоя) налейте 5 мл спирта. Закрепите пробирку вертикально в штативе. Всыпьте в неё 1 г перманганата калия. Что происходит на границе раздела слоев?

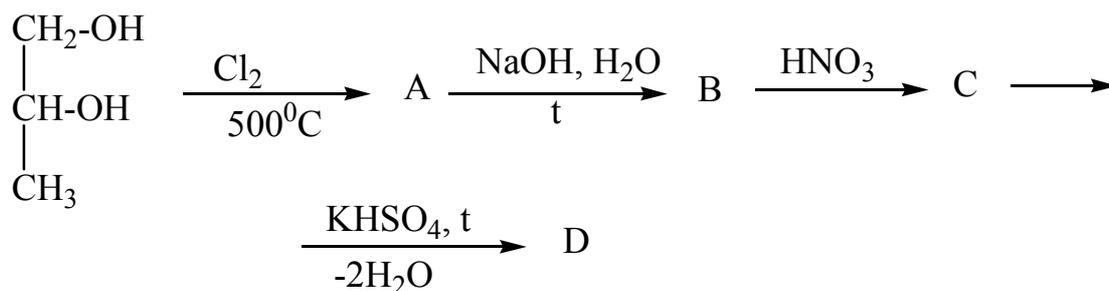
По окончании взаимодействия вылейте содержимое пробирки и отметьте его запах.

Опыт №5. Комплексообразование многоатомных спиртов.

В пробирку налейте 4 мл 2%-ного раствора сульфата меди (II) и 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К образовавшейся смеси добавьте 2 мл глицерина и осторожно встряхните. Что происходит?

Контрольные вопросы.

- Какие соединения относятся к классу спиртов?
- Напишите структурные формулы всех изомерных спиртов состава C_3H_8O и $C_4H_{10}O$. Укажите первичные, вторичные и третичные спирты. Назовите их согласно номенклатуре ИЮПАК.
- Изобразите схему строения молекул метанола и этанола с помощью атомных орбиталей.
- Расположите спирты в порядке усиления кислотных свойств:
 - этанол;
 - бутанол-1;
 - пропанол-1.
 Ответ обоснуйте.
- Напишите уравнения реакций межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации пропанола-1. Укажите условия протекания каждой реакции; объясните их механизм.
- Напишите уравнения реакций этилового спирта со следующими реагентами:
 - Na;
 - $NaNH_2$;
 - HBr;
 - CH_3MgCl .
- Предложите схему превращения ацетилена в диизопропиловый эфир.
- Напишите несколько реакций, которые позволяют различить следующие спирты: этанол, бутанол-2, этиленгликоль.
- Предложите схему превращения:



- 10.** Одноатомный первичный спирт реагирует с 48%-ным раствором бромоводородной кислоты с образованием алкилбромида, который имеет плотность по водороду, равную 61,5. Установите формулу спирта.
- 11.** При взаимодействии 400 г раствора пропанола-1 в бензоле с избытком металлического натрия выделяется водород в объеме 16,8 л (н.у.). Чему равна массовая доля (в %) спирта в растворе?

Литература

1. Березин Б. Д., Березин Д. Б. Курс современной органической химии / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М.: Высш. шк., 2001. – 768 с.
2. Иванов В. Г., Гева О. Н., Гаверова Ю. Г. Сборник задач и упражнений по органической химии / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М.: Академия, 2007. – 320 с.
3. Ким А. М. Органическая химия: Учеб. пособие / А. М. Ким. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 623 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. / А. Терней. – М.: Мир, 1981. – 678 с.
6. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. В. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. В. Бауков. – М.: Дрофа, 2008. – 542 с.
7. Химия функциональных производных углеводов: Учебное пособие / С. Ф. Жильцов, И. С. Тишкова, О. Н. Дружкова, В. М. Макаров. – Н. Новгород: Изд-во НГПУ, 1999. – 278 с.
8. Шабаров Ю. С. Органическая химия: В 2-х кн.: Учебник для вузов / Ю. С. Шабаров. – М.: Химия, 1994. 848 с.

Пестова Ирина Ивановна

Шубников Игорь Александрович

Захарова Ольга Михайловна

Спирты.

Методические указания к выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов направлений 280101-Безопасность жизнедеятельности в техносфере и 270100 – Строительство

Подписано к печати.

Бумага газетная. Печать трафаретная.

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. _____

Уч.изд. л. _____ Тираж 200 экз. _____ Заказ

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет
603600, Н.Новгород, Ильинская,65

Полиграфический центр НГАСУ. 603600, Н.Новгород, Ильинская, 65.