

СПИРТИ

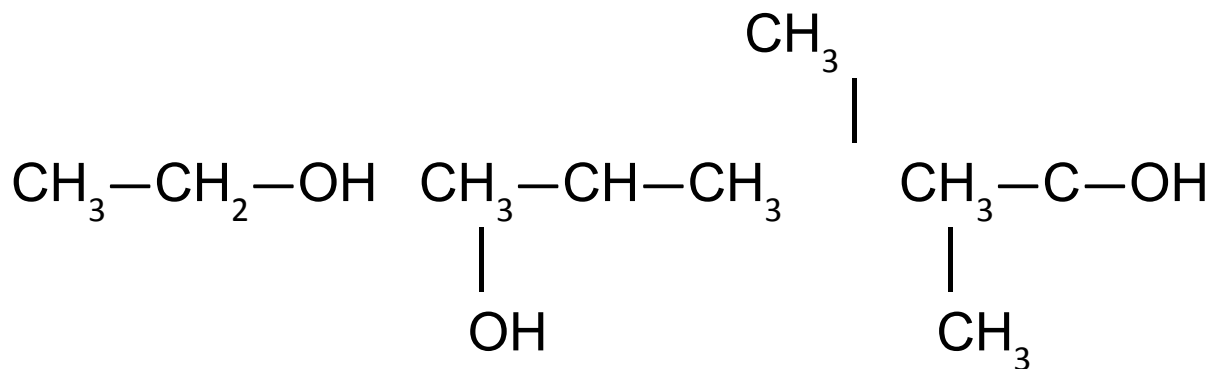
- Спирти похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів водню заміщені на **гідроксильну групу** (-ОН). Їх загальна формула



Число гідроксильних груп визначає **атомність** спиртів.

Одноатомні спирти містять у молекулі одну ОН-групу (C_2H_5OH), двоатомні - дві ОН-групи (CH_2OH-CH_2OH), триатомні - три ОН групи ($CH_2OH-CHOH-CH_2OH$).

- Залежно від природи вуглеводневого радикалу, з яким зв'язана ОН-група, розрізняють первинні, вторинні та третинні спирти.



Первинний спирт

Вторинний спирт

Третинний спирт

ОДНОАТОМНІ НАСИЧЕНІ СПИРТИ (АЛКАНОЛИ)

НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ

- За замісничковою номенклатурою назву одноатомних насичених спиртів утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню (алкану) з додаванням закінчення *-ол*. Головний ланцюг нумерується з того кінця, ближче до якого міститься *ОН-група*.
- Широкого розповсюдження набули також назви за радикало-функціональною номенклатурою. Для утворення назви спирту називають вуглеводневий залишок, сполучений з *ОН-групою*, додають суфікс – *овий* і слово *спирт*.

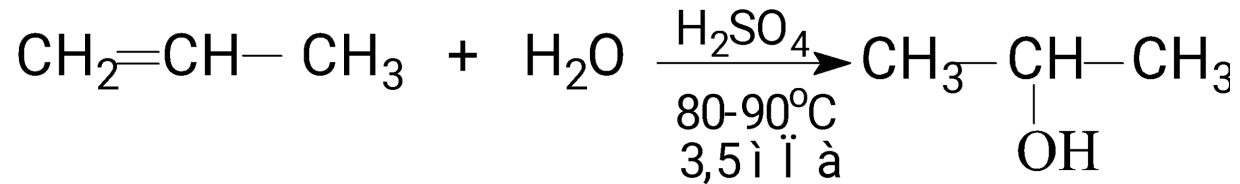
Формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{ÑÍ}_3\text{-Î Í}$	Метанол	Метиловий спирт (карбінол)
$\text{ÑÍ}_3\text{-ÑÍ}_2\text{-Î Í}$	Етанол	Етиловий спирт
$\text{ÑÍ}_3\text{-ÑÍ}_2\text{-ÑÍ}_2\text{-Î Í}$	1-Пропанол	Пропіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \quad \\ \text{Í} \quad \text{Í} \end{array}$	2-Пропанол	Ізопропіловий спирт
$\text{ÑÍ}_3\text{-ÑÍ}_2\text{-ÑÍ}_2\text{-ÑÍ}_2\text{-Î Í}$	1-Бутанол	Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-Î Í} \\ \\ \text{ÑÍ}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	Ізобутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{ÑÍ}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-Î Í} \\ \\ \text{ÑÍ}_3 \end{array}$	2-Метил-2-пропанол	<i>трет</i> -Бутиловий спирт

МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

- До головних промислових методів добування відносяться:
 - гідратація алкенів,
 - гідрування карбонільних сполук,
 - реакція оксосинтезу,
 - ферментативна переробка вуглеводів.
-
- Крім цього, існують лабораторні методи одержання спиртів: гідроліз галогеноалкілів та синтез за допомогою металоорганічних сполук.

ПРОМИСЛОВІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

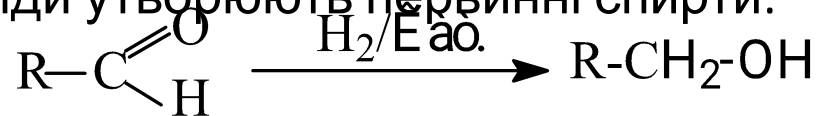
- Гідратація алкенів



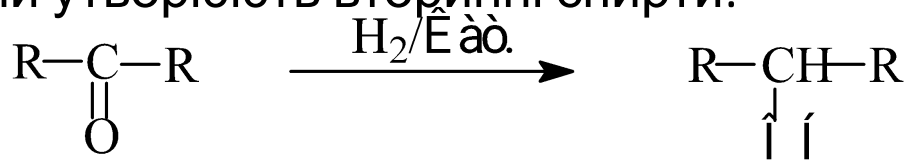
2-Пропанол

- Гідрювання карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, естерів)

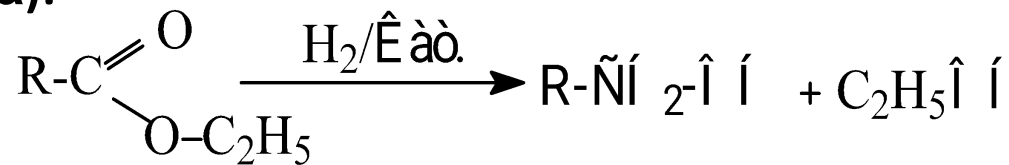
Так, альдегіди утворюють первинні спирти:



Кетони утворюють вторинні спирти:



- **Естери також утворюють первинні спирти (реакція Буво-Блана):**

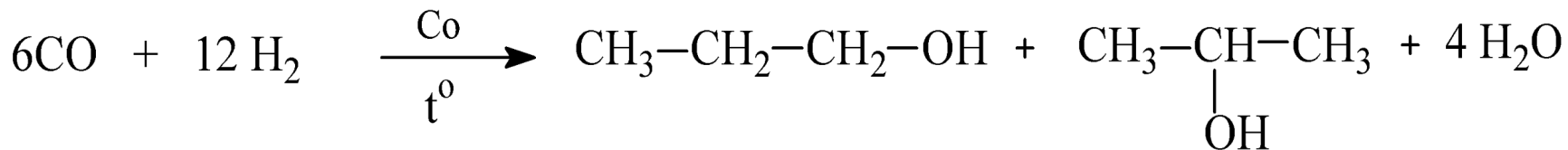
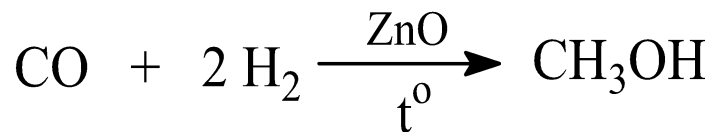


Етиловий естер
карбонової кислоти

Первинні спирти

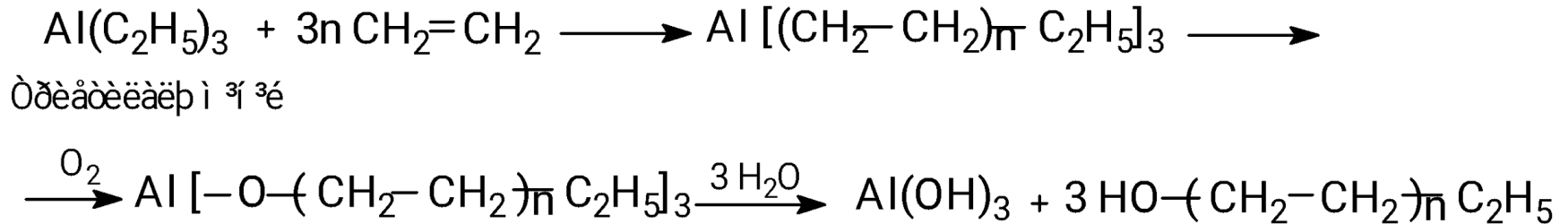
- **Гідрування карбон (II) оксиду або оксосинтез**

Суміш оксиду карбону та водню (синтез-газ) залежно від умов процесу (природа каталізатора, температура, співвідношення компонентів) може утворювати різні спирти:



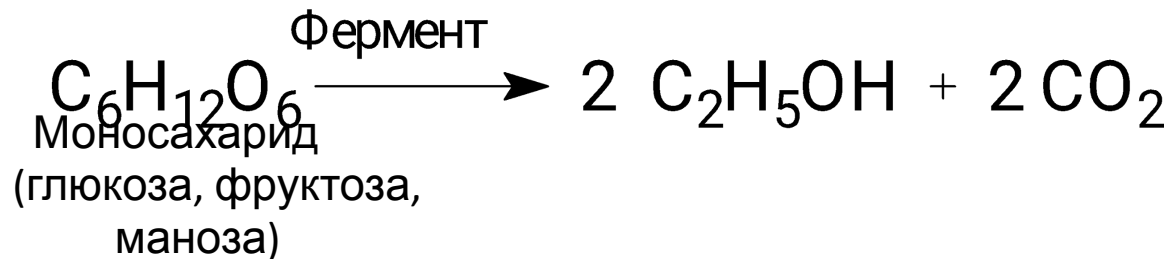
Суміш спиртів (синтол)

• Синтез вищих спиртів

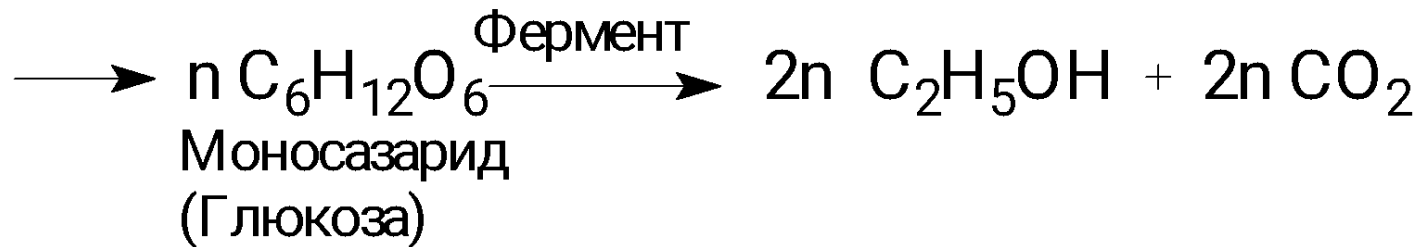
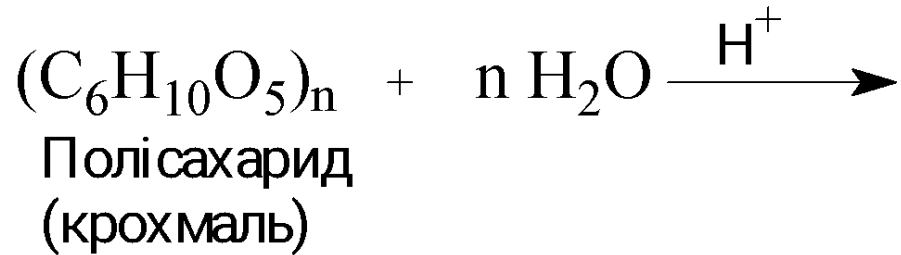


• Ферментативна переробка вуглеводів

Ферментативне розщеплення вуглеводів (спиртове бродіння) здавна служить методом одержання етанолу:

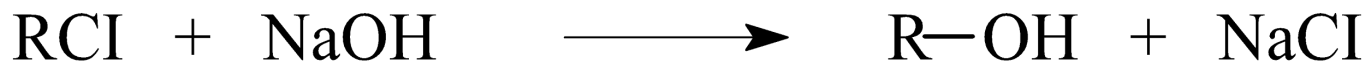


Сировиною можуть служити і полісахариди, які попередньо гідролізують до моноз:

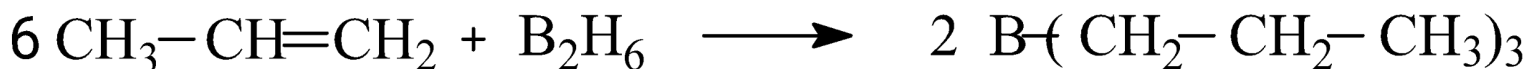


ЛАБОРАТОРНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

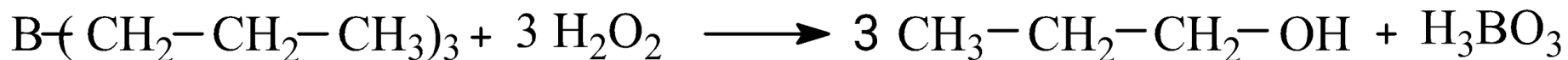
- Гідроліз галогеноалкілів



- Гідроборкування – окиснення алкенів.



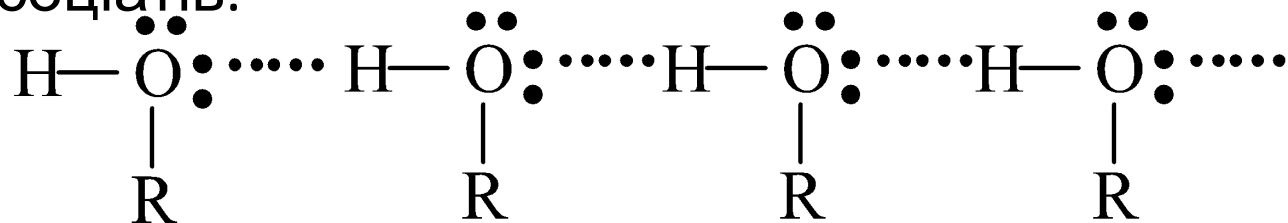
0đèì ðî ï ³ëáî ðàí



1-ï ðî ï àí î ë

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

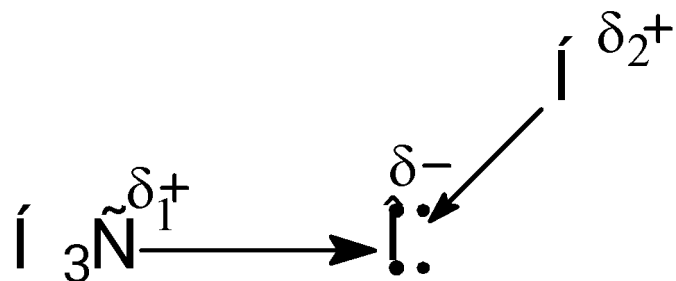
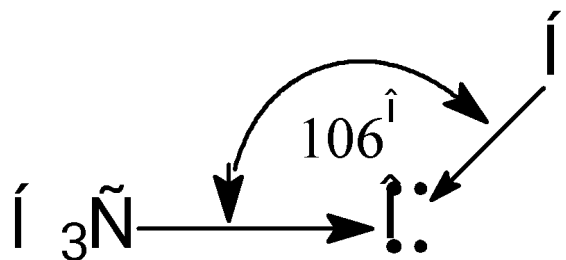
- Температура кипіння спиртів вища, ніж у алкілгалогенідів і алканів з тим же числом атомів карбону. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків між молекулами спирту, які ведуть до утворення асоціатів.



- Спирти C_1 - C_{10} - рідини, починаючи з C_{11} - тверді речовини. Одноатомні спирти C_1 - C_3 змішуються з водою у будь-якому співвідношенні. Розчинність у воді інших спиртів зменшується з ростом довжини карбонового ланцюга в їх молекулах.

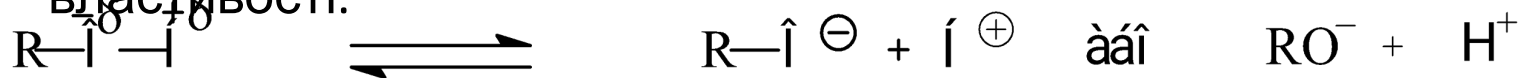
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Хімічні властивості спиртів визначаються наявністю полярних зв'язків O—H та O—C, а також неподілених електронних пар оксигену. Причому полярність зв'язку O—H значно вища, ніж зв'язку C—O.



- **Кисотно-основні властивості спиртів**

Зв'язок ОН у спиртах досить полярний, тому спирти дисоціюють з утворенням протонів, через що вони проявляють кислотні властивості.



Кислотність спиртів підтверджується взаємодією їх з лужними металами (K, Na, тощо). При цьому утворюються *алкоголяти*, $R-\overset{\ominus}{O}Na$.

$$R-\overset{\ominus}{O}H + 2 Na \longrightarrow 2RONa + H_2 \uparrow$$

У водному середовищі алкоголяти легко гідролізують, тому одержати їх взаємодією спирту з лугом неможливо

$$R-\overset{\ominus}{O}Na + H_2O \longrightarrow R-OH + NaOH$$

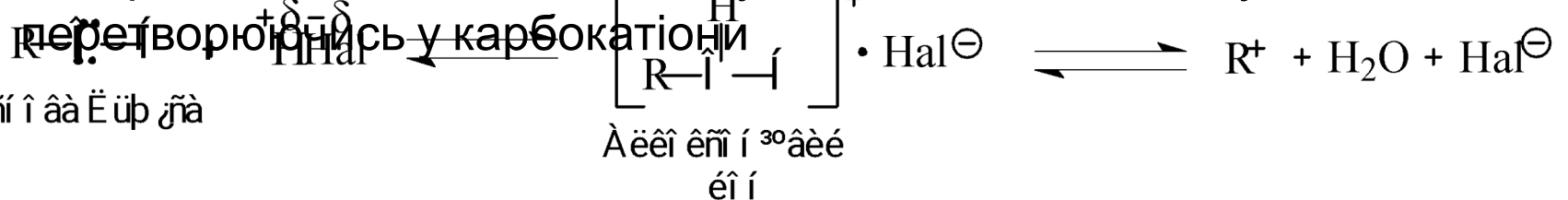
Однак, спирти є слабшими кислотами, ніж вода і їх кислотність зменшується в ряді: **первинний > вторинний > третинний**.

Поряд з кислотними властивостями, спирти проявляють основні властивості за рахунок наявності на атомі кисню двох неподілених пар електронів (за теорією Льюїса основи - це донори електронів).

Основність спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних до третинних.

Спирти доволі легко протонуються з утворенням алкоксонієвих йонів.

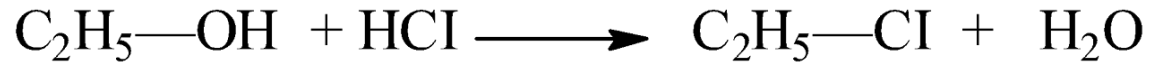
Утворені алкоксонієві йони можуть відщеплювати воду,



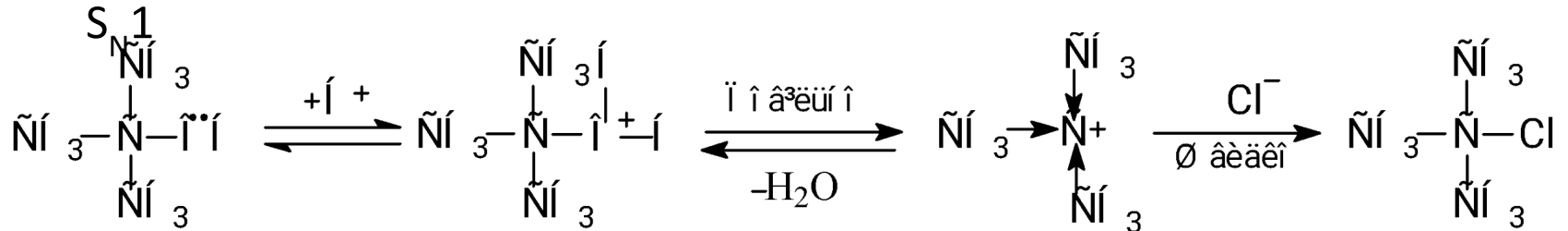
Таким чином, спиртам характерні амфотерні властивості: слабка кислотність або основність будуть переважати, залежно від природи спирту. Крім того, наявність неподілених пар електронів на атомі кисню надає їм нуклеофільності. Особливо сильні нуклеофіли алкоксианіони $\text{R}-\text{O}^-$, які утворюються при дисоціації алкоголятів .

- **Заміщення гідроксильної групи на галоген**

При взаємодії спиртів з HCl, HBr тощо, відбувається заміщення HO-групи на галоген:

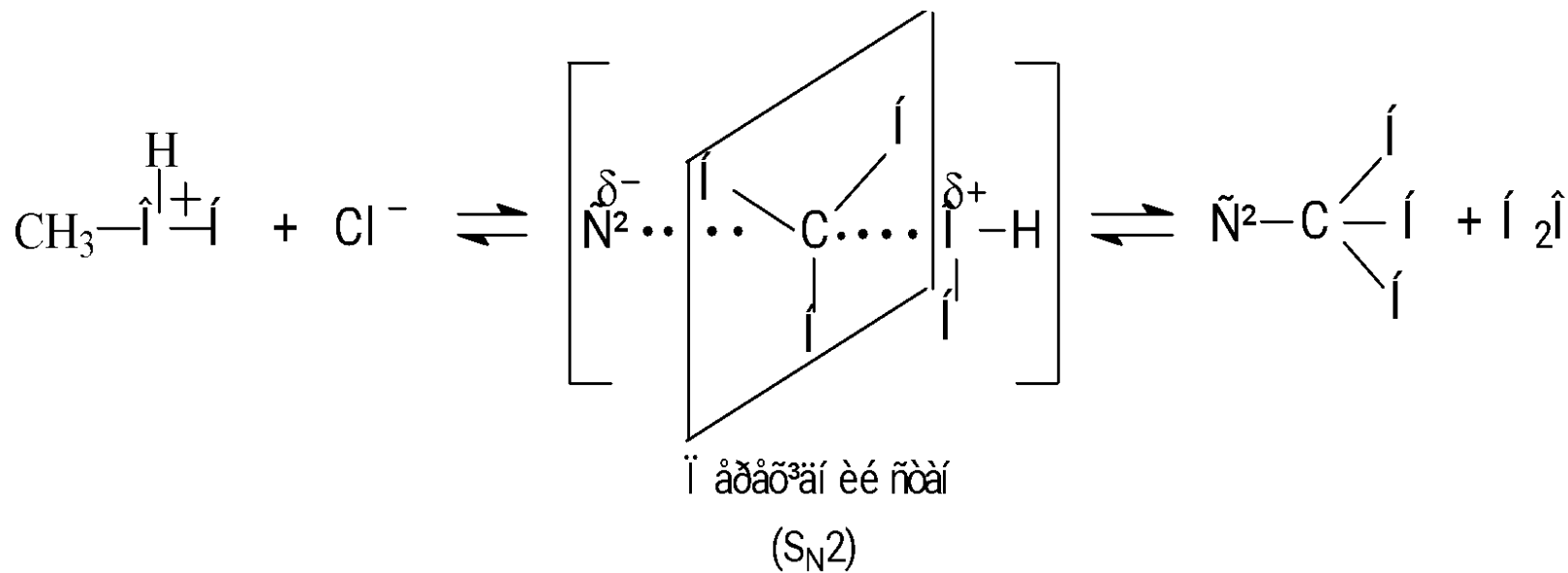
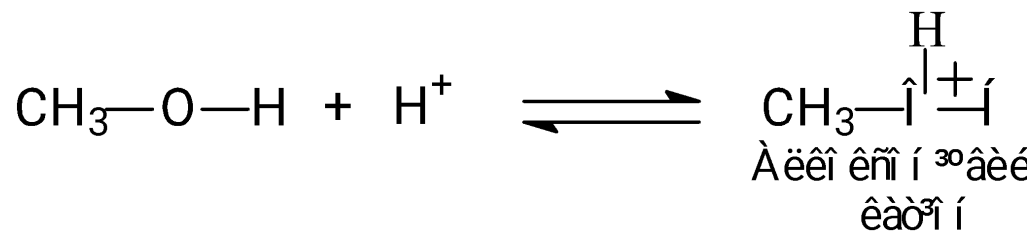


Легше всього вступають у реакцію третинні спирти за механізмом

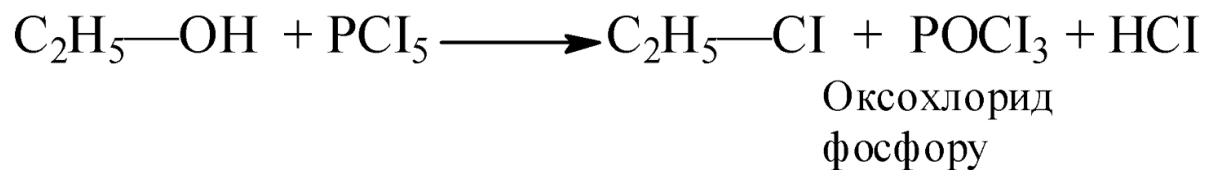


потім вторинні і нарешті первинні (механізм S_N2):

Механізм S_N2

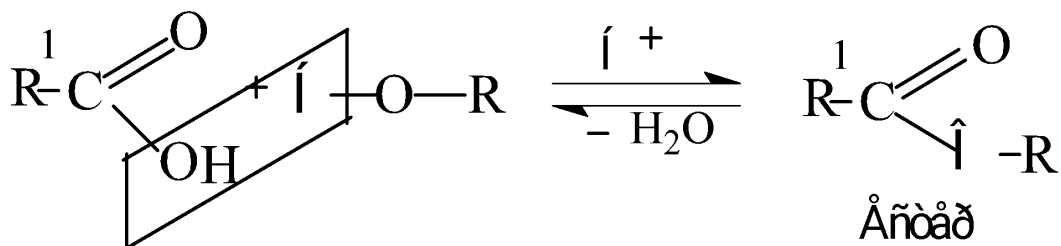


Взаємодія з галогеннуклеофілами PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 , також веде до утворення алкілгалогенідів з майже кількісним виходом:



- **Реакція утворення естерів (естерифікація)**

При взаємодії спиртів з органічними кислотами утворюються естери, які можна розглядати як похідні спиртів, у яких атом водню ОН-групи замінено на залишок кислоти -ацил.

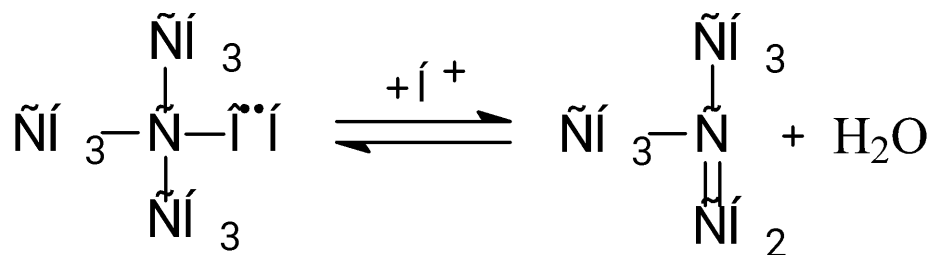


Естерифікація протікає у присутності каталізаторів – сильних мінеральних кислот (конц. H_2SO_4 , H_3PO_4 тощо). Реакція естерифікації – оборотна. Зворотна реакція називається *гідролізом естеру*.

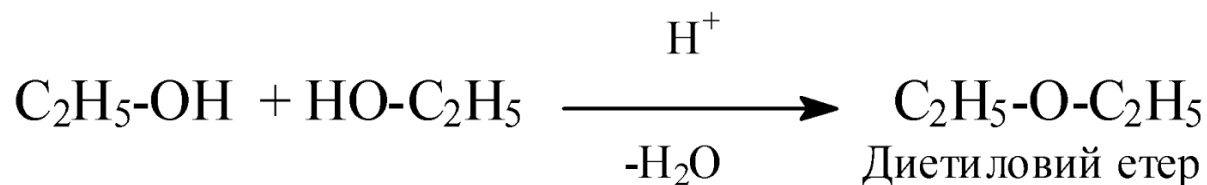
- **Дегідратація спиртів (реакція E)**

Реакцією дегідратації зі спиртів отримують алкени та алкадієни. Дегідратація протікає при нагріванні спирту з концентрованою сульфатною або фосфатною кислотами (а також Al_2O_3 , кислих солей цих кислот та ін.).

Встановлено, що легше дегідратуються третинні спирти, тоді вторинні і далі первинні .



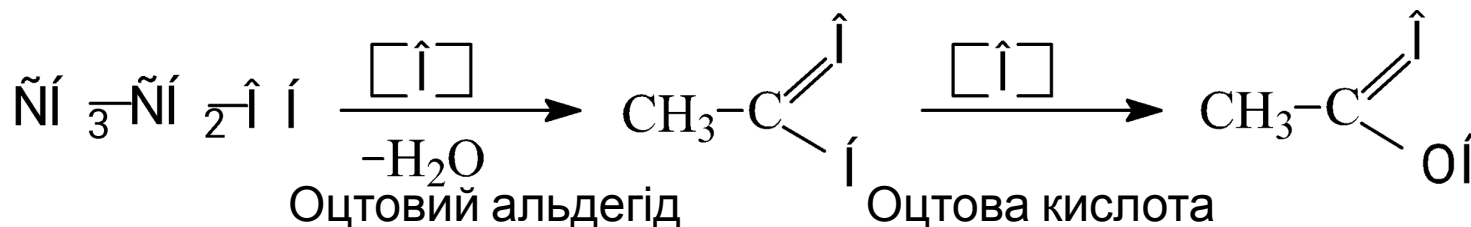
В результаті міжмолекулярної дегідратації утворюються етери:



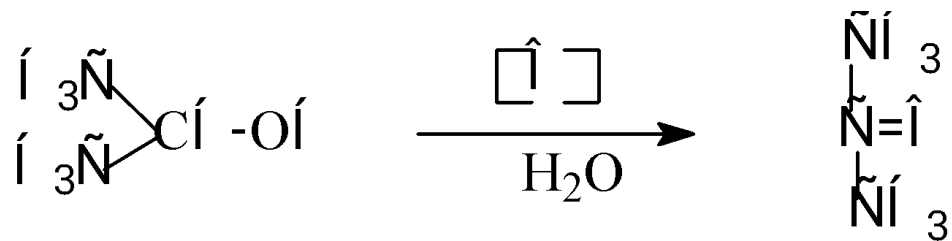
- Окиснення спиртів**

Спирти окиснюються за допомогою KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 або O_2 в присутності Cu .

Первинні спирти утворюють альдегіди. Останні можуть в умовах реакції окиснюватися до карбонових кислот:



Вторинні спирти утворюють кетони:



2-ї дії аї і є

Аєі àèèèâî í (2-ї дії аї і і)
(àöâî í)

Третинні спирти окиснюються важко з розривом зв'язку C-C та з утворенням суміші кислот і кетонів

ОДНОАТОМНІ НЕНАСИЧЕНІ СПИРТИ (АЛКЕНОЛИ, АЛКІНОЛИ)

Ненасиченими називаються такі спирти, у яких гідроксильна ОН-група зв'язана з атомом вуглецю ненасиченого вуглеводня. Їх назви за замісничковою номенклатурою складаються з назви вуглеводня і суфікса *-ол*.

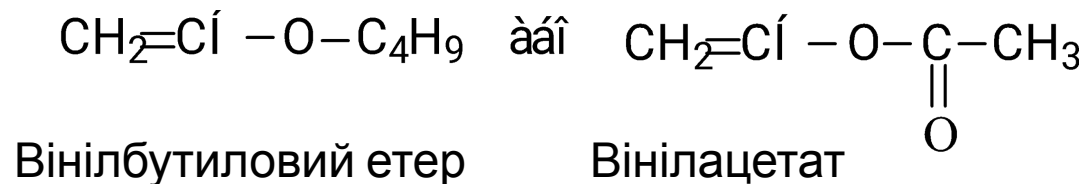
Нумерацію головного ланцюга починають з того кінця, ближче до якого знаходиться ОН-група.

Назви за радикало-функціональною номенклатурою утворюються аналогічно до назв насичених спиртів .



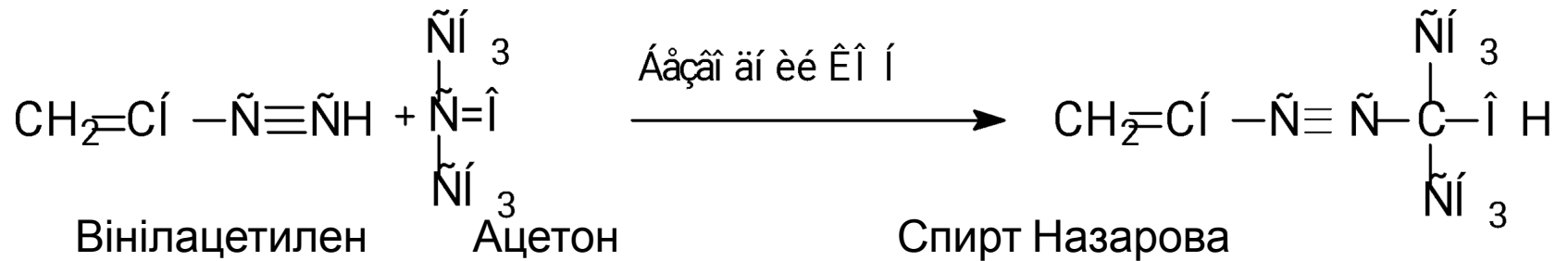
Найпростіший представник - вініловий спирт у вільному вигляді не існує, тому що спирти з гідроксильною групою при вуглеці з подвійним зв'язком нестійкі і ізомеризуються в альдегіди і кетони (правило А.П.Ельтекова-Ерленмейєра).

Натомість етери і естери вінілового спирту стійкі і застосовуються для одержання полімерів, наприклад:



- **Аліловий спирт** використовують для одержання гліцеролу, акролеїну, акрилової кислоти. Етери алілового спирту застосовують для одержання пластичних мас.
- **Пропаргіловий спирт** використовують в органічному синтезі.

Спирти Назарова - третинні вінілацетиленові (енінові) спирти, одержують за реакцією Фаворського

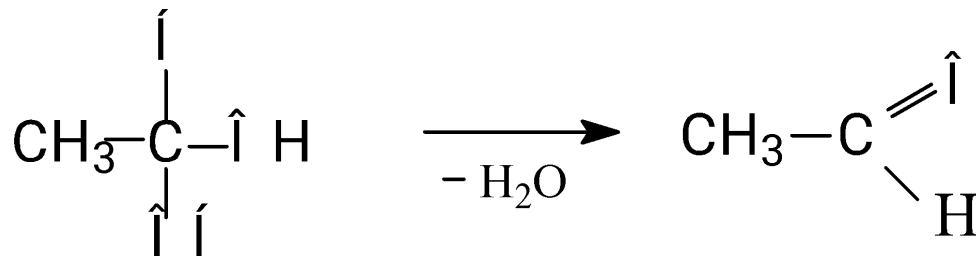


Спирти Назарова здатні до реакцій полімеризації з утворенням високоякісних універсальних клеїв.

ДВОАТОМНІ НАСИЧЕНІ СПИРТИ (ГЛІКОЛІ АБО АЛКАНДІОЛИ)

Двоатомні насичені спирти або гліколі - це спирти з двома гідроксильними групами при різних вуглецевих атомах.

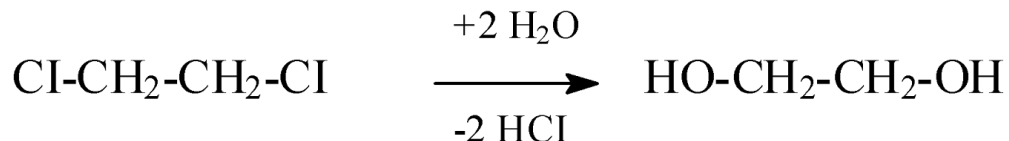
- За систематичною замісничовою номенклатурою для утворення назви гліколя до назви відповідного алкану додають закінчення - діол і вказують місце груп ОН в головному ланцюзі. За *радикало-функціональною* номенклатурою назви діолів утворюють додаючи до назви відповідного двоховалентного радикала, що зв'язаний з двома ОН-групами, суфіксу - *гліколь*.
- Слід відзначити, що гліколі з двома ОН-групами при одному атомі вуглецю не існують тому, що такі продукти одразу втрачають воду і перетворюються в альдегіди або кетони.



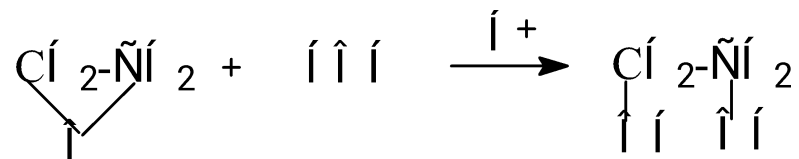
Формула	Номенклатура ІUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{HO}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$	Етандіол	Етиленгліколь
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}_2$	1,2-Пропандіол	α -Пропіленгліколь
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$	1,3-Пропандіол	β -Пропіленгліколь триметиленгліколь
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$	1,4-Бутандіол	γ -Бутиленгліколь тетраметиленгліколь
$\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,2-Бутандіол	α -Бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	2-Метил-1,2-пропандіол	α -Ізобутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2,3-Диметил-2,3-бутандіол	(Пінакон)

СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

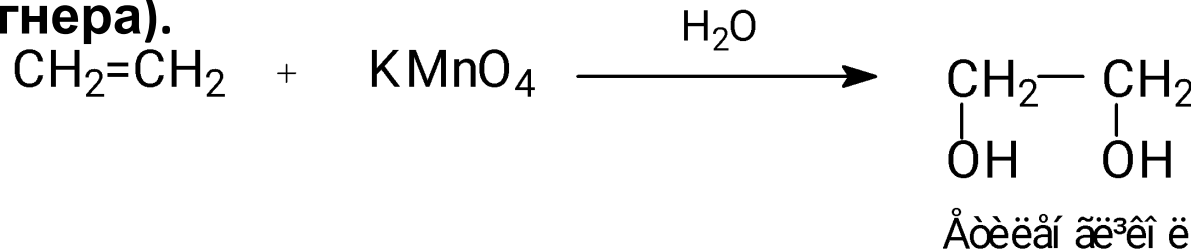
- Гідроліз дигалогенопохідних



- Гідратація органічних оксидів (епоксидів)



- Окиснення алкенів водним розчином KMnO_4 (реакція Вагнера).



Як окиснювач може застосовуватись пероксид водню H_2O_2 :

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

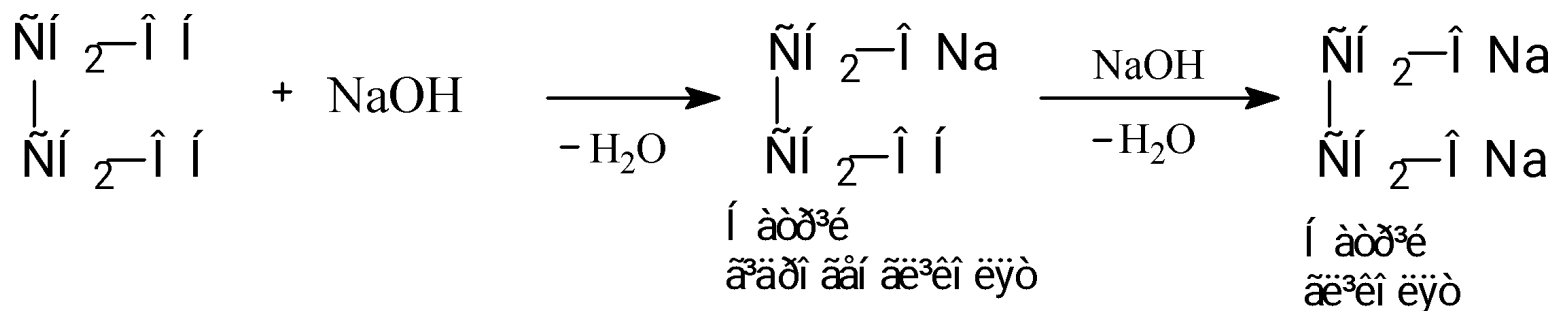
- Гліколі мають більшу в'язкість і киплять при вищих температурах, ніж одно атомні спирти з тим же числом вуглецевих атомів, внаслідок наявності досить сильних водневих зв'язків. Вони краще розчиняються у воді, ніж одноатомні спирти.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

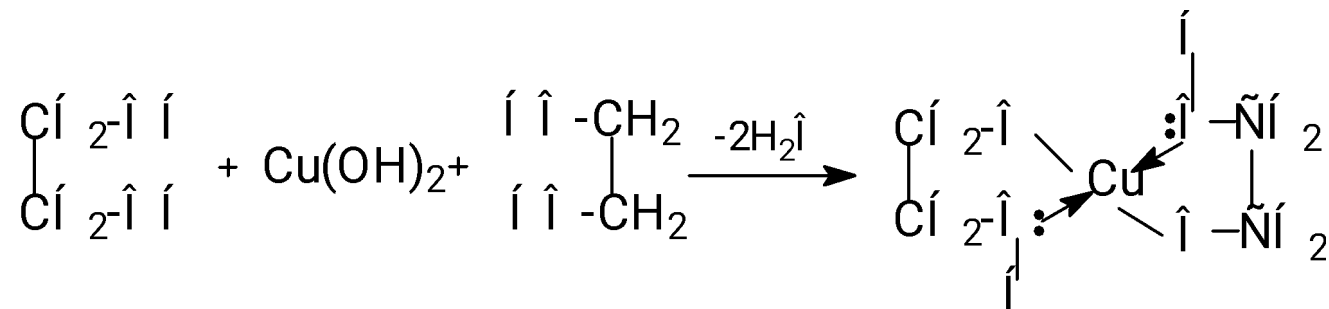
За своїми хімічними властивостями вони аналогічні одноатомним спиртам. Однак, наявність двох гідроксильних груп надає їм ряд специфічних властивостей.

- Кислотні властивості гліколів**

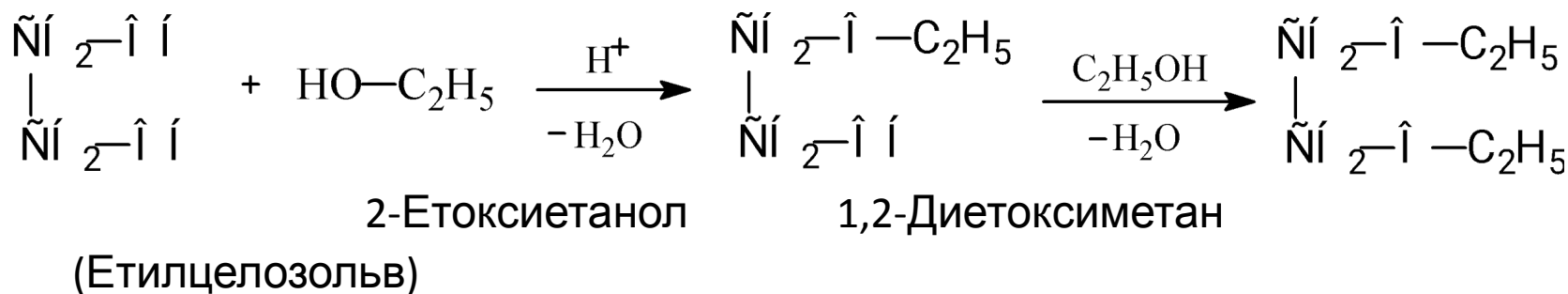
Завдяки наявності другої ОН-групи, що проявляє -I-ефект, кислотність гліколів вища, ніж одноатомних спиртів (особливо гліколів з гідроксильними групами при сусідніх атомах вуглецю). Такі гліколи, на відміну від спиртів, вже здатні реагувати з гідроксидами лужних металів утворюючи відповідні гліколяти.



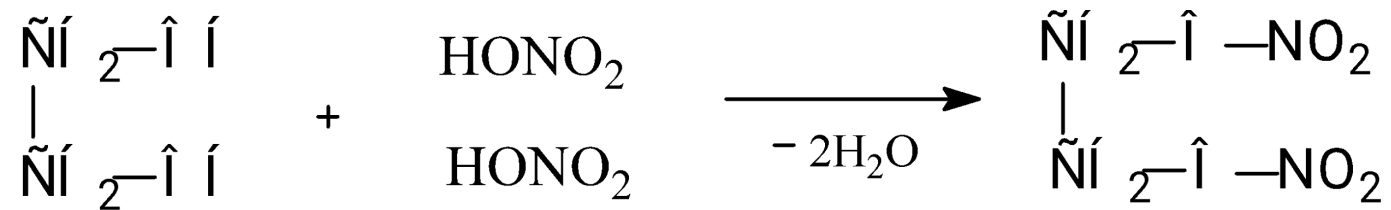
З гідроксидами важких металів, наприклад $(\text{CuOH})_2$ такі гліколіз утворюють комплексні сполуки (хелати), у яких поряд з ковалентним зв'язком $\text{Cu}-\text{O}$ є донорно-акцепторний зв'язок $\text{Cu}:\text{O}$.



• Утворення етерів та естерів

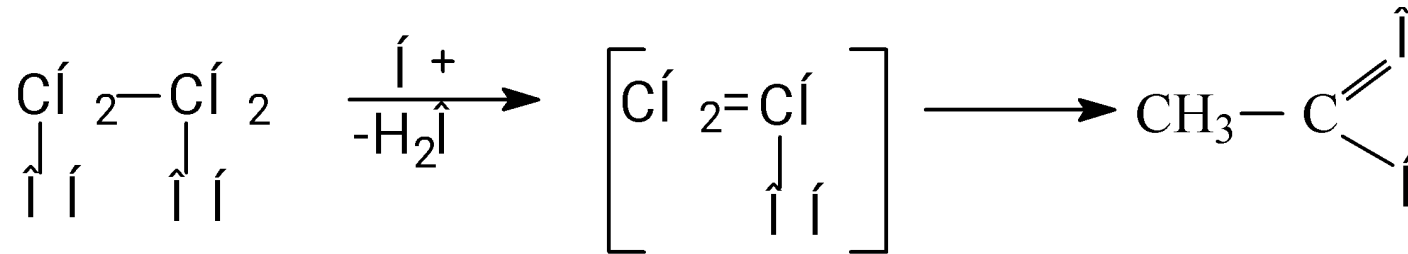


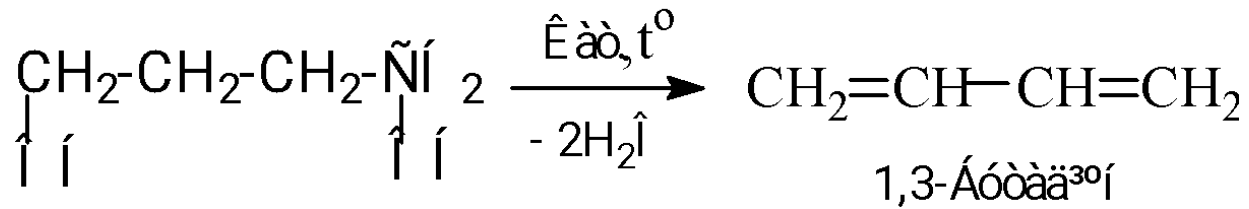
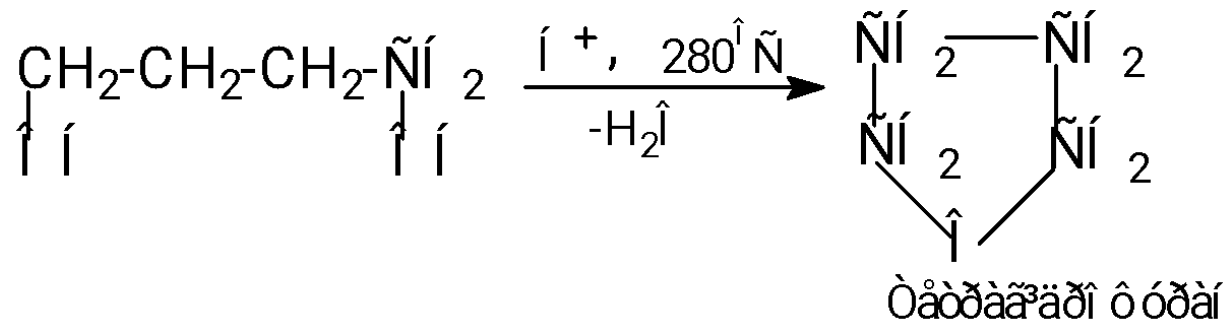
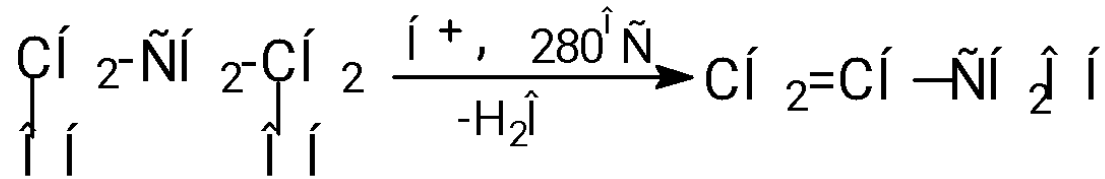
Естери утворюються при естерифікації гліколів мінеральними або органічними кислотами:



- Реакції дегідратації**

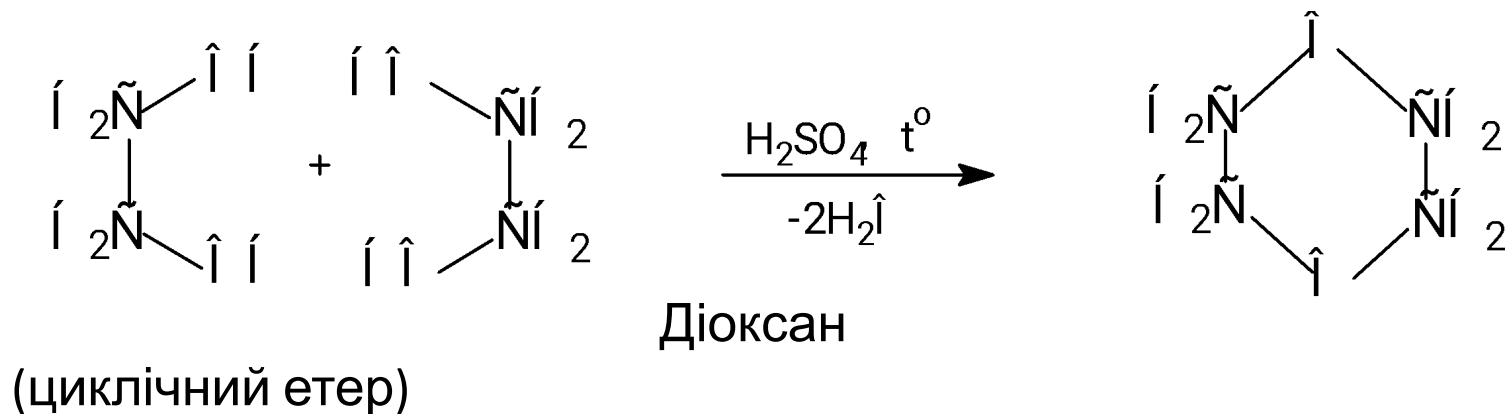
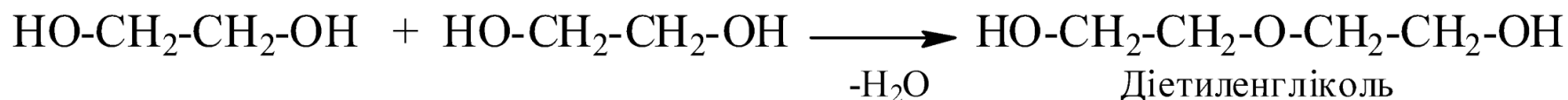
Внутрішньомолекулярна дегідратація





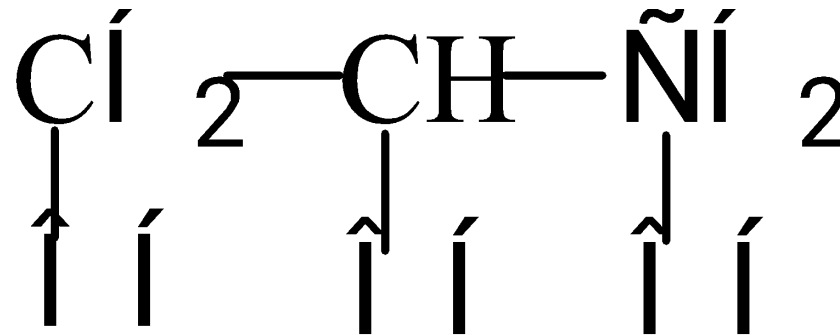
Міжмолекулярна дегідратація

- У випадку міжмолекулярної дегідратації можуть утворюватись лінійні *гідроксиетери* або циклічні етери:



ТРИАТОМНІ НАСИЧЕНІ СПИРТИ (АЛКАНТРИОЛИ)

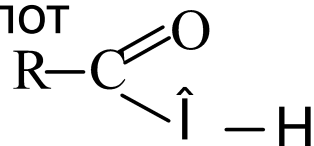
Спирти, що містять три гідроксильні групи, називаються *триатомними*. Їх загальна формула - $C_n H_{2n-1} (OH)_3$. За систематичною номенклатурою їх називають так само, як і гліколи, замінюючи суфікс - *діол* на -*триол*. Найбільш розповсюдженим в природі є триатомний спирт 1,2,3-пропантриол, який частіше називають *гліцерол* або *гліцерин*.



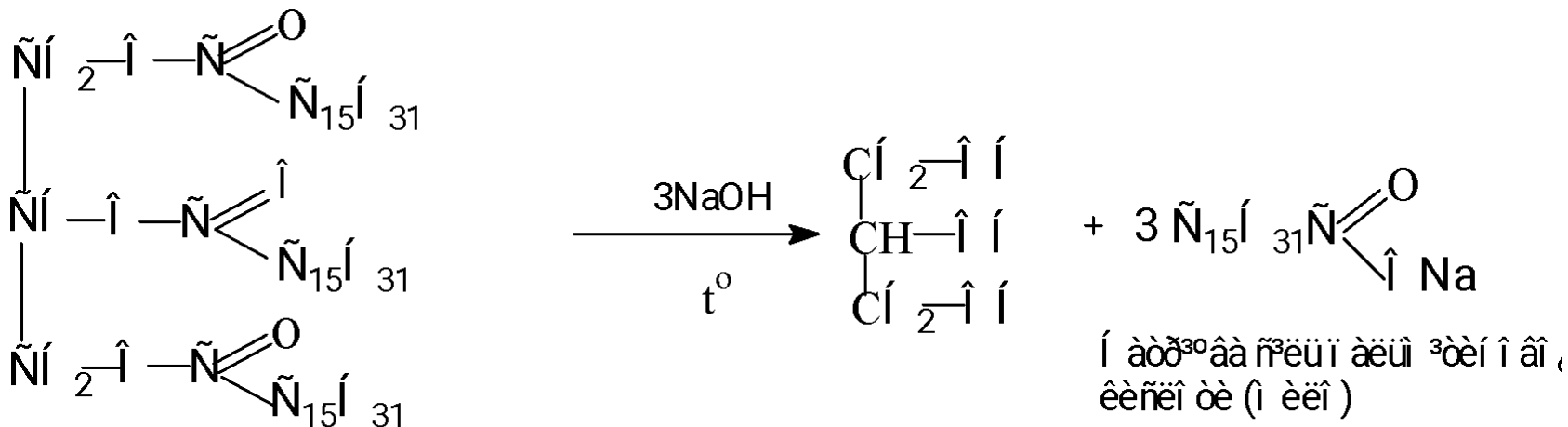
ОДЕРЖАННЯ ГЛІЦЕРОЛУ

1. Гідроліз рослинних і тваринних жирів

Жири є естерами гліцеролу та вищих жирних кислот. Загальна формула цих кислот



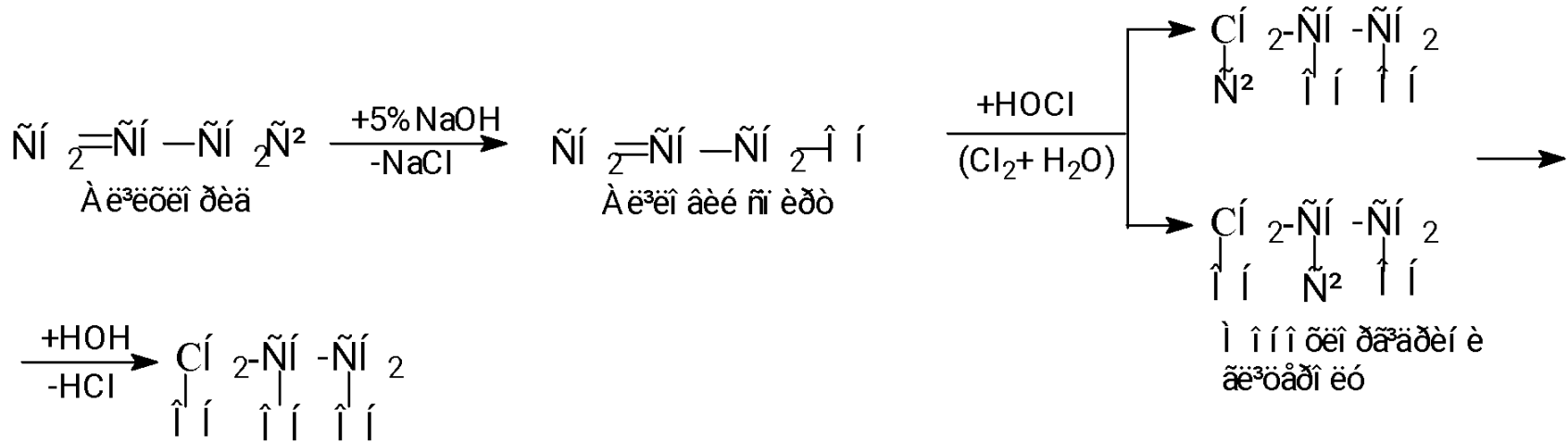
де (R=C₁₅-C₁₇). У присутності лужних або кислотних каталізаторів протікає реакція гідролізу, яку інколи не зовсім правильно називають омиленням, тому що в такий спосіб добувають мило:



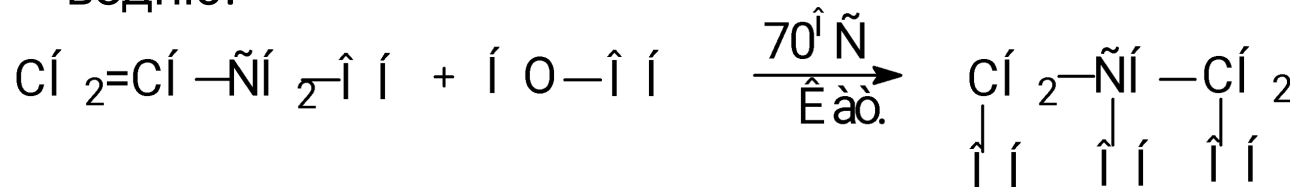
Одержано за допомогою
 спеціального програмного забезпечення

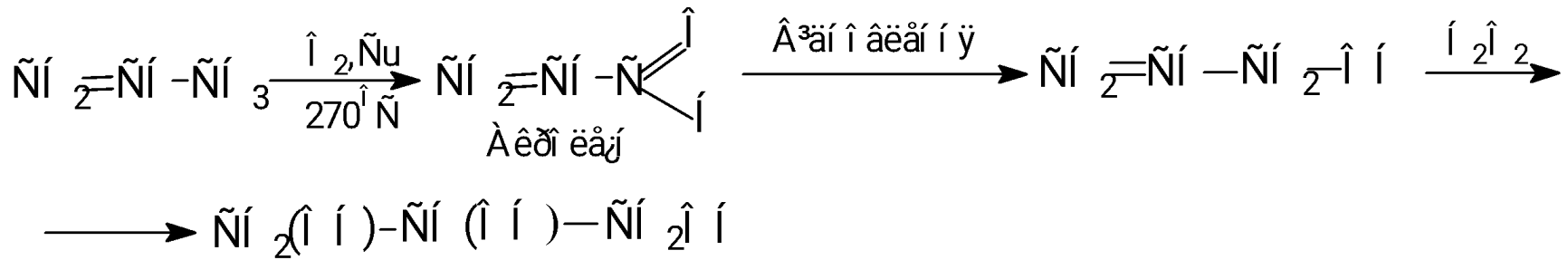
3 пропену (головний промисловий метод одержання синтетичного гліцеролу)

Через аліхлорид.



Інколи застосовують приєднання до алілового спирту пероксиду водню:

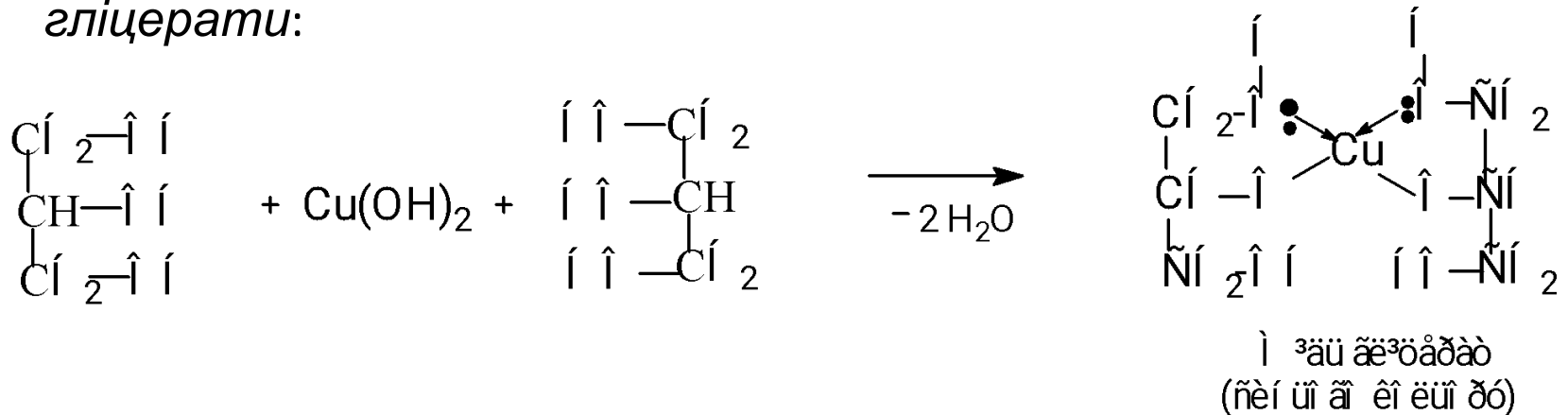




ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

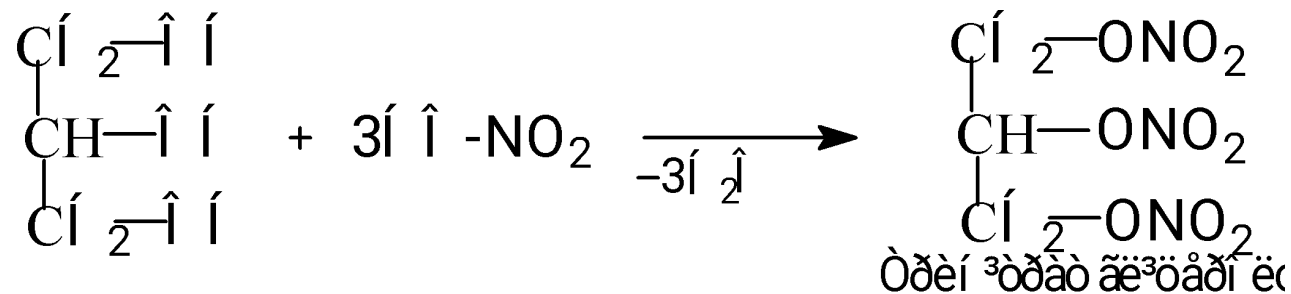
Гліцерол за своїми властивостями нагадує гліколи. Це в'язка висококипляча рідина. Він гігроскопічний і добре розчиняється у воді.

- **1. Кислотні властивості**
- За кислотністю гліцерол перевищує гліколь внаслідок взаємного індуктивного впливу (-I-еф.) трьох гідроксильних груп. Так, з гідроксидами важких металів утворюються комплексні сполуки - *гліцерати*:

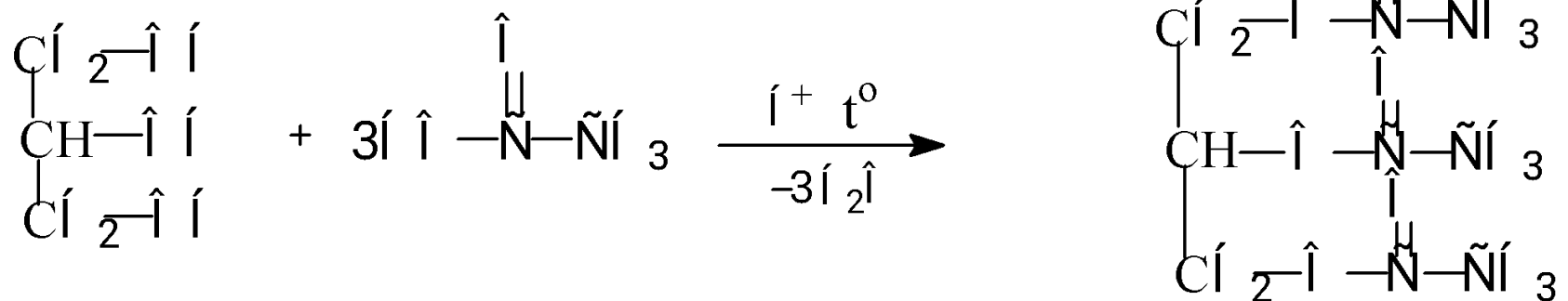


2. Утворення естерів

Практичне значення має повний естер гліцеролу та нітратної кислоти - *тринітрат гліцеролу*, що застосовується у виробництві вибухових речовин і ліків (1% р-н - серцеві ліки, просочена ним деревинна тирса або інфузорна глина - динаміт):

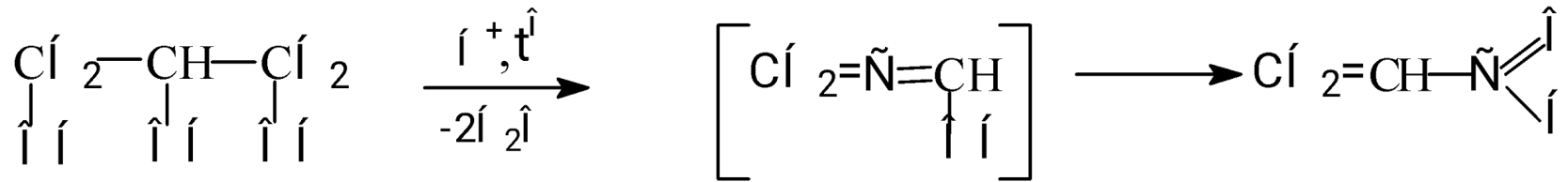


Взаємодією гліцеролу з карбоновими кислотами або їх ангідридами також одержують відповідні естери:



3. Дегідратація гліцеролу

У присутності водовідщеплюючих засобів або каталізаторів при нагріванні протікає реакція дегідратації гліцеролу:



Гліцерол використовується в виробництві пластичних мас нітрогліцерину в текстильній промисловості, в шкіропереробній галузі, – при виправці шкір і наданні їм м'якості; в харчовій промисловості та при виробництві парфюмерно-косметичних засобів.