СПИРТИ

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

$$R\text{-}OH$$

Число гідроксильних груп визначає ***атомність*** спиртів. Одноатомні спирти містять у молекулі одну OH-групу (C_2H_5OH), двоатомні - дві OH-групи ($CH_2OH\text{-}CH_2OH$), триатомні - три OH групи ($CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$).

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

$$CH_3-CH_2-OH \qquad CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$$

Первинний спирт Вторинний спирт Третинний спирт

ОДНОАТОМНІ НАСИЧЕНІ СПИРТИ (АЛКАНОЛИ)

НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ

- За замісниковою 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**
ÑÍ $_3$—Î Í	Метанол	Метиловий спирт (карбінол)
ÑÍ $_3$-ÑÍ $_2$-Î Í	Етанол	Етиловий спирт
ÑÍ $_3$-ÑÍ $_2$-ÑÍ $_2$-Î Í	1-Пропанол	Пропіловий спирт
CH_3-CH-CH_3 Î Í	2-Пропанол	Ізопропіловий спирт
ÑÍ $_3$-ÑÍ $_2$-ÑÍ $_2$-ÑÍ $_2$-Î Í	1-Бутанол	Бутиловий спирт
CH_3-CH-CH_2-Î Í ÑÍ $_3$	2-Метил-1-пропанол	Ізобутиловий спирт
ÑÍ $_3$ CH_3-C-Î Í ÑÍ $_3$	2-Метил-2-пропанол	*трет*-Бутиловий спирт

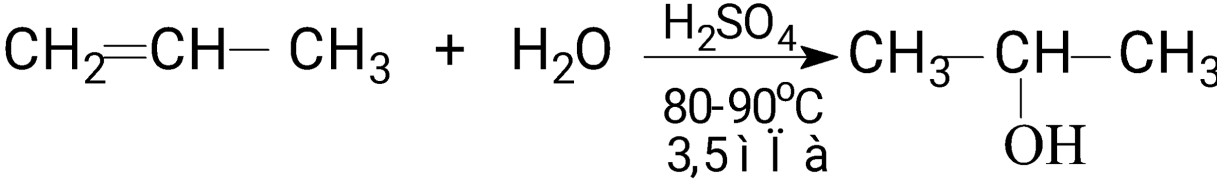
МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

- 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

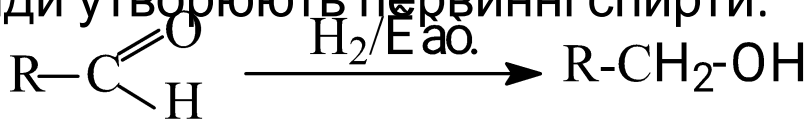
- **Гідратація алкенів**



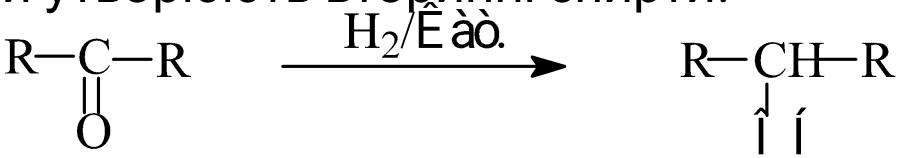
2-Пропанол

- **Гідрування карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, естерів)**

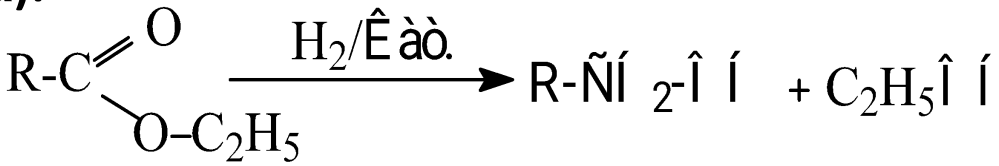
Так, альдегіди утворюють первинні спирти:



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:

$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[t^o]{ZnO} CH_3OH$$

$$6CO + 12\,H_2 \xrightarrow[t^o]{Co} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 + 4\,H_2O$$

Суміш спиртів (синтол)

- **Синтез вищих спиртів**

$$Al(C_2H_5)_3 + 3n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Al\,[(CH_2{-}CH_2)_n\,C_2H_5]_3 \longrightarrow$$

Òðèåòèëàëþì³í³é

$$\xrightarrow{O_2} Al\,[{-}O{-}(CH_2{-}CH_2)_n\,C_2H_5]_3 \xrightarrow{3\,H_2O} Al(OH)_3 + 3\,HO{-}(CH_2{-}CH_2)_n\,C_2H_5$$

- **Ферментативна переробка вуглеводів**

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

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Фермент}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Моносахарид (глюкоза, фруктоза, маноза)

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

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{H^+}$$

Полісахарид
(крохмаль)

$$\longrightarrow n\,C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Фермент}} 2n\ C_2H_5OH + 2n\,CO_2$$

Моносазарид
(Глюкоза)

ЛАБОРАТОРНІ МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

- **Гідроліз галогеноалкілів**

$$RCl + NaOH \longrightarrow R{-}OH + NaCl$$

- **Гідроборування – окиснення алкенів.**

$$6\ CH_3{-}CH{=}CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2\ B{-}(CH_2{-}CH_2{-}CH_3)_3$$

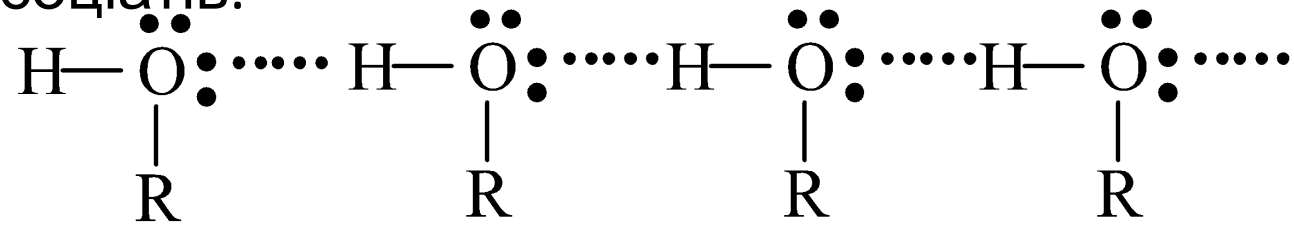
Òðèï ðîï ³ëáîðàí

$$B{-}(CH_2{-}CH_2{-}CH_3)_3 + 3\ H_2O_2 \longrightarrow 3\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + H_3BO_3$$

1-Ï ðîï àíîë

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 О—Н та О—С, а також неподілених електронних пар оксигену. Причому полярність зв’язку О—Н значно вища, ніж зв’язку С—О.

- **Кислотно-основні властивості спиртів**

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

$$R{-}\overset{-\delta}{O}{-}\overset{+\delta}{H} \rightleftharpoons R{-}O^{\ominus} + H^{\oplus} \quad \text{àáî} \quad RO^{-} + H^{+}$$

Кислотність спиртів підтверджується взаємодією їх з лужними металами (К, Na, тощо). При цьому утворюються *алкоголяти,* R—ONa.

$$2ROH + 2\,Na \longrightarrow 2RONa + H_2\uparrow$$

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

$$R{-}ONa + H_2O \longrightarrow R{-}OH + NaOH$$

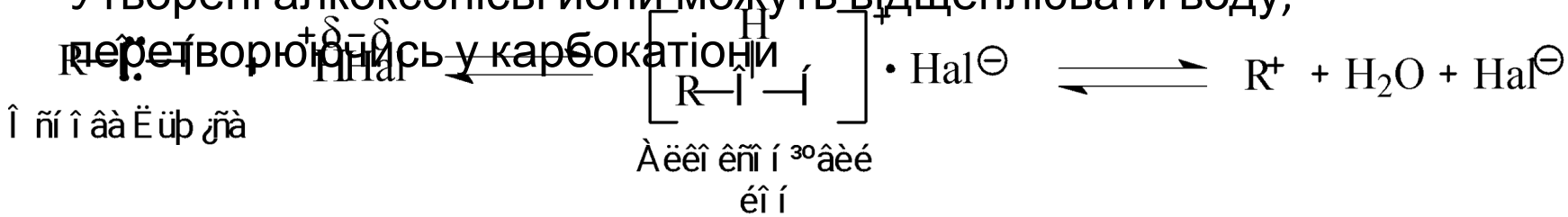
Однак, спирти є слабшими кислотами, ніж вода і їх кислотність зменшується в ряді: **первинний > вторинний > третинний.**

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 алкоксоніевих йонів.

Утворені алкоксонієві йони можуть відщеплювати воду, перетворюючись у карбокатіони



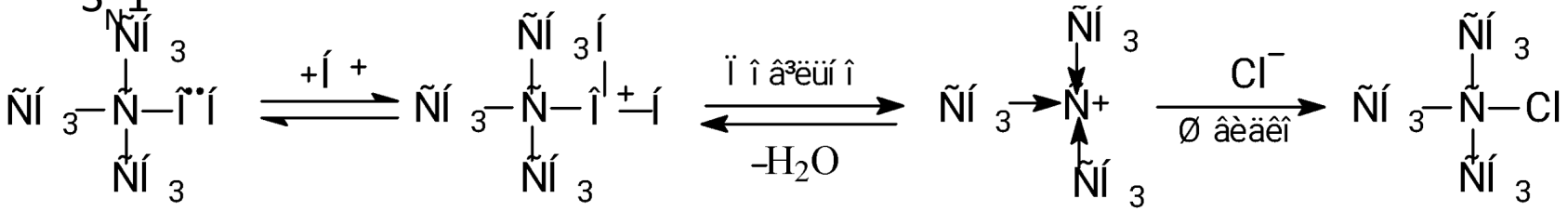
Таким чином, спиртам характерні амфотерні властивості: слабка кислотність або основність будуть переважати, залежно від природи спирту. Крім того, наявність неподілених пар електронів на атомі кисню надає їм нуклеофільності. Особливо сильні нуклеофіли алкоксианіони R—O⁻, які утворюються при дисоціації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

- **Заміщення гідроксильної групи на галоген**

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

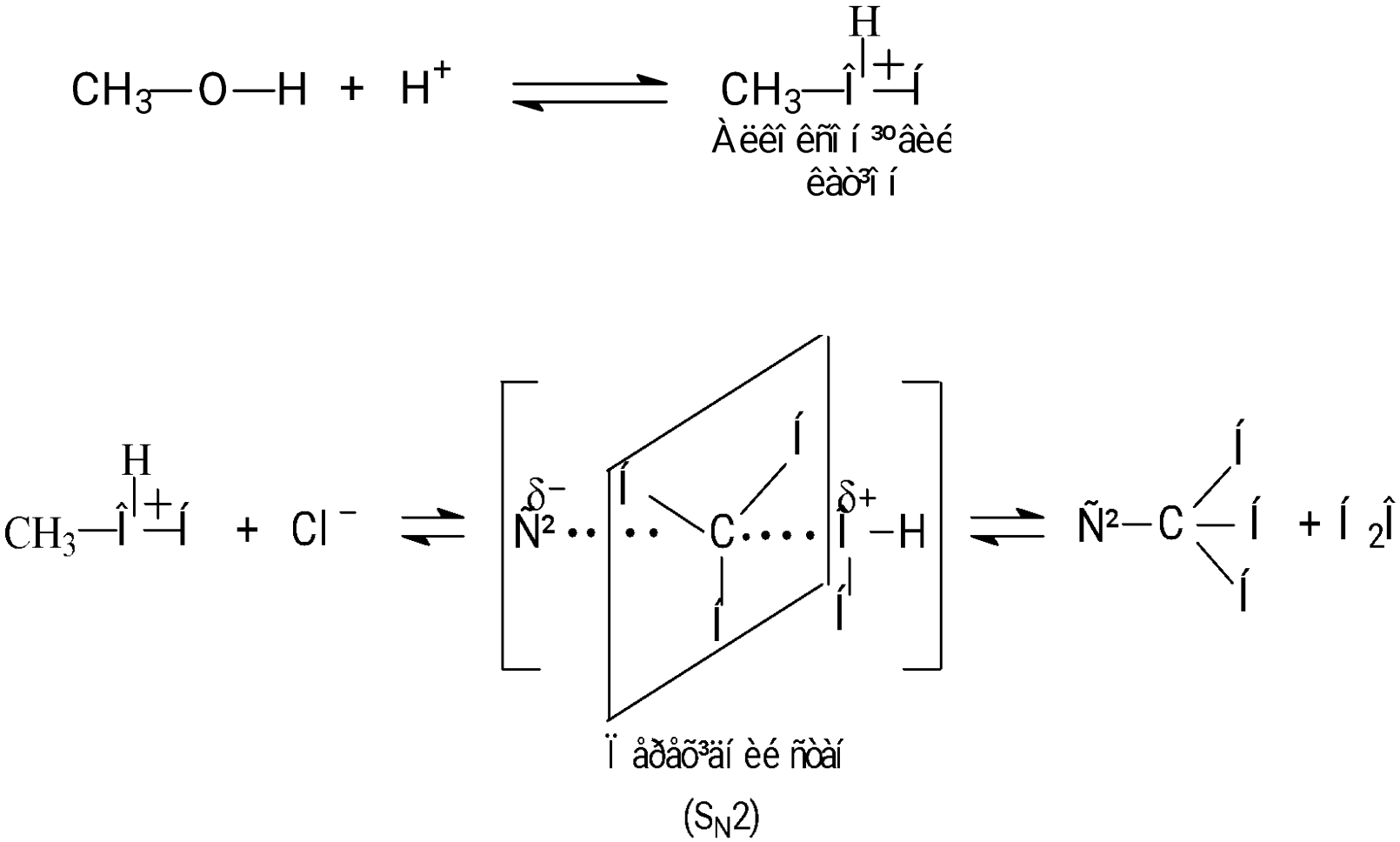
$$C_2H_5—OH + HCl \longrightarrow C_2H_5—Cl + H_2O$$

Легше всього вступають у реакцію третинні спирти за механізмом S_N1



потім вторинні і нарешті первинні (механізм S_N2):

Механізм S_N2

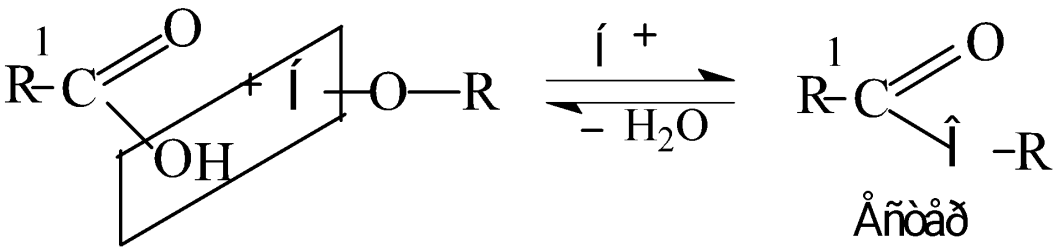


Взаємодія з галогеннуклеофілами PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$, також веде до утворення алкілгалогенідів з майже кількісним виходом:

$$C_2H_5—OH + PCl_5 \longrightarrow C_2H_5—Cl + \underset{\text{Оксохлорид фосфору}}{POCl_3} + HCl$$

- **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*.

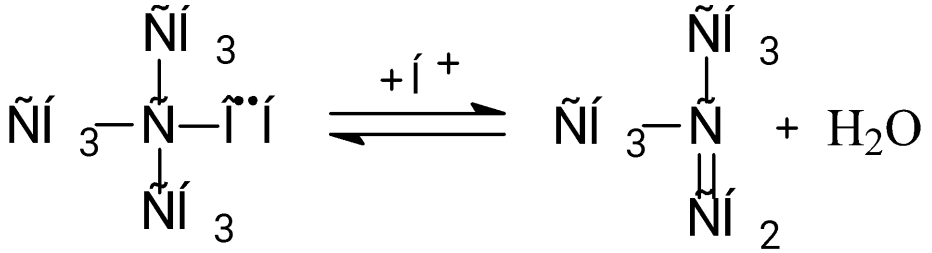


Естерифікація протікає у присутності каталізаторів – сильних мінеральних кислот (конц.H_2SO_4, H_3PO_4 тощо). Реакція естерифікації – оборотна. Зворотна реакція називається *гідролізом естеру*.

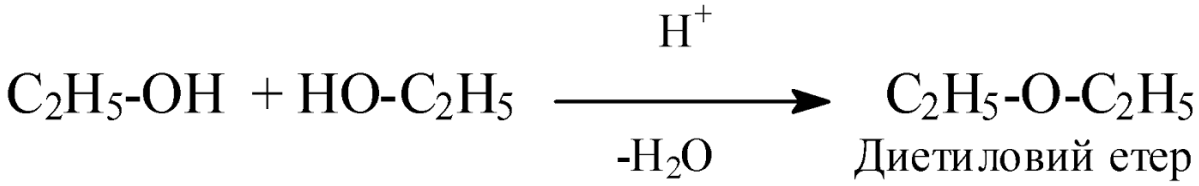
- **Дегідратація спиртів (реакція Е)**

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 .



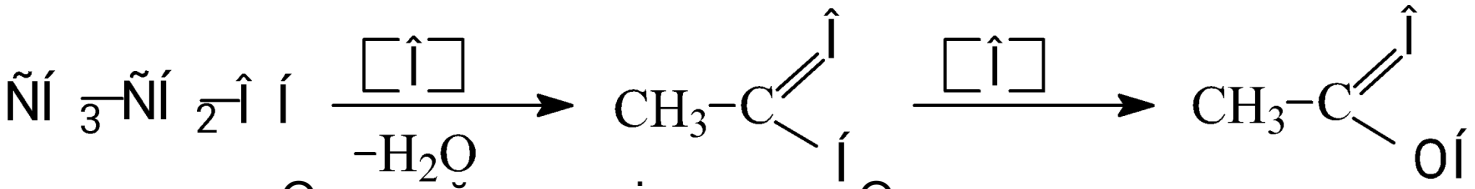
В результаті міжмолекулярної дегідратації утворюються етери:



- **Окиснення спиртів**

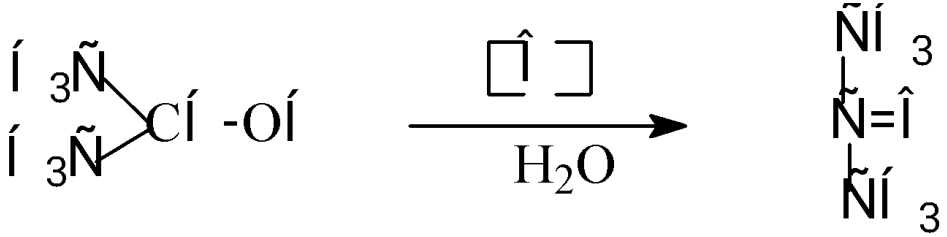
Спирти окиснюються за допомогою $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 або O_2 в присутності Cu.

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



Оцтовий альдегід Оцтова кислота

Вторинні спирти утворюють кетони:



2-Ï ðî ï àí î ë Äèì åòèëêåòî í (2-Ï ðî ï àí î í)
(àöåòî í)

Третинні спирти окиснюються важко з розривом зв’язку С-С 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 замісниковою 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 .

$CH_2=CH-OH$ Етенол або Вініловий спирт

$CH_2=CH-CH_2-OH$ 2-Пропен-1-ол або Аліловий спирт

$CH\equiv C-CH_2-OH$ 3-Бутін-2-ол

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).

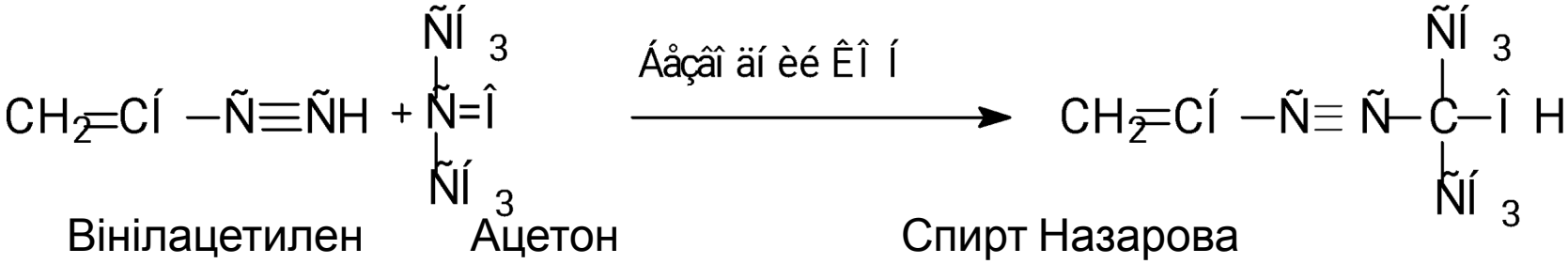
Натомість етери і естери вінілового спирту стійкі і застосовуються для одержання полімерів, наприклад:

$CH_2{=}CH-O-C_4H_9$ àáî $CH_2{=}CH-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Вінілбутиловий етер Вінілацетат

- ***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

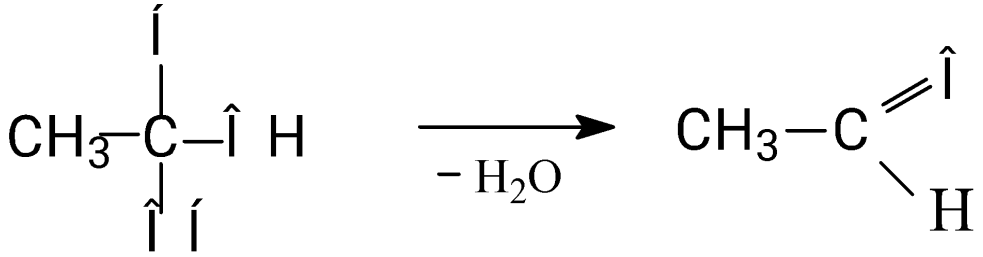


Спирти Назарова здатні до реакцій полімеризації з утворенням високоякісних універсальних клеїв.

ДВОАТОМНІ НАСИЧЕНІ СПИРТИ (ГЛІКОЛІ АБО АЛКАНДІОЛИ)

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

- За систематичною замісниковою 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 двохвалентного 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.



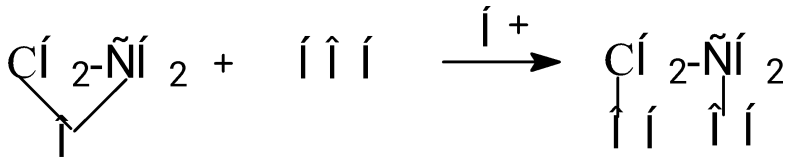
Формула	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	**Радикало-функціональна**
HO-CÍ $_2$-ÑÍ $_2$-Î Í	Етандіол	Етиленгліколь
$CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$	1,2-Пропандіол	α-Пропіленгліколь
$HO-CH_2-CH_2-CH_2-$Î Í	1,3-Пропандіол	β-Пропіленгліколь триметиленгліколь
$HO-CH_2-CH_2-CH_2-$ÑÍ $_2$-Î Í	1,4-Бутандіол	γ-Бутиленгліколь тетраметиленгліколь
$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2-CH_3$	1,2-Бутандіол	α -Бутиленгліколь
$^1CH_2(OH)-^2C(CH_3)(OH)-^3CH_3$	2-Метил-1,2-пропандіол	α -Ізобутиленгліколь
$CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-CH_3$	2,3-Диметил-2,3-бутандіол	(Пінакон)

СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

- **Гідроліз дигалогенопохідних**

$$CI\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CI \xrightarrow[-2\ HCI]{+2\ H_2O} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

- **Гідратація органічних оксидів (епоксидів)**



- **Окиснення алкенів водним розчином $KMnO_4$ (реакція Вагнера).**

$$CH_2{=}CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow{H_2O} CH_2(OH)\text{—}CH_2(OH)$$

Åòèëåí ãë³êî ë

Як окиснювач може застосовуватись пероксид водню H_2O_2:

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

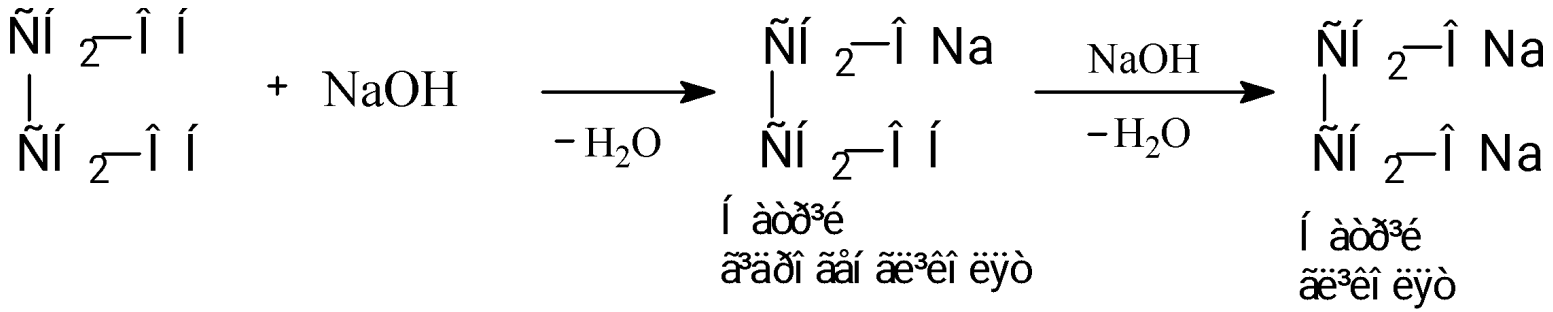
- Гліколі мають більшу в’язкість і киплять при вищих температурах, ніж одно атомні спирти з тим же числом вуглецевих атомів, внаслідок наявності досить сильних водневих зв'язків. Вони краще розчиняються у воді, ніж одноатомні спирти.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

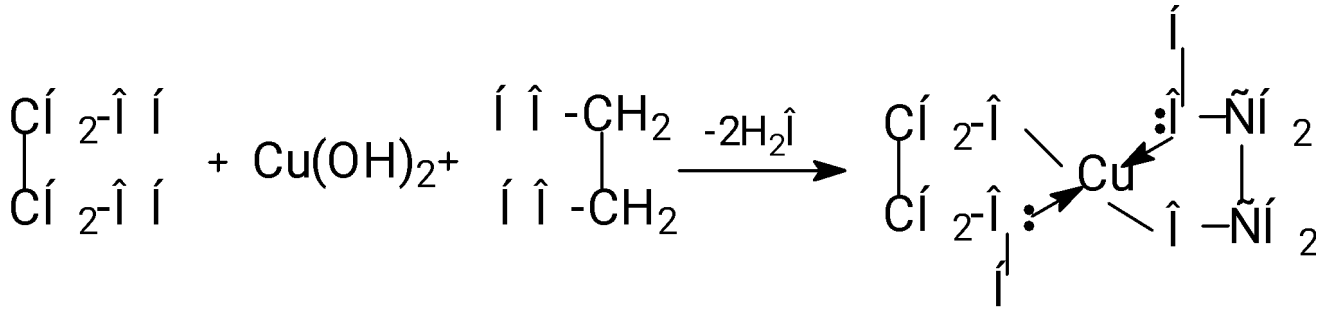
За своїми хімічними властивостями вони аналогічні одноатомним спиртам. Однак, наявність двох гідроксильних груп надає їм ряд специфічних властивостей.

- **Кислотні властивості гліколів**

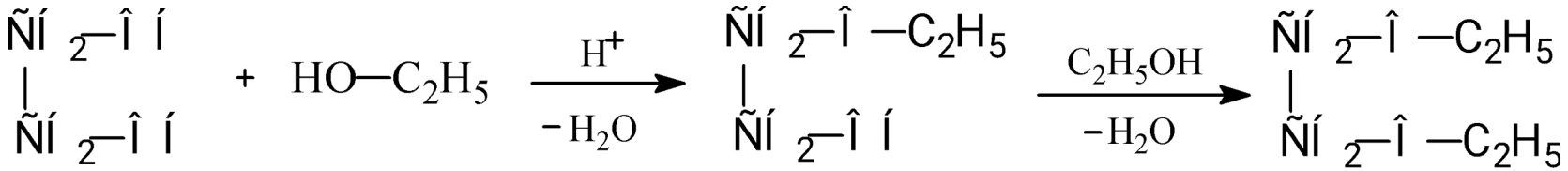
  Завдяки наявності другої ОН-групи, що проявляє -І-ефект, кислотність гліколів вища, ніж одноатомних спиртів (особливо гліколів з гідроксильними групами при сусідніх атомах вуглецю). Такі гліколі, на відміну від спиртів, вже здатні реагувати з гідроксидами лужних металів утворюючи відповідні гліколяти.



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



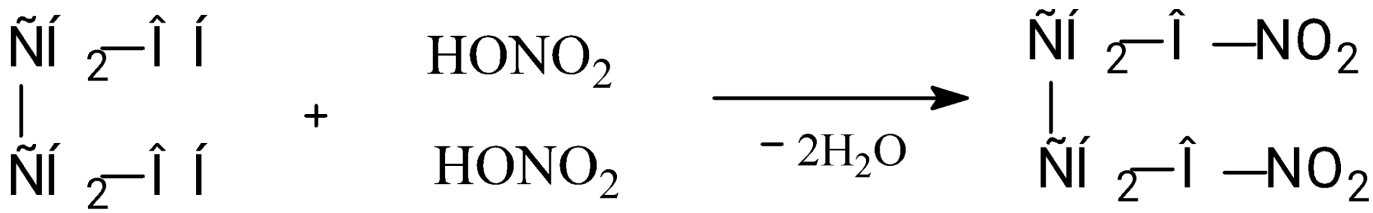
- **Утворення етерів та естерів**



2-Етоксиетанол (Етилцелозольв)

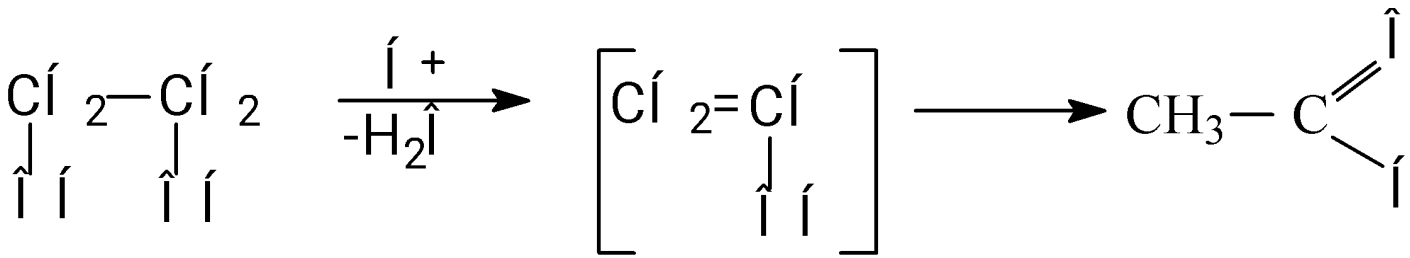
1,2-Диетоксиметан

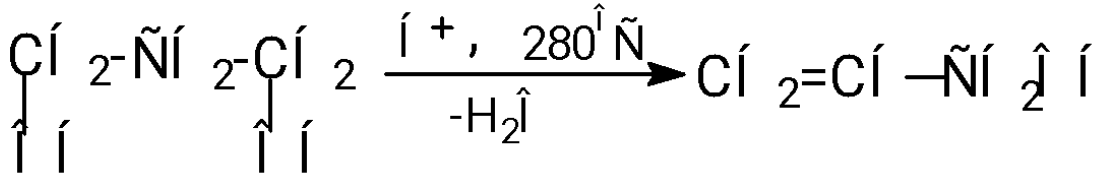
Естери утворюються при естерифікації гліколів мінеральними або органічними кислотами:

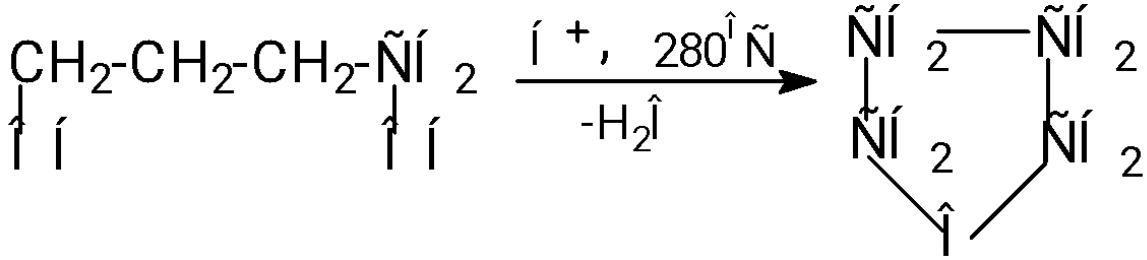


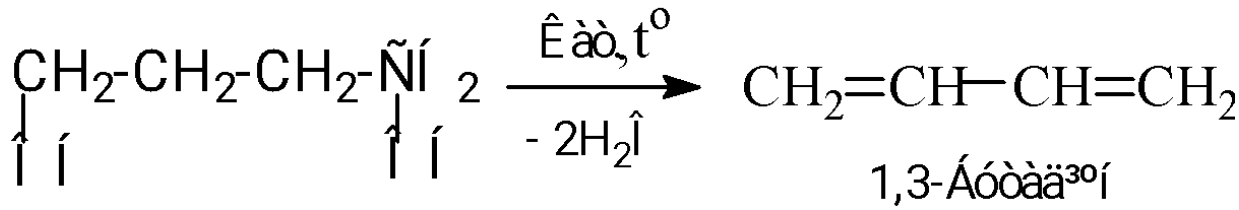
- **Реакції дегідратації**

  Внутрішньомолекулярна дегідратація




CÍ 2-ÑÍ 2-CÍ 2
Í +, 280 Î Ñ
-H2Î
CÍ 2=CÍ —ÑÍ 2
Î Í
Î Í


CH2-CH2-CH2-ÑÍ 2
Í +, 280 Î Ñ
-H2Î
ÑÍ 2
ÑÍ 2
ÑÍ 2
ÑÍ 2
Î
Òåòðàãèäðî ôóðàí

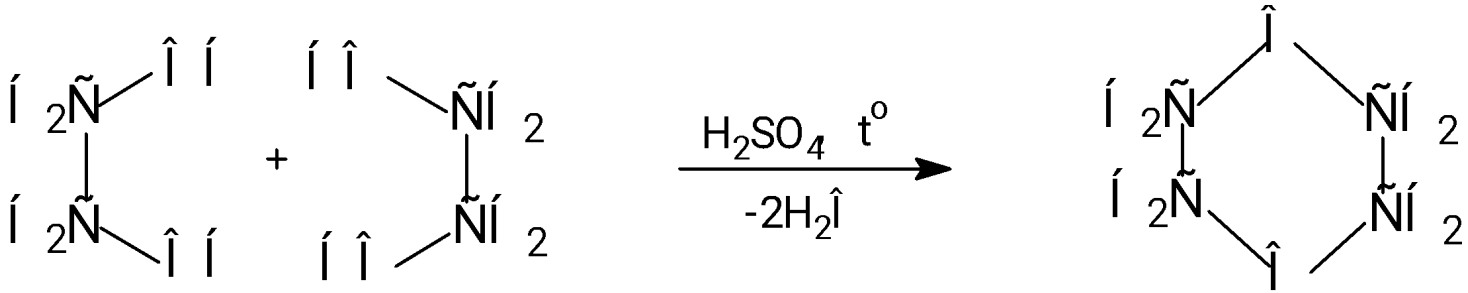

CH2-CH2-CH2-ÑÍ 2
Êàò, t°
- 2H2Î
CH2=CH—CH=CH2
1,3-Áóòàä³ºí

Міжмолекулярна дегідратація

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

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

Діетиленгліколь

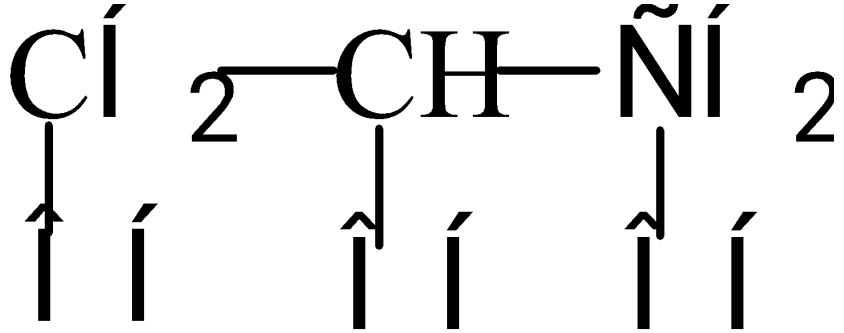


Діоксан

(циклічний етер)

ТРИАТОМНІ НАСИЧЕНІ СПИРТИ (АЛКАНТРИОЛИ)

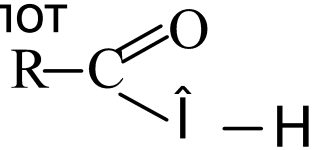
Спирти, що містять три гідроксильні групи, називаються *триатомними*. Їх загальна формула - $\mathbf{C_nH_{2n-1}(OH)_3}$. За систематичною номенклатурою їх називають так само, як і гліколі, замінюючи суфікс - ***діол*** на –***триол***. Найбільш розповсюдженим в природі є триатомний спирт 1,2,3-пропантриол,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



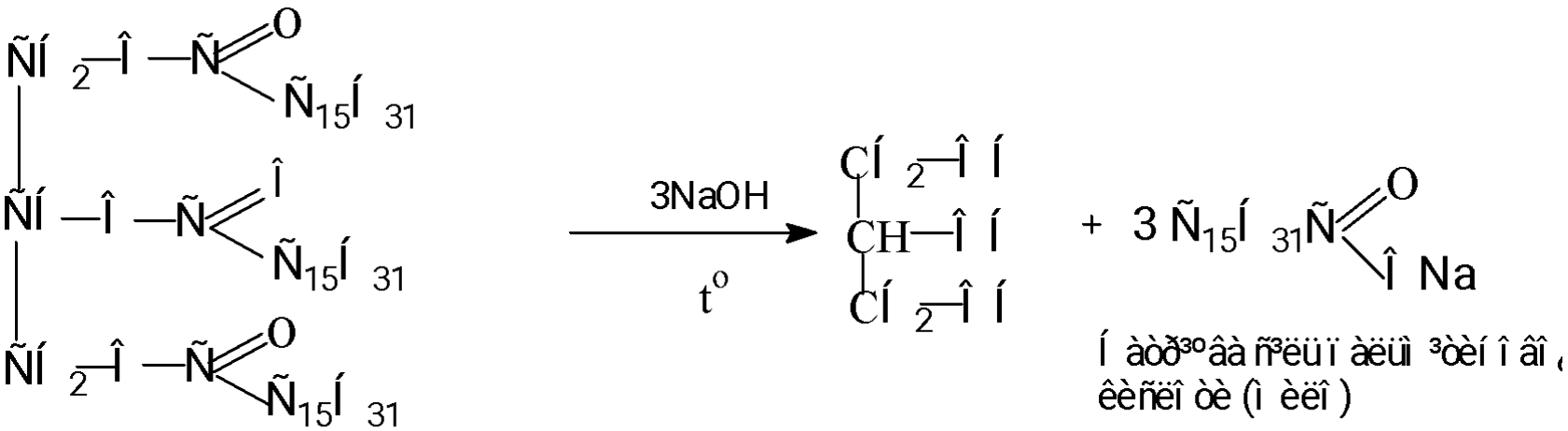
ОДЕРЖАННЯ ГЛІЦЕРОЛУ

1. Гідроліз рослинних і тваринних жирів

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



де (R=$C_{15}C_{17}$). У присутності лужних або кислотних каталізаторів протікає реакція гідролізу, яку інколи не зовсім правильно називають омиленням, тому що в такий спосіб добувають мило:

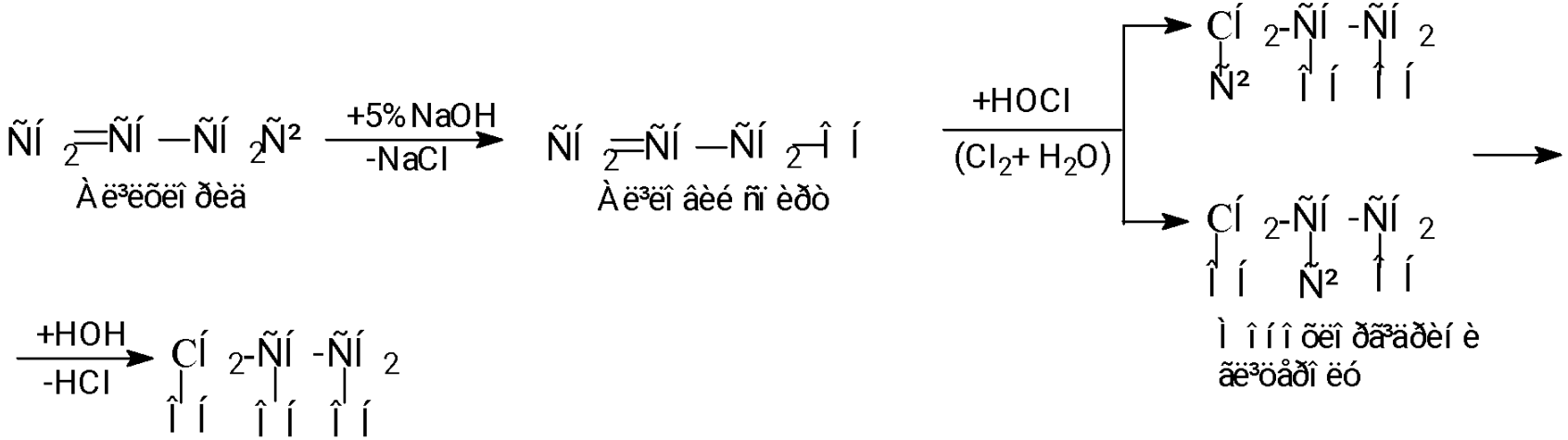


Òðèï àëüì ³òàò
ãë³öåðîëó

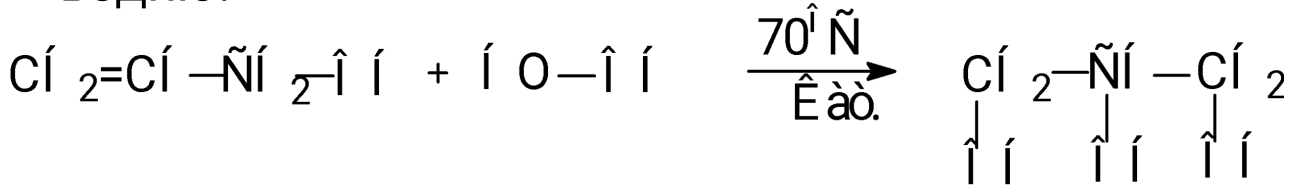
Íàòð³âà ñ³ëü ïàëüì³òèí îâî
êèñëîòè (ì èëî)

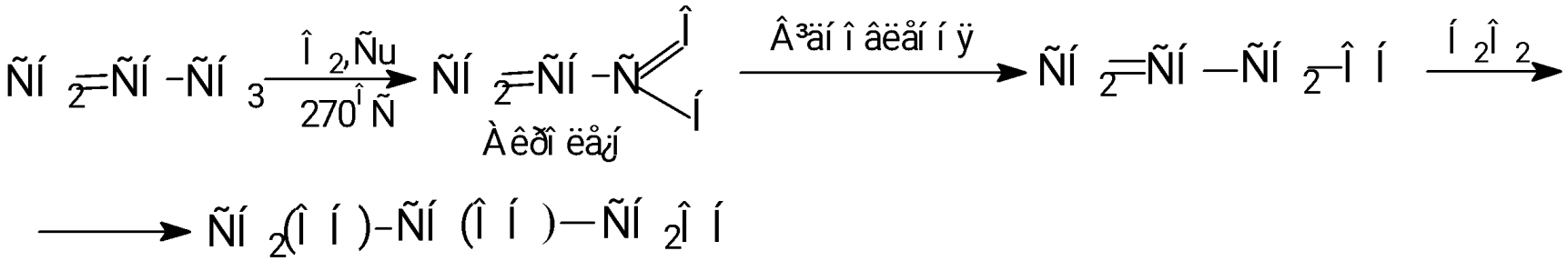
З пропену (головний промисловий метод одержання синтетичного гліцеролу)

Через алілхлорид.



Інколи застосовують приєднання до алілового спирту пероксиду водню:

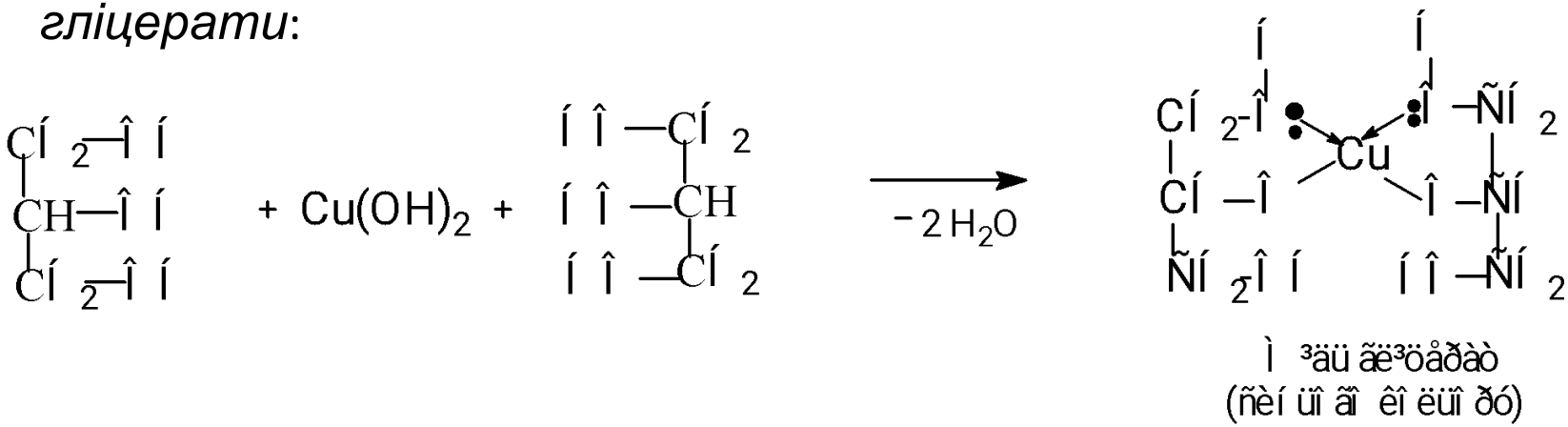




ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

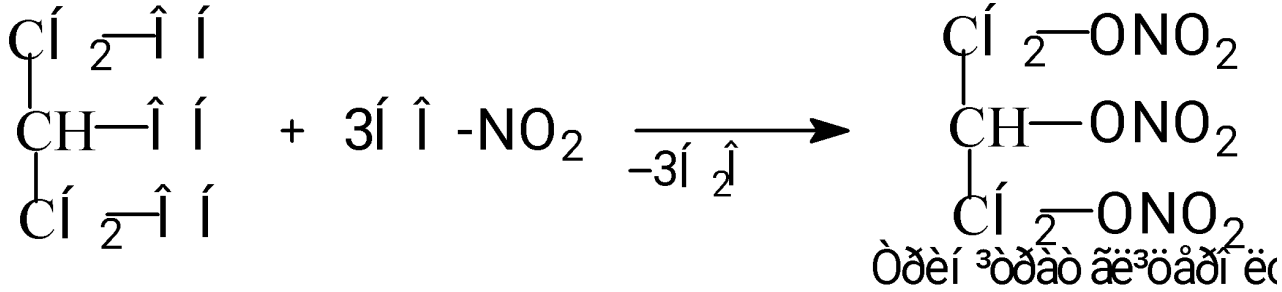
Гліцерол за своїми властивостями нагадує гліколі. Це в’язка висококипляча рідина. Він гігроскопічний і добре розчиняється у воді.

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

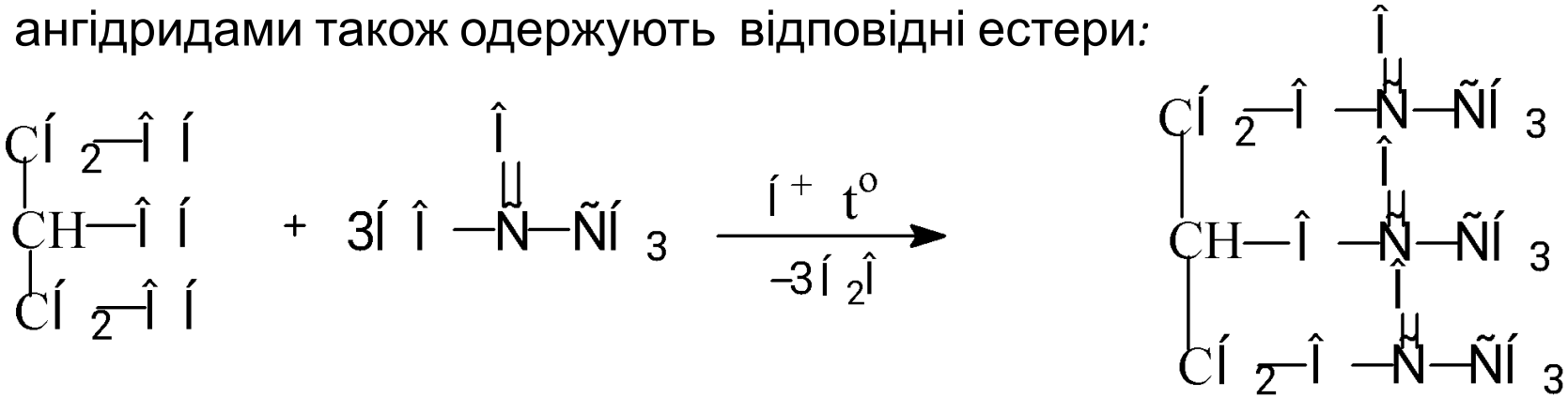


2. Утворення естерів

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):

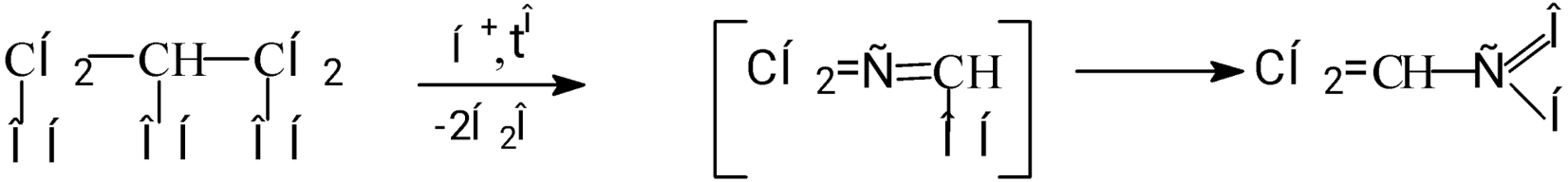


Взаємодією гліцеролу з карбоновими кислотами або їх ангідридами також одержують відповідні естери:



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 мякості; в харчовій промисловості та при виробництві парфюмерно-косметичних засобів.