

# СПИРТИ

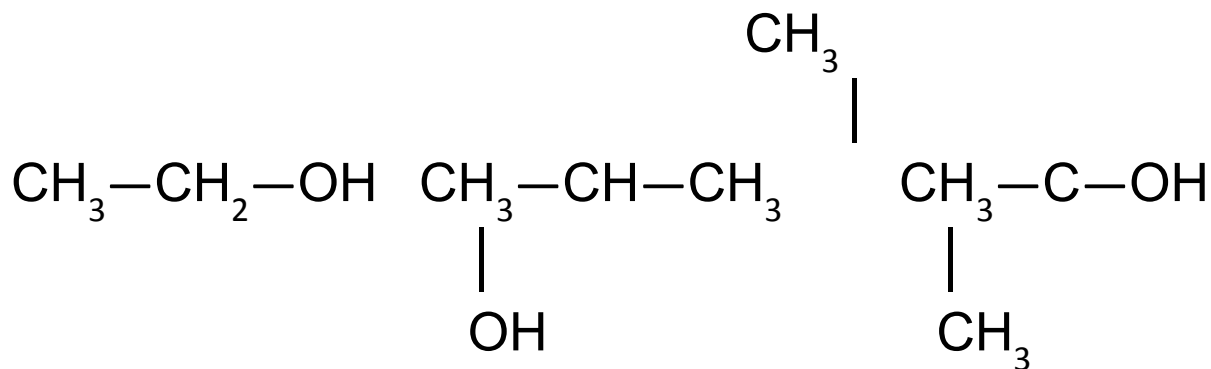
- Спирти похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів водню заміщені на **гідроксильну групу** (-ОН). Їх загальна формула



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*.

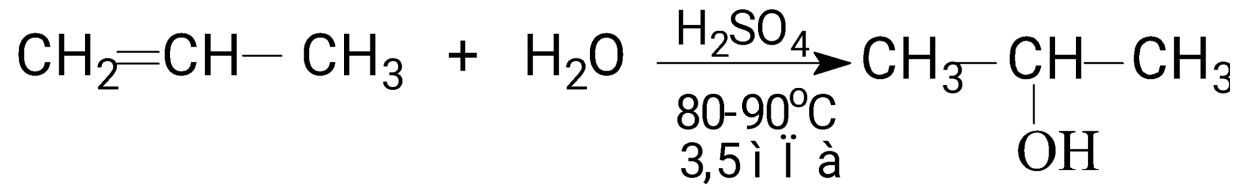
Формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{ÑÍ}_3\text{-}\hat{\text{Í}}\text{Í}$	Метанол	Метиловий спирт (карбінол)
$\text{ÑÍ}_3\text{-ÑÍ}_2\text{-}\hat{\text{Í}}\text{Í}$	Етанол	Етиловий спирт
$\text{ÑÍ}_3\text{-ÑÍ}_2\text{-ÑÍ}_2\text{-}\hat{\text{Í}}\text{Í}$	1-Пропанол	Пропіловий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

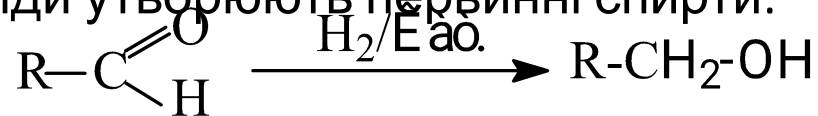
- Гідратація алкенів



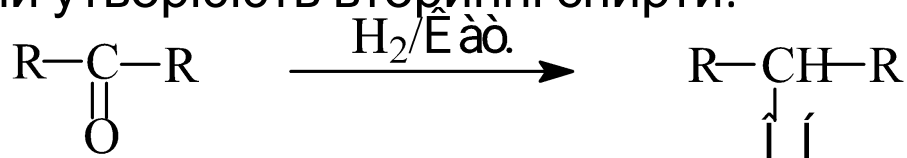
2-Пропанол

- Гідрювання карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, естерів)

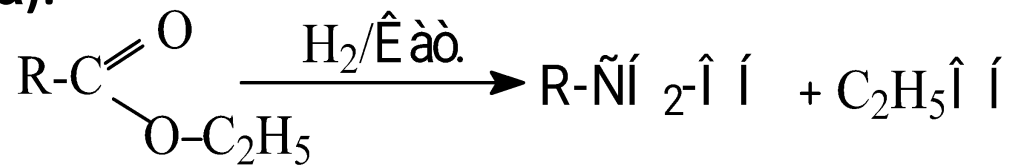
Так, альдегіди утворюють первинні спирти:



Кетони утворюють вторинні спирти:



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

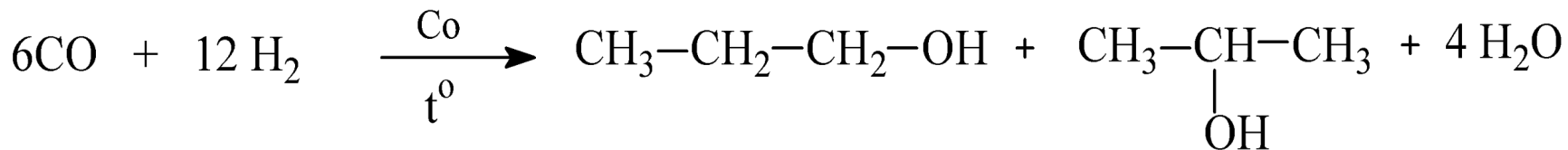
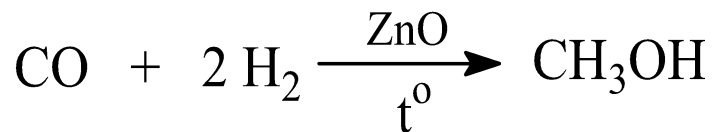


Етиловий естер  
карбонової кислоти

Первинні спирти

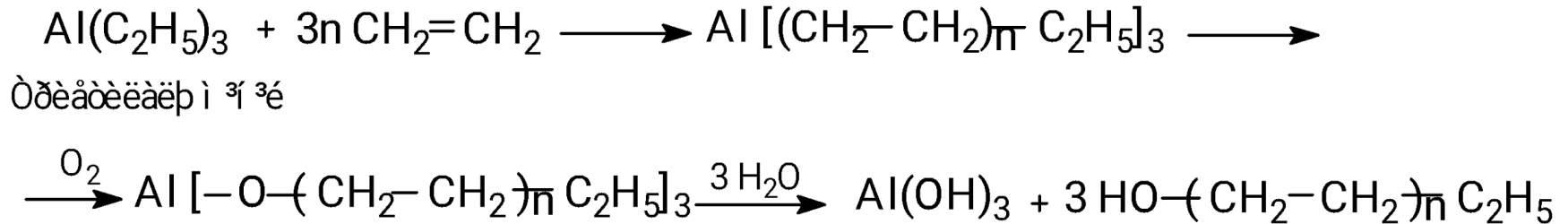
- **Гідрування карбон (II) оксиду або оксосинтез**

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



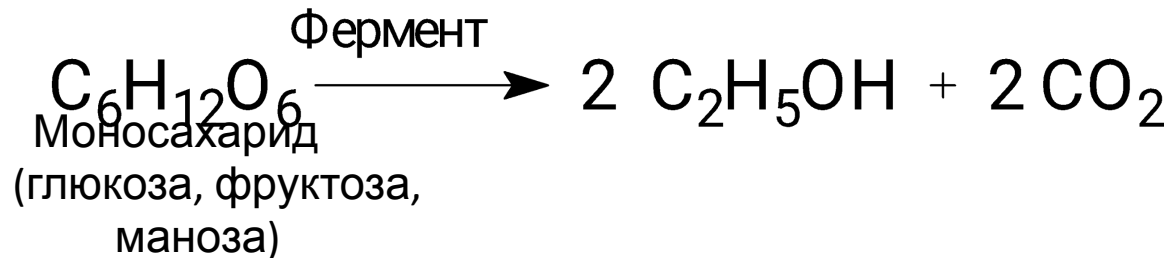
Суміш спиртів (синтол)

## • Синтез вищих спиртів

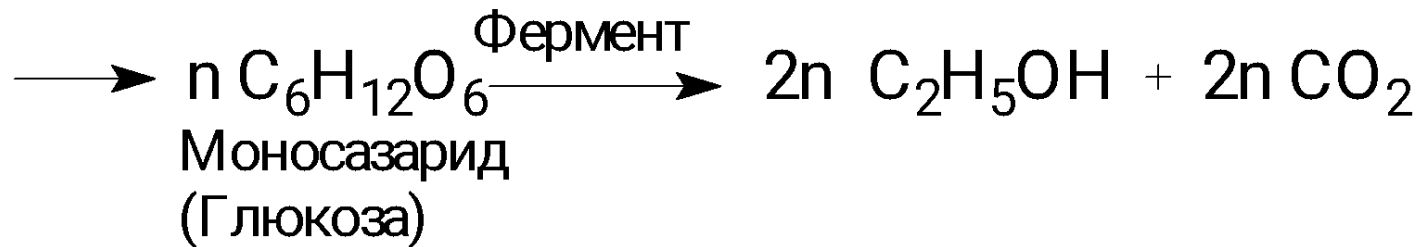
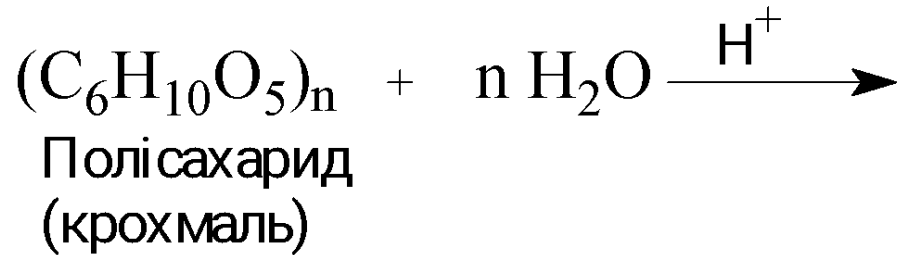


## • Ферментативна переробка вуглеводів

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



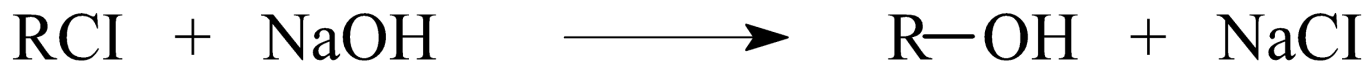
Сировиною можуть служити і полісахариди, які попередньо гідролізують до моноз:



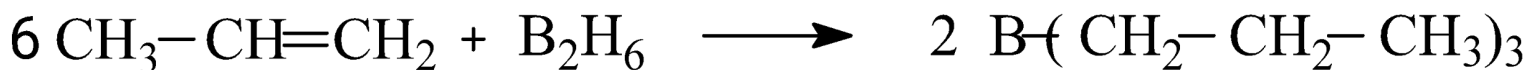


# ЛАБОРАТОРНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

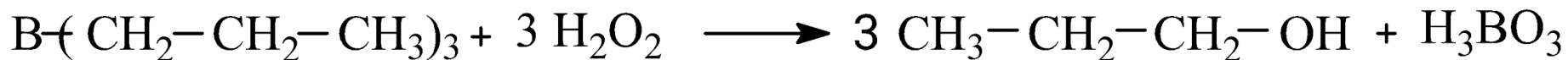
- Гідроліз галогеноалкілів



- Гідроборкування – окиснення алкенів.



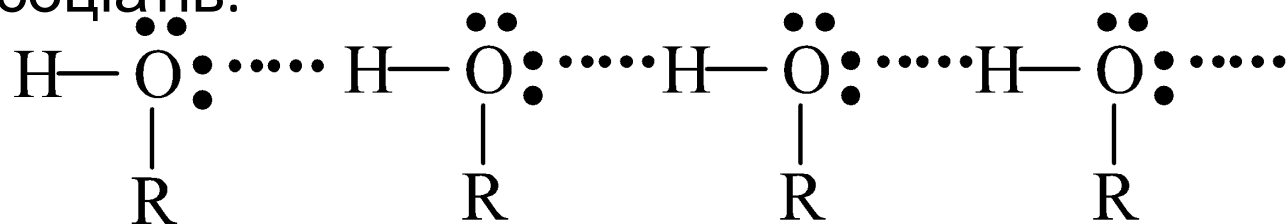
0đèì ðî ï ³ëáî ðàí



1-ï ðî ï àí î ë

## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

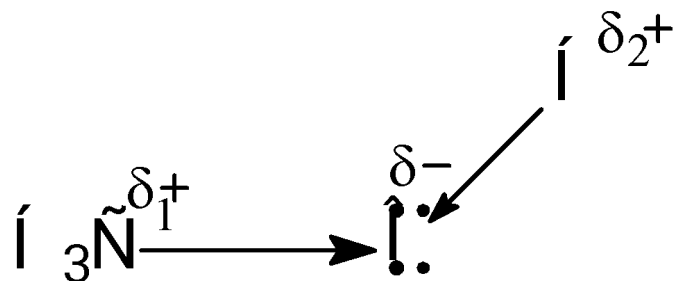
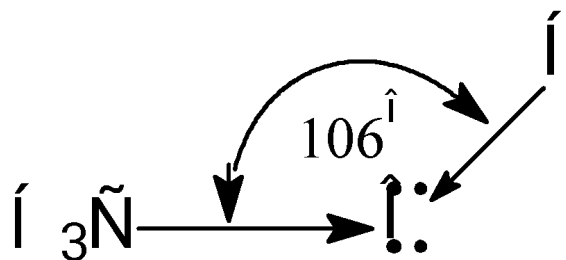
- Температура кипіння спиртів вища, ніж у алкілгалогенідів і алканів з тим же числом атомів карбону. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків між молекулами спирту, які ведуть до утворення асоціатів.



- Спирти  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  - рідини, починаючи з  $\text{C}_{11}$  - тверді речовини. Одноатомні спирти  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  змішуються з водою у будь-якому співвідношенні. Розчинність у воді інших спиртів зменшується з ростом довжини карбонового ланцюга в їх молекулах.

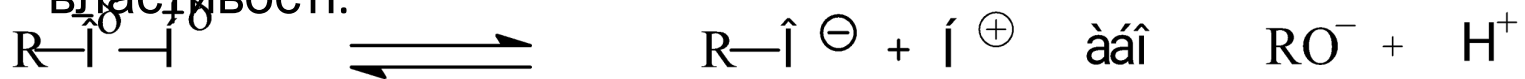
# ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- 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

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

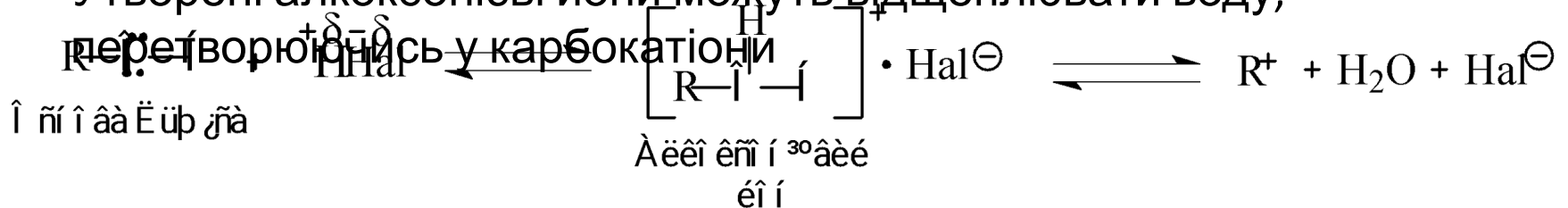
Однак, спирти є слабшими кислотами, ніж вода і їх кислотність зменшується в ряді: **первинний > вторинний > третинний**.

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.

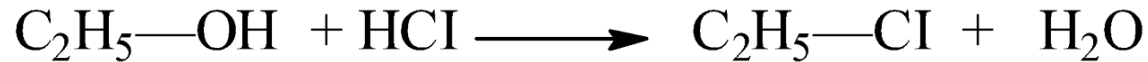
Утворені алкоксонієві йони можуть відщеплювати воду,



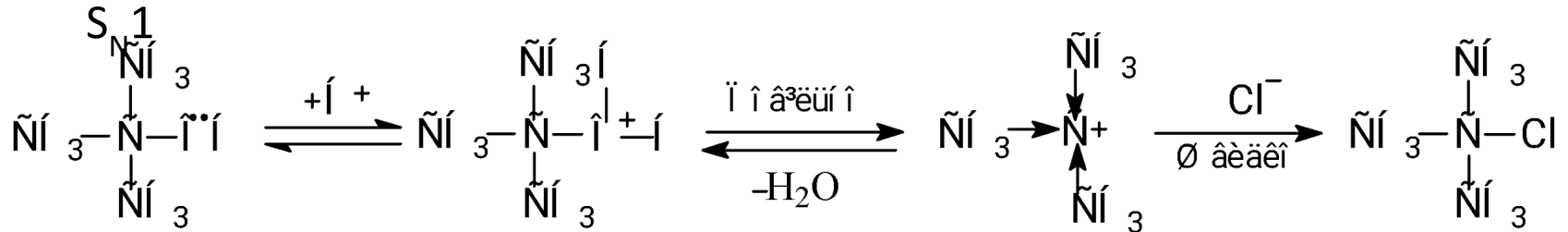
Таким чином, спиртам характерні амфотерні властивості: слабка кислотність або основність будуть переважати, залежно від природи спирту. Крім того, наявність неподілених пар електронів на атомі кисню надає їм нуклеофільності. Особливо сильні нуклеофіли алкоксианіони  $\text{R}-\text{O}^-$ , які утворюються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

- **Заміщення гідроксильної групи на галоген**

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

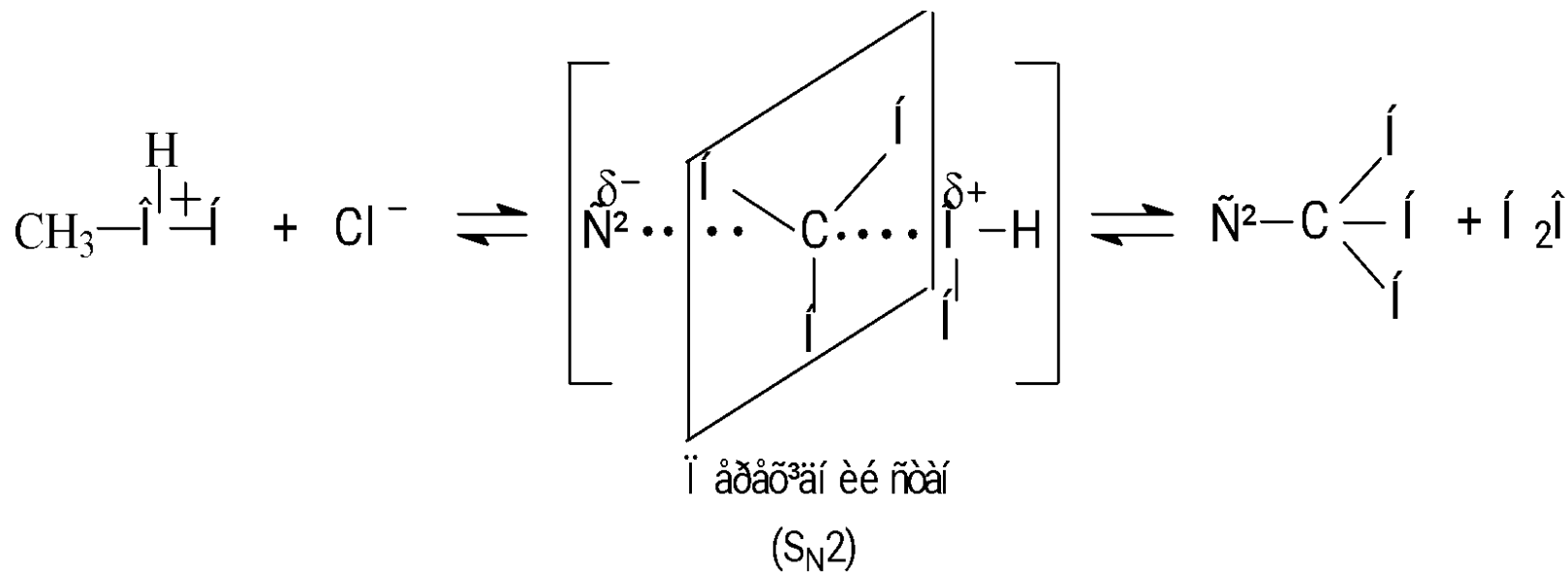
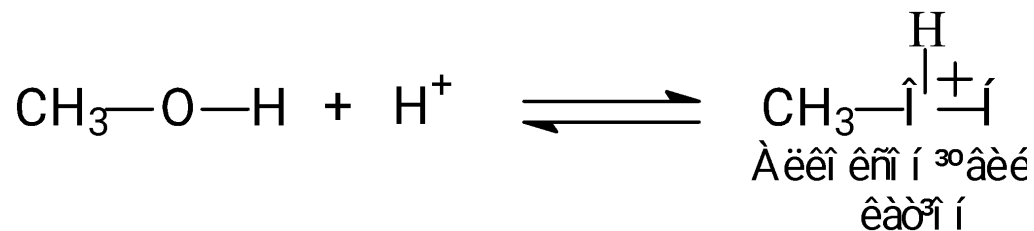


Легше всього вступають у реакцію третинні спирти за механізмом

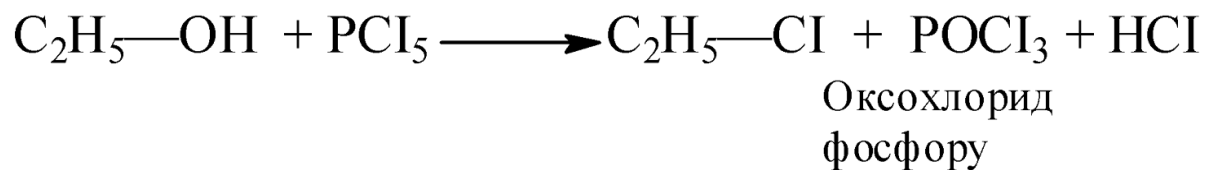


потім вторинні і нарешті первинні (механізм S<sub>N</sub>2):

# Механізм S<sub>N</sub>2



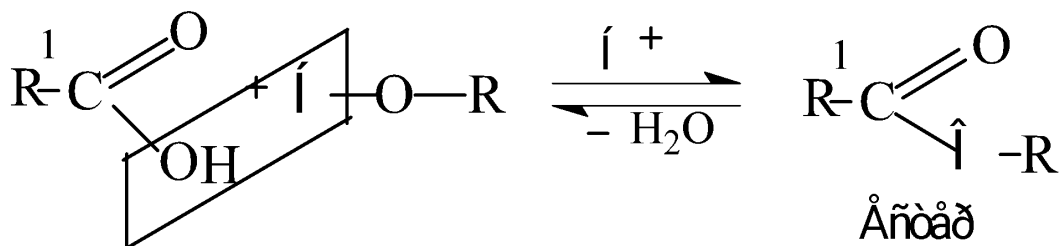
Взаємодія з галогеннуклеофілами  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ , також веде до утворення алкілгалогенідів з майже кількісним виходом:





- **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.

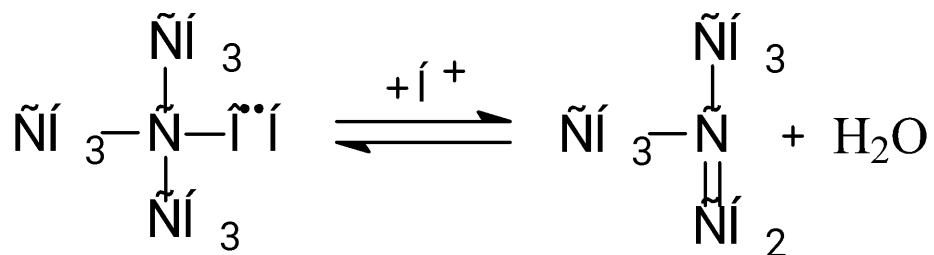


Естерифікація протікає у присутності каталізаторів – сильних мінеральних кислот (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо). Реакція естерифікації – оборотна. Зворотна реакція називається *гідролізом естеру*.

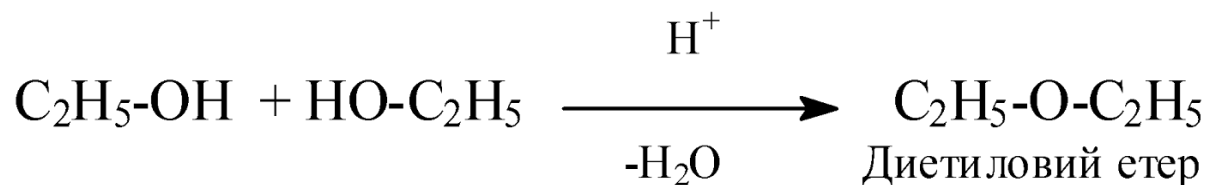
- **Дегідратація спиртів (реакція E)**

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 .



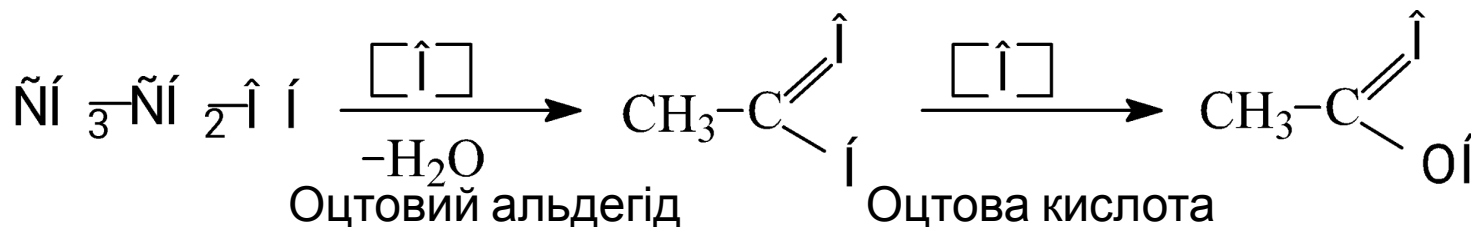
В результаті міжмолекулярної дегідратації утворюються етери:



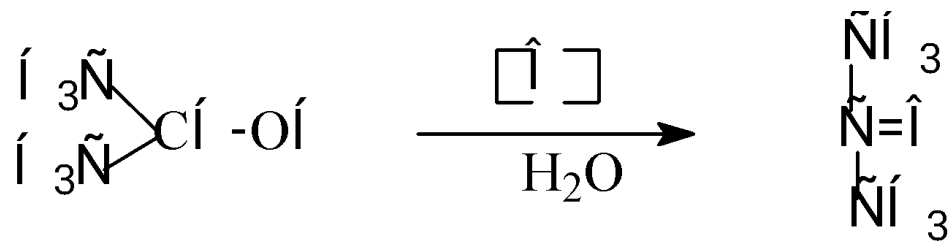
- Окиснення спиртів**

Спирти окиснюються за допомогою  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$  або  $\text{O}_2$  в присутності  $\text{Cu}$ .

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*.

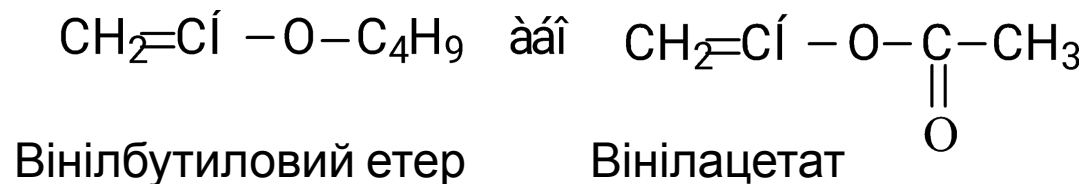
**Нумерацію головного ланцюга починають з того кінця, ближче до якого знаходиться ОН-група.**

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



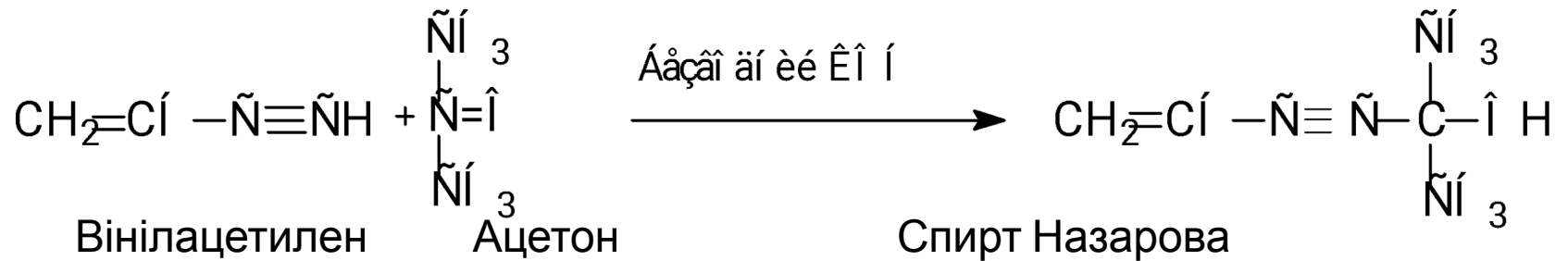
Найпростіший представник - вініловий спирт у вільному вигляді не існує, тому що спирти з гідроксильною групою при вуглеці з подвійним зв'язком нестійкі і ізомеризуються в альдегіди і кетони (правило А.П.Ельтекова-Ерленмейєра).

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

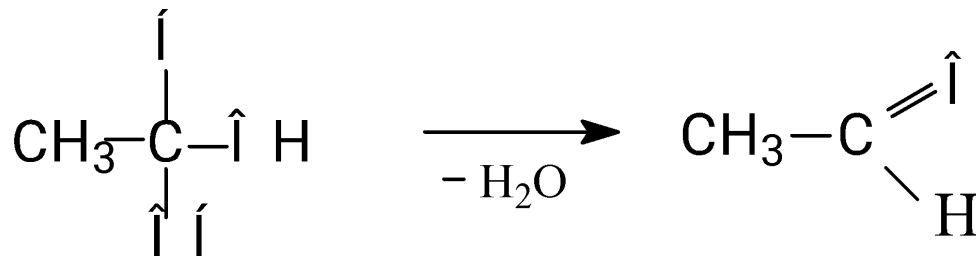


Спирти Назарова здатні до реакцій полімеризації з утворенням високоякісних універсальних клеїв.

# 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 *радикалофункціональною* 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.

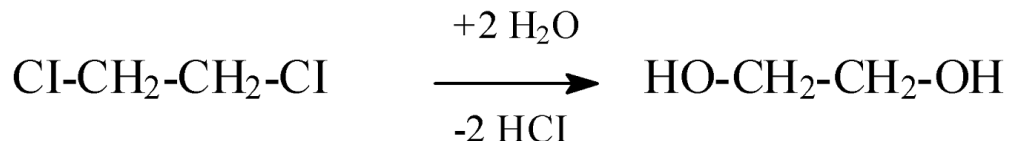


Формула	Номенклатура ІUPAC	
	Замісникова	Радикало-функціональна
$\text{HO}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$	Етандіол	Етиленгліколь
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}_2$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

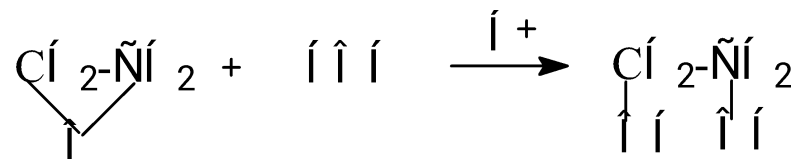


# СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

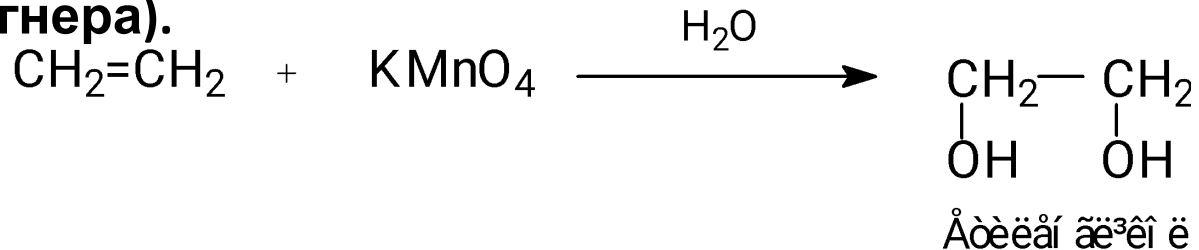
- Гідроліз дигалогенопохідних



- Гідратація органічних оксидів (епоксидів)



- Окиснення алкенів водним розчином  $\text{KMnO}_4$  (реакція Вагнера).



Як окиснювач може застосовуватись пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

## ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

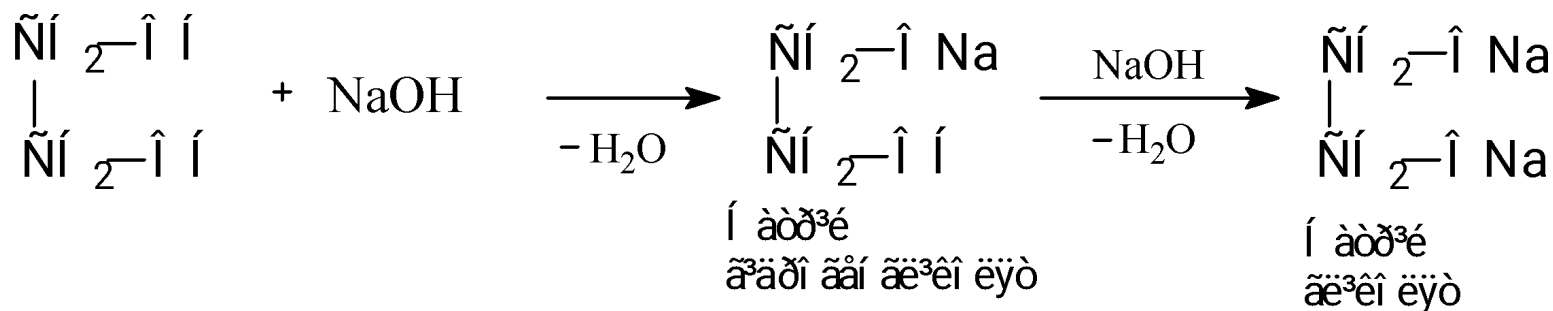
- Гліколі мають більшу в'язкість і киплять при вищих температурах, ніж одно атомні спирти з тим же числом вуглецевих атомів, внаслідок наявності досить сильних водневих зв'язків. Вони краще розчиняються у воді, ніж одноатомні спирти.

# ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

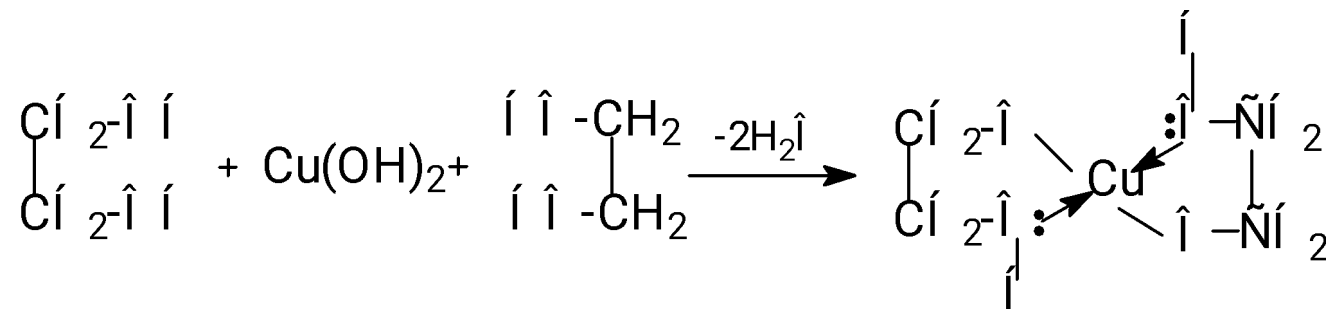
За своїми хімічними властивостями вони аналогічні одноатомним спиртам. Однак, наявність двох гідроксильних груп надає їм ряд специфічних властивостей.

- Кислотні властивості гліколів**

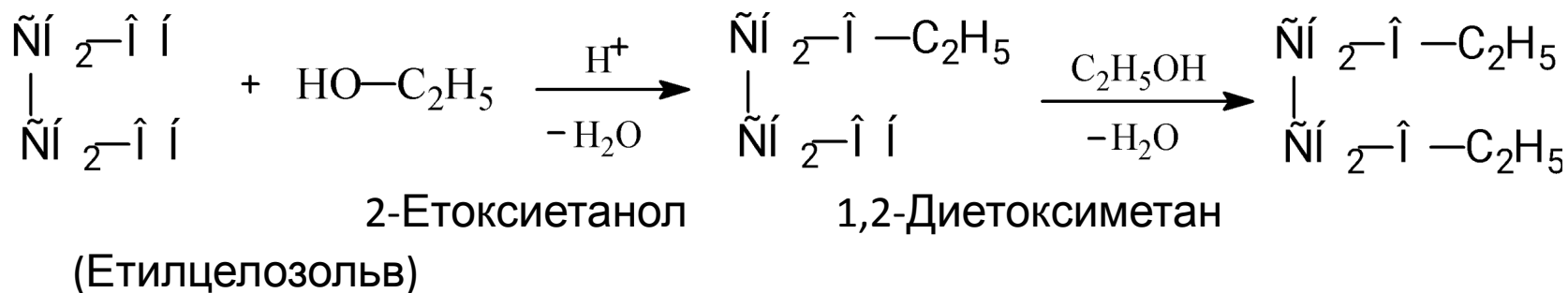
Завдяки наявності другої ОН-групи, що проявляє -I-ефект, кислотність гліколів вища, ніж одноатомних спиртів (особливо гліколів з гідроксильними групами при сусідніх атомах вуглецю). Такі гліколи, на відміну від спиртів, вже здатні реагувати з гідроксидами лужних металів утворюючи відповідні гліколяти.



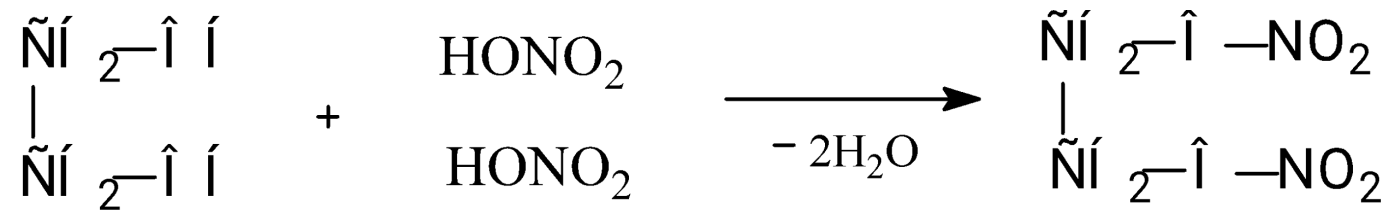
З гідроксидами важких металів, наприклад  $(\text{CuOH})_2$  такі гліколіз утворюють комплексні сполуки (хелати), у яких поряд з ковалентним зв'язком  $\text{Cu}-\text{O}$  є донорно-акцепторний зв'язок  $\text{Cu}:\text{O}$ .



### • Утворення етерів та естерів

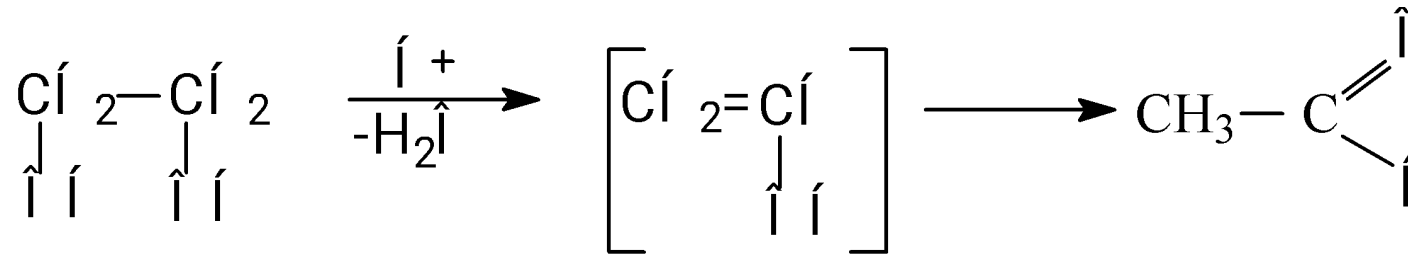


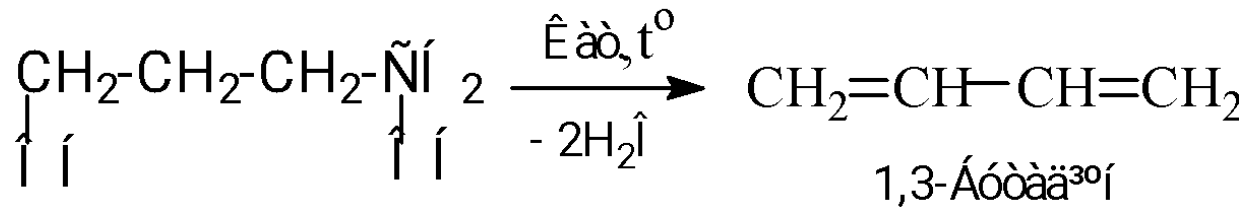
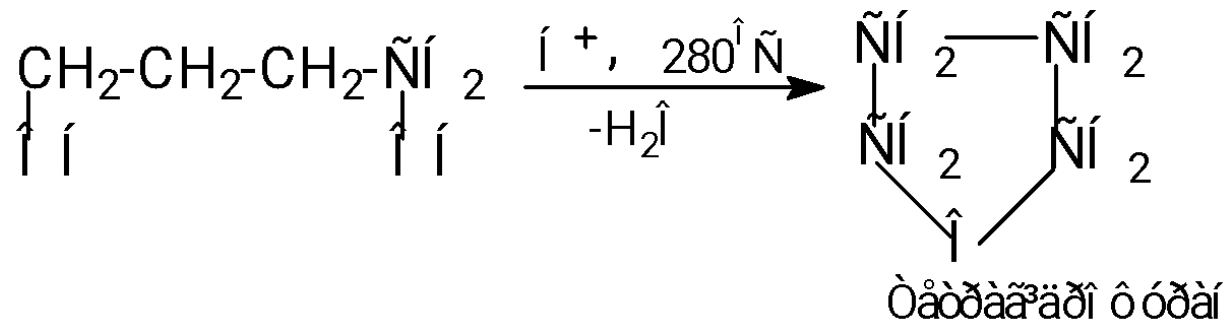
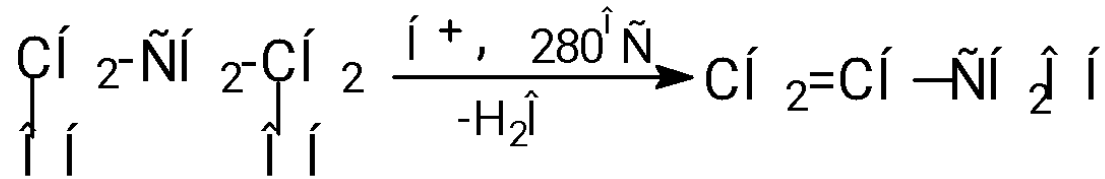
Естери утворюються при естерифікації гліколів мінеральними або органічними кислотами:



- Реакції дегідратації**

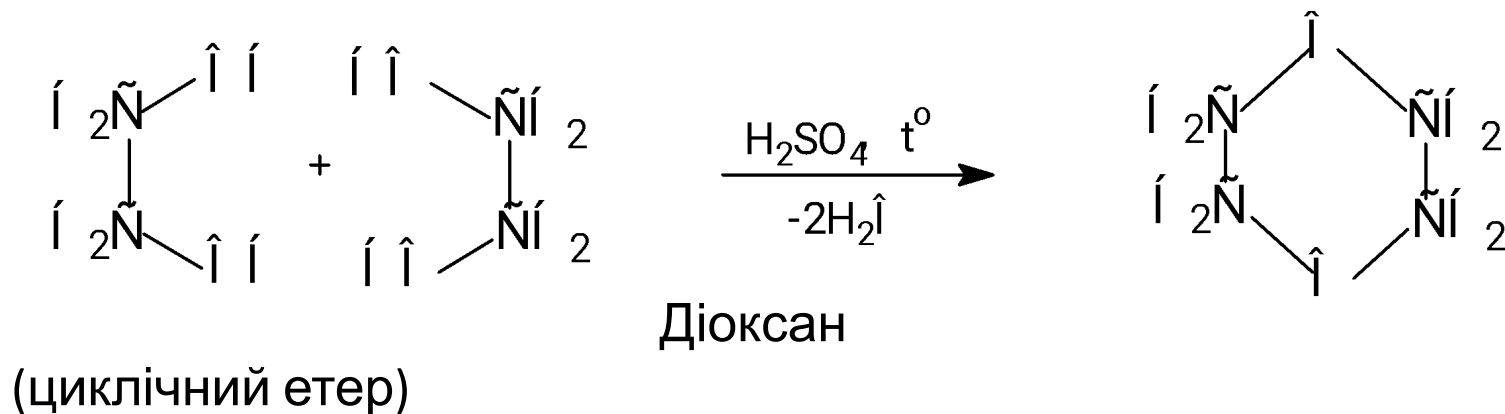
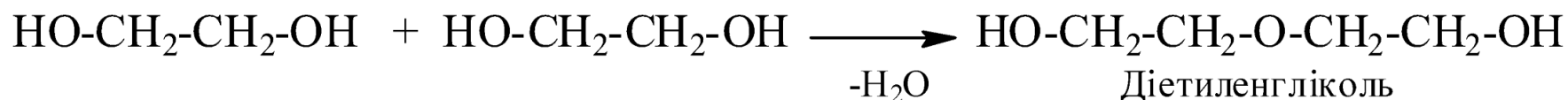
*Внутрішньомолекулярна дегідратація*





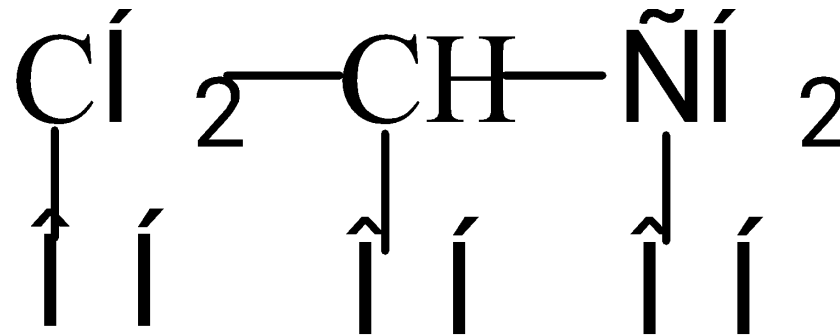
## Міжмолекулярна дегідратація

- 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*.

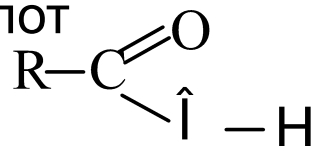




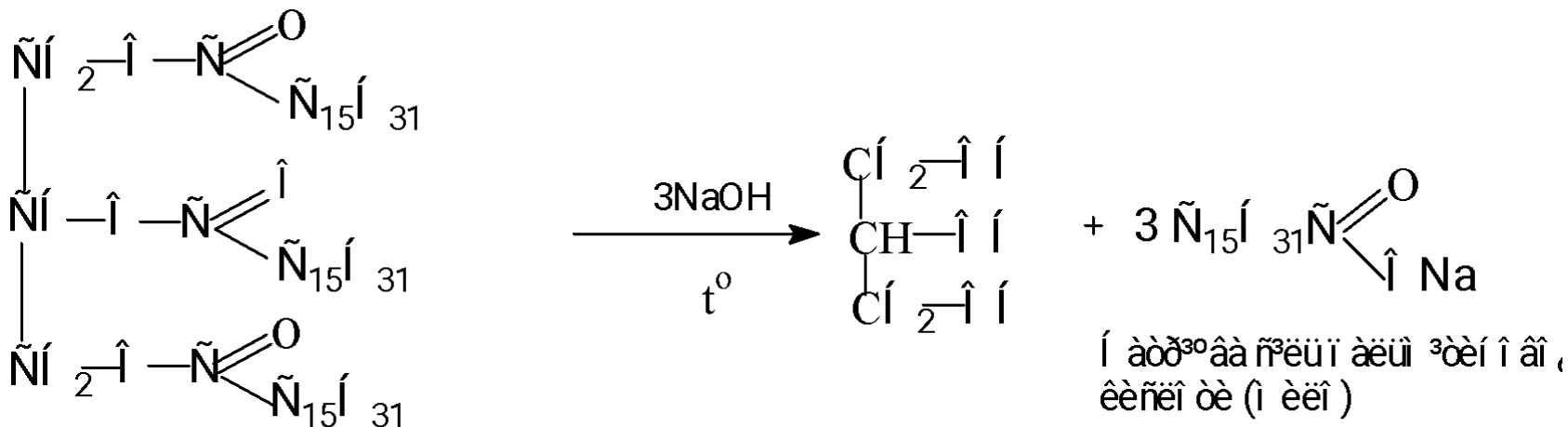
# ОДЕРЖАННЯ ГЛІЦЕРОЛУ

## 1. Гідроліз рослинних і тваринних жирів

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



де (R=C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>). У присутності лужних або кислотних каталізаторів протікає реакція гідролізу, яку інколи не зовсім правильно називають омиленням, тому що в такий спосіб добувають мило:

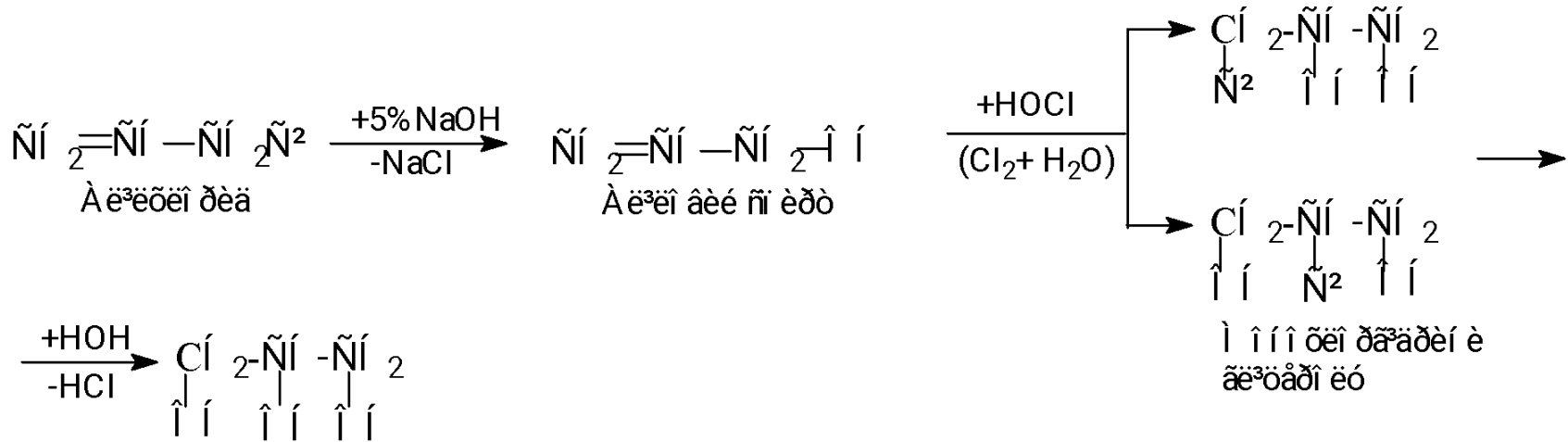


Однією з причин  
якщо це так

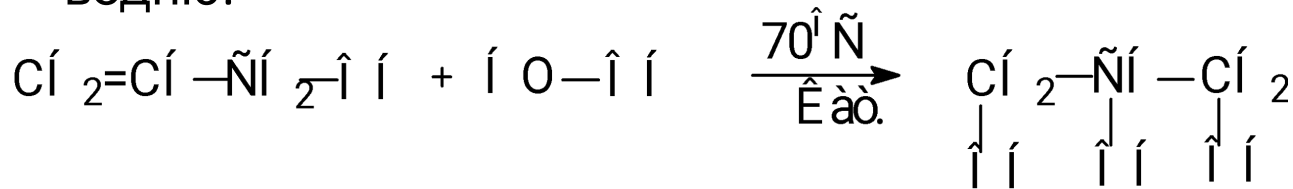
Інколи не зовсім правильно називають омиленням, тому що в такий спосіб добувають мило:

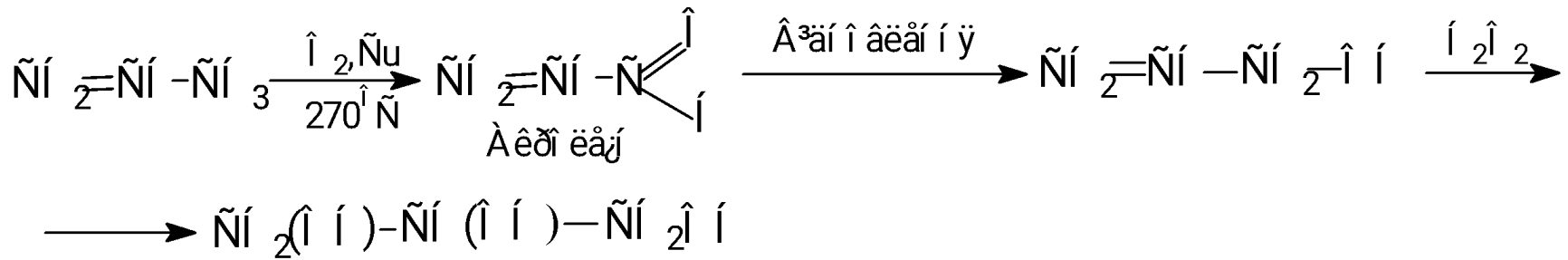
# 3 пропену (головний промисловий метод одержання синтетичного гліцеролу)

*Через аліхлорид.*



Інколи застосовують приєднання до алілового спирту пероксиду водню:

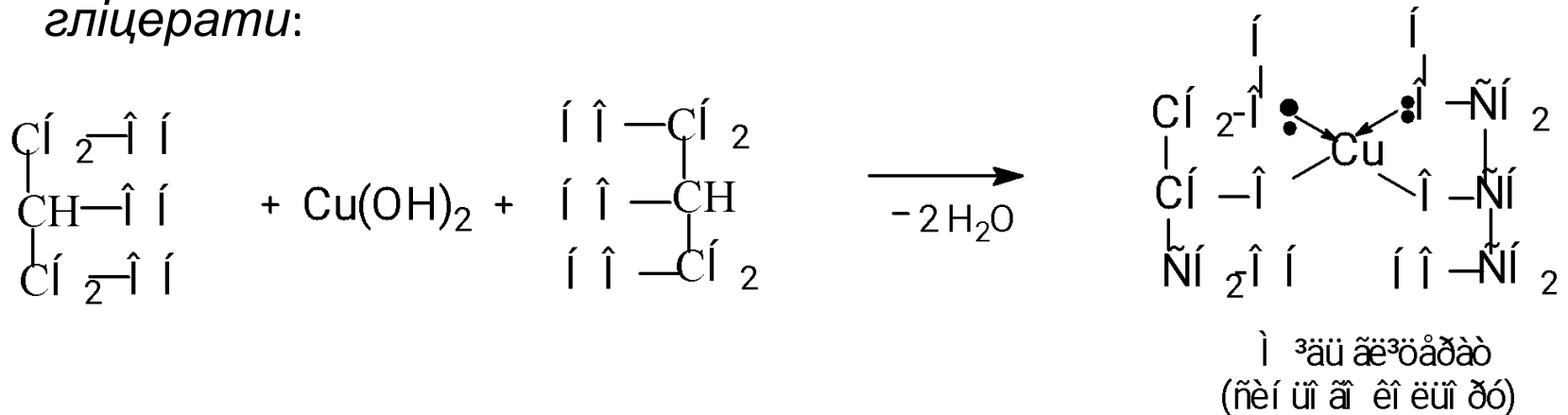




## ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

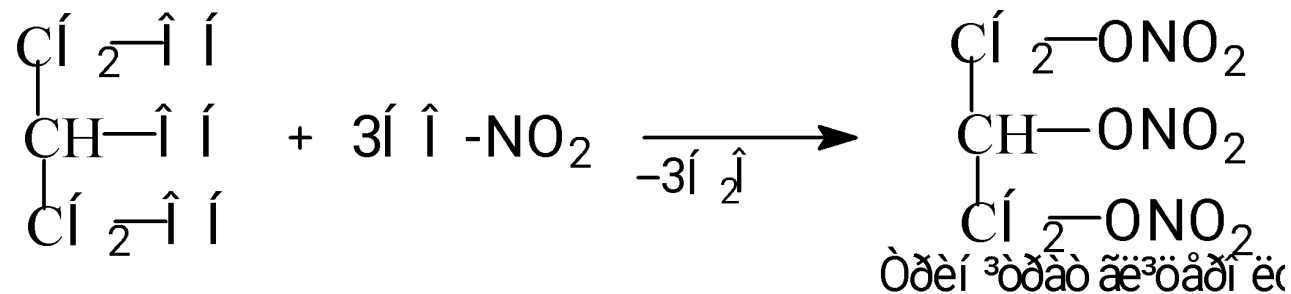
Гліцерол за своїми властивостями нагадує гліколи. Це в'язка висококипляча рідина. Він гігроскопічний і добре розчиняється у воді.

- **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*:

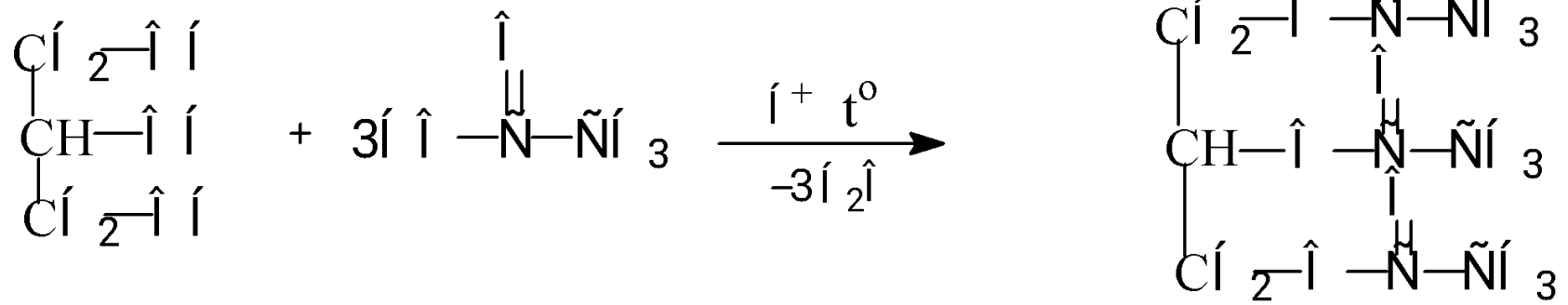


## 2. Утворення естерів

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):

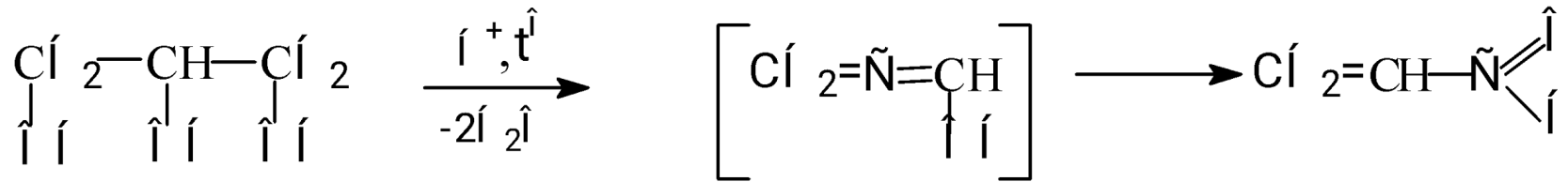


Взаємодією гліцеролу з карбоновими кислотами або їх ангідридами також одержують відповідні естери:



### 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.