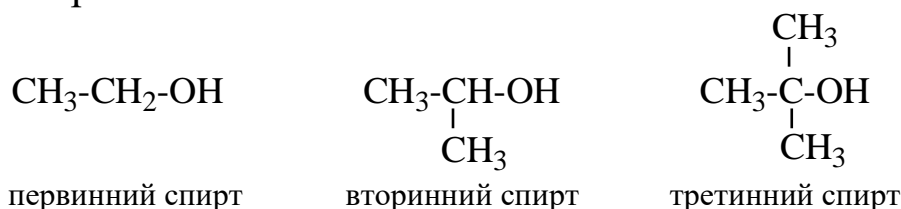


Курта С.А. Органічна хімія
ЛЕКЦІЯ №8
РОЗДІЛ 8. АЛІФАТИЧНІ СПИРТИ

Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на *гідроксильну групу* (-ОН). Їх загальна формула R-ОН. Число гідроксильних груп визначає *атомність* спиртів. Одноатомні спирти містять у молекулі одну ОН-групу (C₂H₅ОН), двоатомні – дві ОН-групи (CH₂ОН-CH₂ОН), триатомні – три ОН-групи (CH₂ОН-СНОН-CH₂ОН).

Залежно від будови вуглеводневого радикалу (природи атома карбону з яким зв'язана ОН-група) розрізняють *первинні, вторинні і третинні* спирти:



Нарешті, наявність або відсутність ненасичених зв'язків (>C=C< або -C≡C-) визначає поділ аліфатичних спиртів на насичені й ненасичені.

8.1 Одноатомні насичені спирти (алканоли)

Одноатомні насичені спирти позначаються загальною формулою C_nH_{2n+1}ОН.

За номенклатурою ІУРАС назви одноатомних насичених спиртів складаються з назв відповідного насиченого гідрокарбону (алкану) з додаванням суфікса *-ол*. Якщо в молекулі є група, яка має переваги під час вибору старшої групи, тоді гідроксил позначають префіксом *гідрокси-*. Головний ланцюг нумерують з того кінця, ближче до якого перебуває ОН-група (табл. 8.1). Ізомерія спиртів залежить від будови вуглеводневого ланцюга й положення гідроксильної групи.

8.1.1 Методи одержання

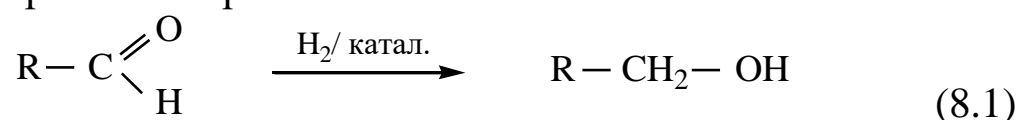
До основних промислових методів одержання спиртів належать: гідратація алкенів, гідрування карбонільних сполук, оксо-синтез і ферментативна переробка вуглеводів (бродиння) та окиснення. Крім того, існують лабораторні методи одержання: гідроліз галогеналкілів і синтез за допомогою металоорганічних сполук.

Назви одноатомних насичених спиртів

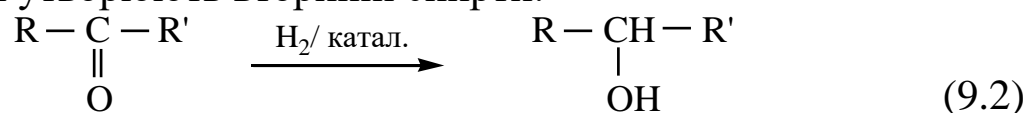
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_3\text{-OH}$	Метанол	Метиловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Етанол	Етиловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-Пропанол	Пропіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол	Ізопропіловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-Бутанол	Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол	β -Бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол	Ізобутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-пропанол	<i>трет</i> -Бутиловий спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$	1-Пентанол	Аміловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пентанол	Метилпропіл-метанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-Диметил-1-бутанол	β,γ -Диметил-бутиловий спирт

1. Гідратація алкенів. Наведена при висвітленні хімічних властивостей алкенів у розділі 5.

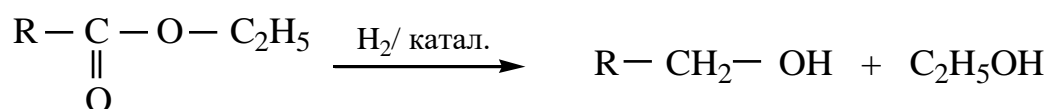
2. Гідрування карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, естерів). Каталітичне гідрування карбонільних сполук у присутності Ni, Pt, Pd приводить до утворення первинних і вторинних алканолів залежно від природи вихідної карбонільної сполуки. Так, альдегіди утворюють первинні спирти:



Кетони утворюють вторинні спирти:

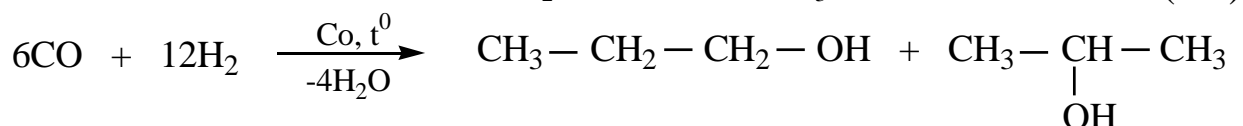


Естери також утворюють первинні спирти:



етиловий естер карбонової кислоти (8.3)

3. Оксосинтез (карбонілування водню). Суміш оксиду карбону CO й водню (синтез-газ), залежно від умов процесу (природи каталізатора, температури, співвідношення компонентів), може давати різні продукти: спирти, альдегіди, насичені вуглеводні. Так отримують первинні спирти:

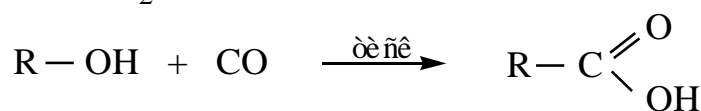
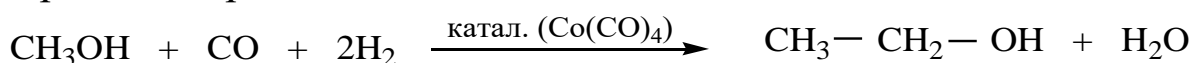


суміш спиртів (синтол) (8.5)

Утворені альдегіди можуть бути потім відновлені у відповідні спирти:



Останнім часом набувають промислового значення реакції карбонілування самих спиртів, у результаті яких утворюються вищі спирти або карбонові кислоти:

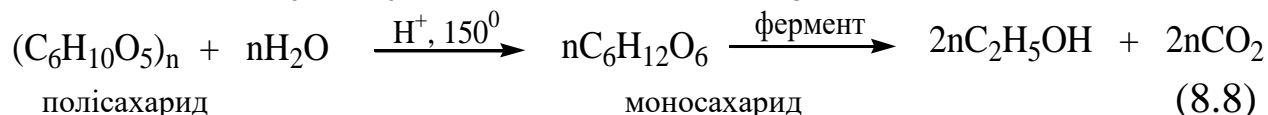
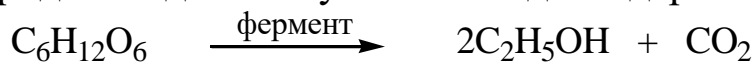


спирт

кислота

(8.7)

4. Ферментативна переробка вуглеводів. Ферментативне розщеплення вуглеводів (моносахаридів і полісахаридів) у процесі спиртового бродіння здавна служить методом одержання етанолу:



полісахарид

моносахарид

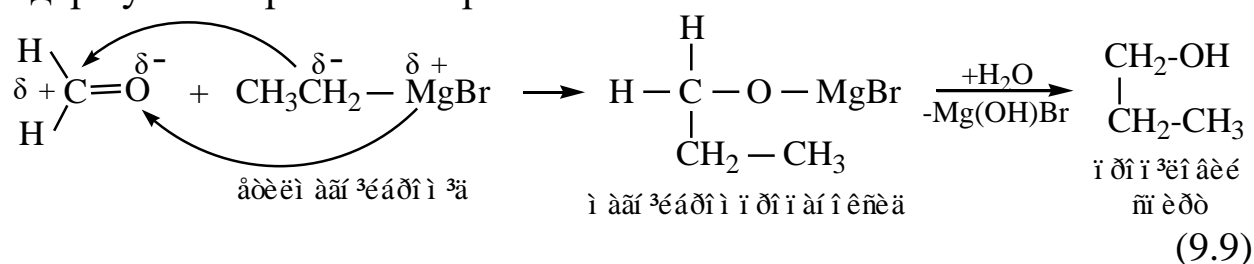
(8.8)

5. Гідроліз галогеналкілів. Гідроліз галогеналкілів (реакції S_N1 та S_N2) викладено в розділі 8 – хімічні властивості галогенопохідних сполук.

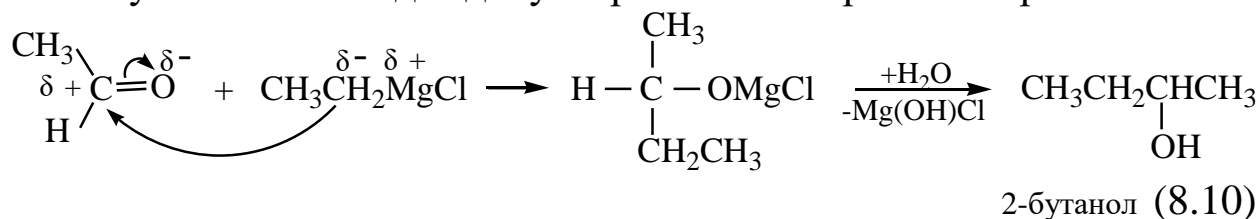
6. Синтез за допомогою металорганічних сполук (Mg, Al, V). Металорганічні (елементорганічні) сполуки проявляють високу реакційну здатність і на їх основі можуть бути отримані різні спирти.

Застосування реактивів Гриньяра. Реактиви Гриньяра вступають у взаємодію з карбонільними сполуками (альдегіди, кетони,

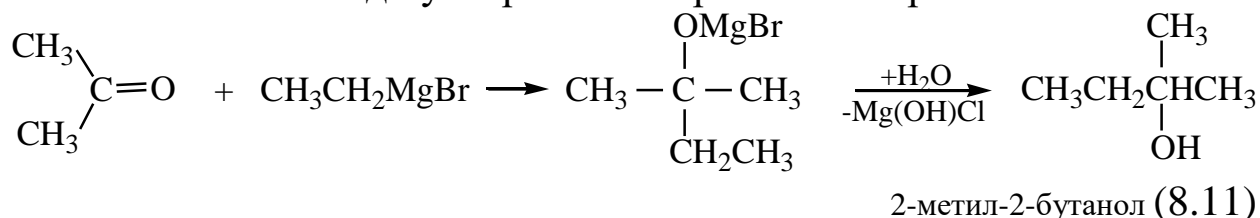
естери) з утворенням спиртів різної будови. Так, з формальдегіду одержують первинні спирти:



З усіх інших альдегідів утворюються вторинні спирти:



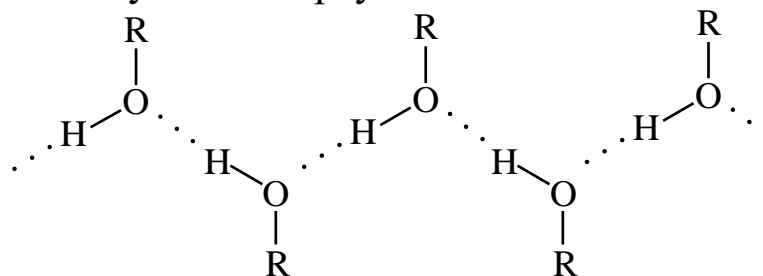
З кетонів завжди утворюються третинні спирти:



З естерів утворюються третинні спирти, за винятком естеру мурашиної кислоти, з якого утворюється вторинний спирт.

8.1.2 Фізичні властивості

Загальні зміни фізичних властивостей (густина, температура кипіння та топлення тощо), характерних для вуглеводнів, проявляються і в спиртах. Але їх температури кипіння суттєво вищі, ніж алканів і галогеналканів з тією самою кількістю атомів карбону. Це пояснюється наявністю водневих зв'язків, які сприяють утворенню асоціатів між молекулами спирту.



Залежно від будови, первинні спирти мають вищу температуру кипіння, ніж вторинні, які, у свою чергу, характеризуються більшою температурою кипіння порівняно з третинними.

Нижчі спирти (C₁-C₁₀) – це рідини, починаючи із C₁₁, – в'язкотекучі або тверді речовини, густина спиртів менша за одиницю.

Спирти C₁-C₃ змішуються з водою без обмежень, що пояснюється утворенням водневих зв'язків з молекулами води. У цілому здатність спиртів розчинятися у воді зменшується зі збільшенням гідрокарбонового радикалу та при переході від багатоатомних спиртів до одноатомних.

8.1.3 Хімічні властивості

Хімічні властивості спиртів визначаються наявністю полярних зв'язків O-H і C-O, а також неподілених електронних пар атома кисню. Полярність O-H-зв'язку значно вища, ніж полярність зв'язку C-O.

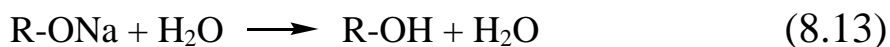
За реакційною здатністю спирти можна поділити на дві групи:

- 1) реакції, що відбуваються з розривом O-H-зв'язку, до них належать кислотно-основні, етерифікації, окиснення і дегідрування;
- 2) реакції, що відбуваються з розривом C-O-зв'язку і до них відносяться нуклеофільне заміщення O-H-групи, утворення естерів, дегідратація, перегрупування.

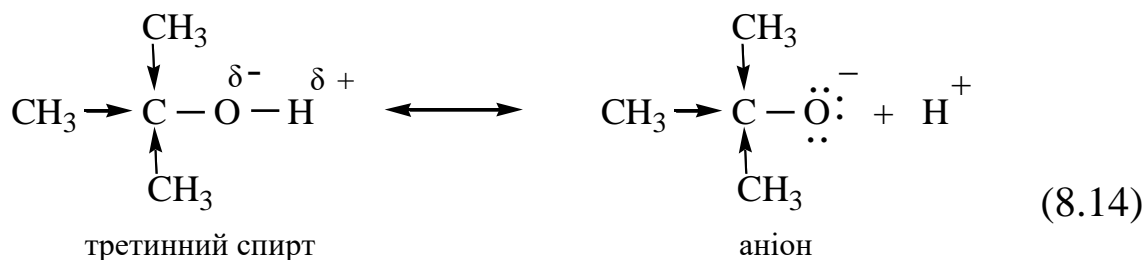
1. Кислотно-основні властивості спиртів. Унаслідок поляризації OH-зв'язку, для спиртів характерна іонізація з утворенням протонів, через що вони проявляють кислотні властивості. Однак кислотні властивості спиртів слабші, ніж у води:



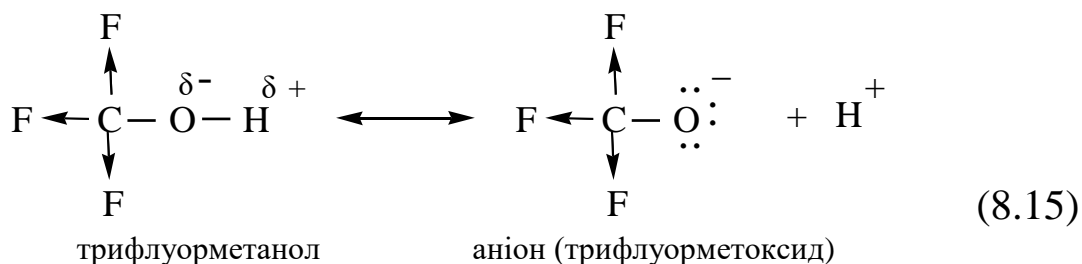
Кислотність спиртів підтверджується взаємодією їх з лужними металами (K, Na тощо) або з їх гідроксидами MeOH. При цьому утворюються алкоголяти (алкілоксида) $\text{R}-\overset{\delta-}{\text{O}}\overset{\delta+}{\text{Na}}$, які легко піддаються гідролізу:



Кислотні властивості спиртів залежать від їхньої будови й зменшуються в ряду: первинні > вторинні > третинні. Це пояснюється наявністю +I-ефекту алкільних груп, за рахунок якого збільшується електронна густина на атомі кисню, що знижує стійкість аніона:



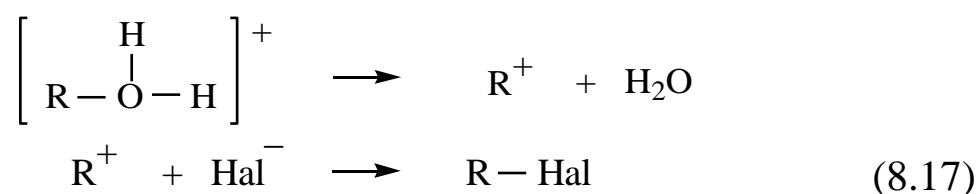
За наявності сильних електроноакцепторних груп (*-I-ef.*), наприклад галогенів, біля атома карбону, зв'язаного з атомом кисню, кислотні властивості спиртів зростають:



Поряд з кислотними властивостями для спиртів типові основні властивості за рахунок наявності в кисню неподілених пар електронів (за теорією Льюїса основи – це донори електронів):

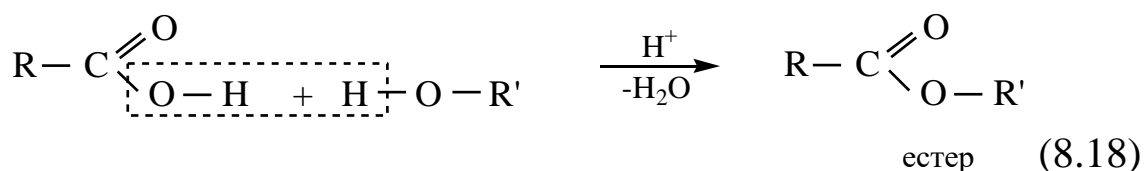


Електронодонорні замісники збільшують основність спиртів, а електроноакцепторні – зменшують. Отже, основність спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних спиртів до третинних. Солі оксонію нестійкі, відщеплюють воду, перетворюючись у карбокатион, який з нуклеофілом Hal^- утворює галогеналкіли за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$ (див. розділі 8):



Отже, спиртам характерні амфотерні властивості, а слабка кислотність або основність буде переважати, залежно від природи спирту. Крім того, наявність неподілених пар електронів на атомі кисню надає їм нуклеофільності. Особливо сильні нуклеофільні алкоголяти (алкілоксида) R-OM , де $\text{M} = \text{Na}$ або K .

2. Реакція утворення естерів (естерифікація). Під час взаємодії спиртів з мінеральними й органічними кислотами утворюються естери, які можна розглядати як похідні спиртів R-OH у разі заміни в них атома гідрогену OH -групи на ацильний залишок карбонової кислоти. Тому таку реакцію ще деколи називають реакцією ацилювання.

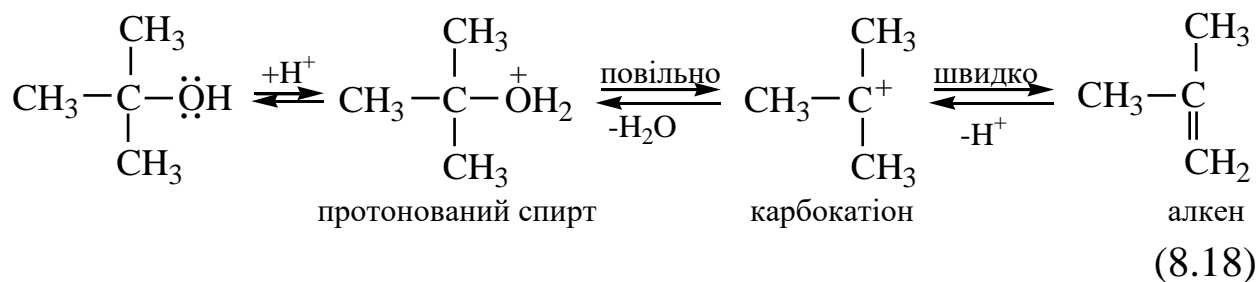


Установлено, що реакція протікає в присутності каталізаторів – водовіднімаючих речовин (у рідкій фазі: H_2SO_4 , H_3PO_4 і т. д.; Al_2O_3 – у газовій фазі). Первинні спирти легко реагують з кислотами, вторинні – уже з меншою швидкістю, а третинні – ще важче (через стеричні перешкоди, унаслідок яких ускладнюється доступ до реакційного центра). Методом мічених атомів (ізопоп O^{18}) визначено, що в реакції естерифікації вода утворюється за рахунок OH -групи кислоти й H -спирту.

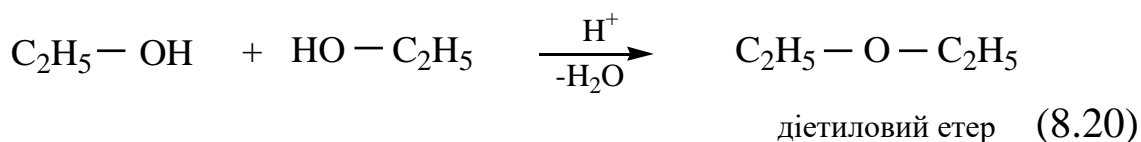
3. Дегідратація спиртів (реакція E). Реакцією дегідратації зі спиртів отримують алкени (див. розділ 5) і алкадієни (див. розділ 6).

Установлено, що легше дегідратуються третинні спирти, потім вторинні та первинні за механізмом E1 або E2 аналогічно до реакції дегідрогалогенування (див. розділ 8) у рідкій фазі. При цьому відщеплення гідрогену (для утворення води) проходить від найменш гідрогенізованого атома карбону, сусіднього атома карбону з OH -групою (правило Зайцева – див. розділ 8).

Наприклад, дегідратація для третинного спирту протікає за механізмом E1 , початкові стадії якого збігаються з реакцією $\text{S}_{\text{N}}1$:

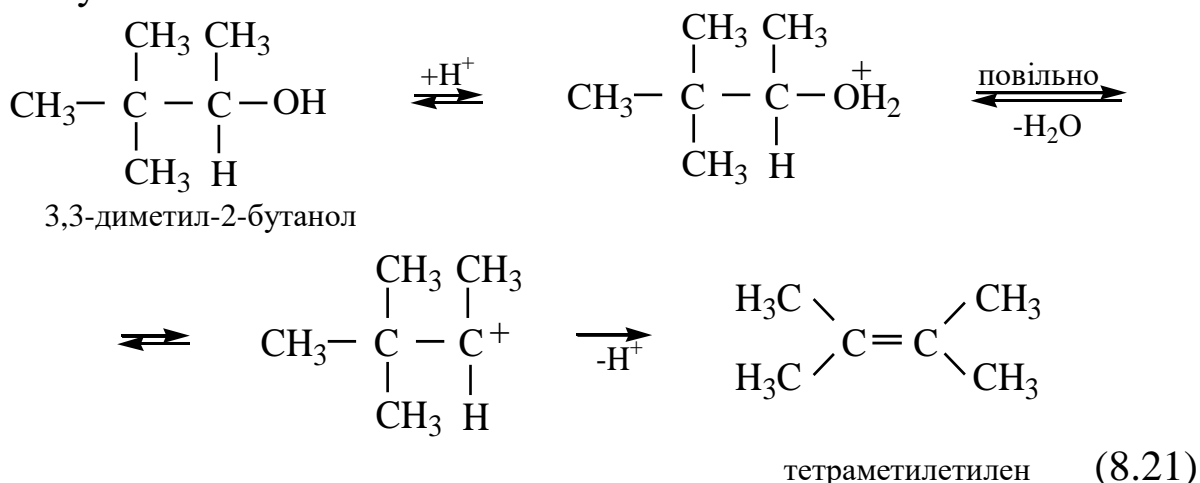


Крім того, реакції дегідратації бувають не тільки внутрішньо-молекулярними, але й міжмолекулярними. При цьому утворюються етери:

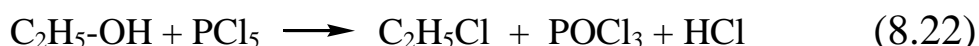


4. Перегрупування Вагнера–Мейєрвейна. У реакціях, які протікають за механізмом E1 з утворенням карбокатионів, можлива міграція алкільних груп (ретропінаколінове перегрупування). Перегрупування такого типу характерні для випадків, коли замісник (HO ,

Hal і т. д.) знаходиться в α -положенні до четвертинного атома карбону:

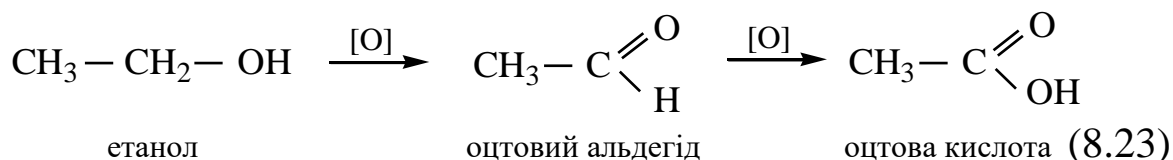


5. Заміщення гідроксильної групи на галогени. Під час взаємодії спиртів з HCl , PCl_5 , PCl_3 , SO_2Cl і т. д. проходить заміщення OH -групи на галоген. Легше за все вступають у реакцію третинні спирти, потім вторинні й, нарешті, первинні за механізмами реакцій $\text{S}_{\text{N}}1$ або $\text{S}_{\text{N}}2$ (див. розділ 8):

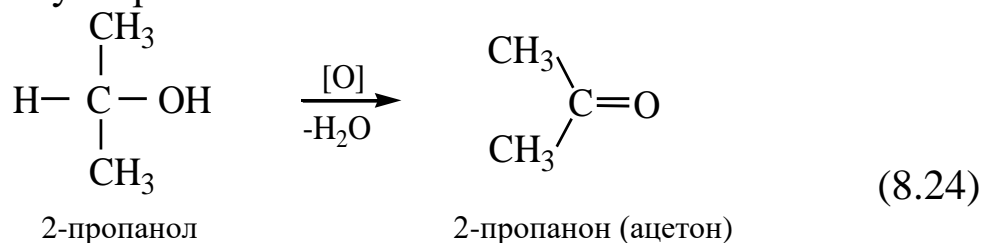


6. Окиснення спиртів. Під час окиснення спиртів (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 або O_2 в присутності Cu) утворюються альдегіди, кетони й карбонові кислоти, залежно від природи спиртів.

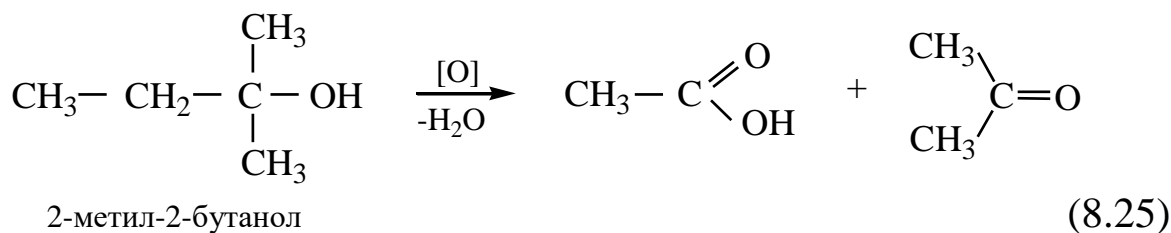
Первинні спирти під час окиснення утворюють альдегіди. Останні можуть в умовах реакції окиснюватися до кислот:



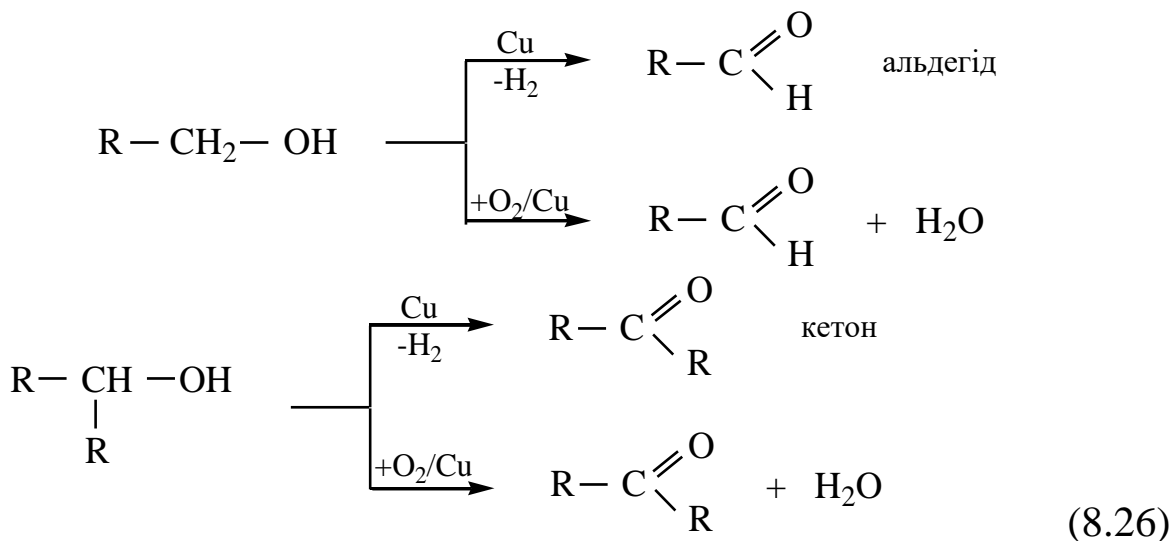
Вторинні спирти утворюють кетони:



Третинні спирти в кислому середовищі окиснюються важко з розривом зв'язку $\text{C}-\text{C}$ і утворенням суміші кислот і кетонів:



7. Дегідування спиртів. У присутності Cu, Pt або Pd спирти здатні до реакцій дегідування як за відсутності, так і в присутності кисню. При цьому з первинних спиртів отримують альдегіди, а із вторинних – кетони:



Реакція дегідування в присутності кисню називається реакцією *окиснювального дегідування*.

8.2 Ненасичені одноатомні спирти

Ненасиченими спиртами називаються такі спирти, у яких гідроксильна OH-група зв'язана з ненасиченим вуглеводневим радикалом. Їх назва за номенклатурою IUPAC складається з назв вуглеводневої частини із суфіксом *-ол*, збережено тривіальну назву – аліловий спирт. Використовують багато тривіальних назв (табл. 8.2).

Таблиця 8.2

Назви ненасичених спиртів

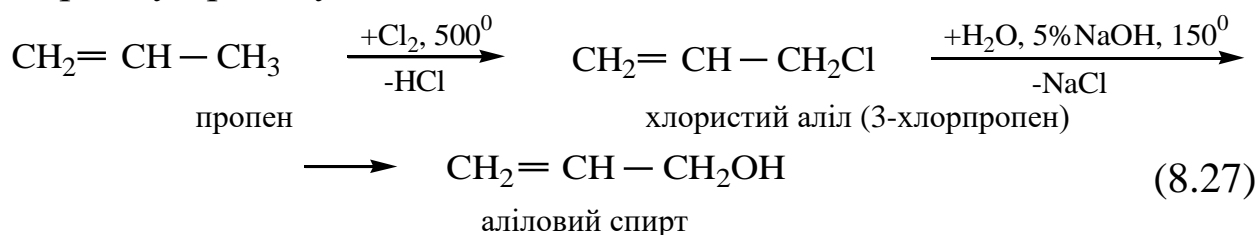
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	Етенол	Вініловий спирт
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропен-1-ол	Аліловий спирт
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Пропін-1-ол	Пропаргіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3-Бутен-2-ол	Метилвініл-карбінол

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-3-бутин-2-ол	Диметилацетиленіл-карбінол
---	----------------------	----------------------------

Найпростіший представник – *вініловий спирт* у вільному вигляді не існує, тому що згідно з *правилом О. Ельтекова–Е.Ерленмейєра*, спирти з гідроксильною групою біля атома карбону з подвійним зв'язком нестійкі й швидко ізомеризуються в альдегіди й кетони (таутомерія). Естери вінілового спирту стійкі й застосовуються для отримання полімерів:



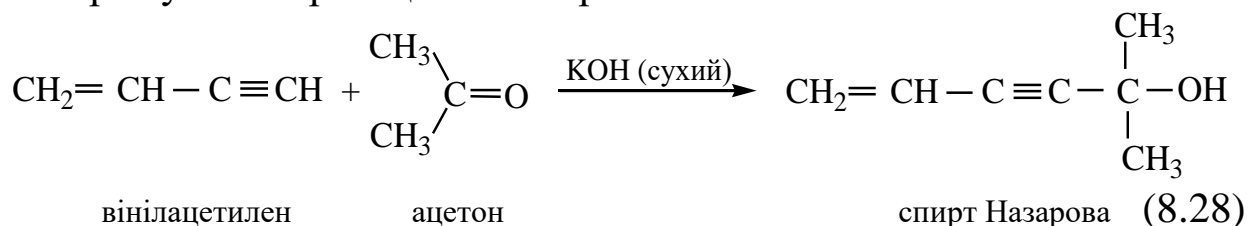
Аліловий спирт отримують шляхом послідовного хлорування гідролізу пропену:



Аліловий спирт використовують для одержання гліцеролу, акролеїну, акрилової кислоти. Естери алілового спирту застосовують для отримання пластичних мас.

Пропаргіловий спирт використовують в органічному синтезі.

Спирти І. Назарова – третинні вінілацетиленові (єнінові) спирти отримують за реакцією Фаворського:



8.3 Двоатомні насичені спирти

Двоатомні насичені спирти або гліколи (алкандіоли) – це спирти з двома гідроксильними групами при різних атомах карбону зі загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$.

За систематичною номенклатурою до назви алкану додають суфікс *-діол* і цифрами вказують місце групи ОН у головному ланцюзі. За раціональною номенклатурою назву утворюють із назв

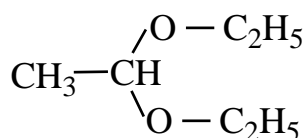
відповідного етиленового вуглеводню з додаванням закінчення – гліколь (табл. 8.3).

Таблиця 8.3

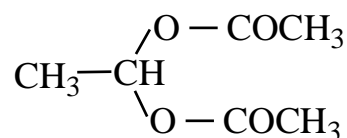
Назви алкандіолів

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
HO—CH ₂ —CH ₂ —OH	Етандіол	Етиленгліколь
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,2-Пропандіол	α -Пропіленгліколь
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	1,3-Пропандіол	β -Пропіленгліколь
$\begin{array}{c} \gamma \quad \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	1,4-Бутандіол	γ -Бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,2-Бутандіол	α -Бутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2-Метил-1,2-пропандіол	α -Ізобутиленгліколь
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	2,3-Диметил-2,3-бутандіол	Пінакол

Потрібно зазначити, що знаходження двох гідроксильних груп біля одного атома карбону не спостерігається через нестійкість утворених фрагментів, які одразу ж ізомеризуються в альдегіди або кетони в процесі дегідратації. Але етери і естери таких діолів відомі, вони стійкі й називаються ацеталями та ациалалями відповідно:



ацеталь (1,1-діетоксиетан або діетилацеталь оцтового альдегіду)

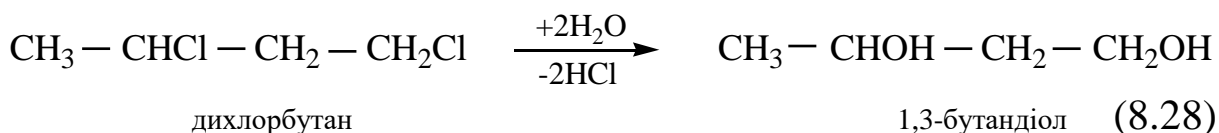


ацираль (етилідендіацетат)

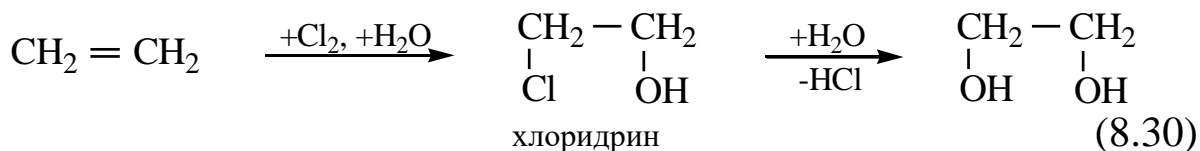
8.3.1 Методи одержання

Для синтезу алкандіолів застосовують ті ж методи, що й для одноатомних спиртів.

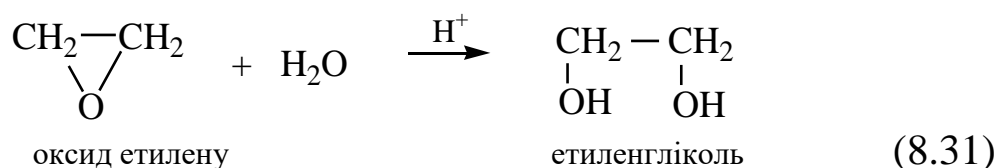
1. Гідроліз дигалогенопохідних або хлоргідринів.



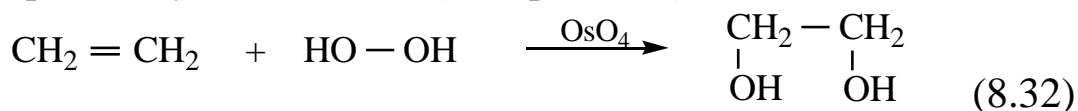
Хлоргідрини – це сполуки, які містять у молекулі одночасно гідроксильну групу й атом хлору:



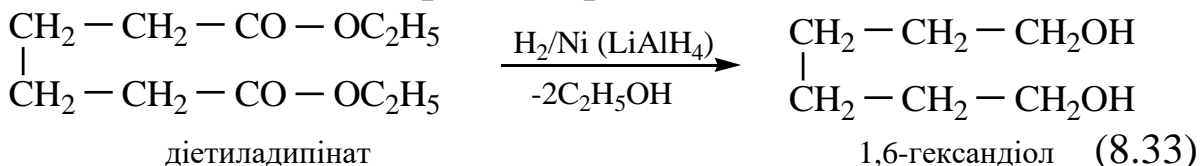
2. Гідратація органічних оксидів (епоксидів або α -оксидів):



3. Окиснення алкенів водними розчинами KMnO_4 (реакція Вагнера), пероксидом гідрогену H_2O_2 в присутності тетраоксиду осмію OsO_4 (див. розділ 5):



4. Відновлення естерів дикарбонових кислот:



8.3.2 Фізичні властивості гліколів

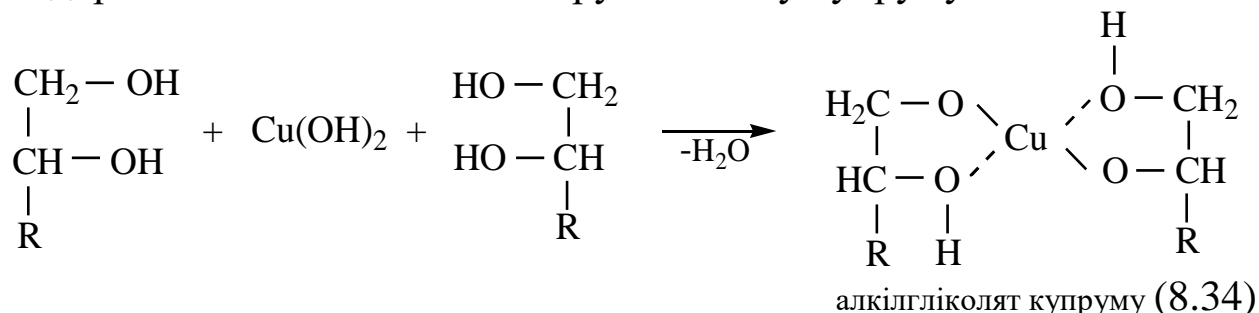
Гліколі, як правило, густі сиропоподібні рідини, солодкі на смак, без запаху. Вищі представники є кристалічними речовинами. У результаті дії водневих зв'язків гліколі киплять за більш високих температур, ніж одноатомні спирти з такою самою кількістю атомів карбону. Крім того, вони краще розчиняються у воді, ніж одноатомні спирти.

8.3.3 Хімічні властивості

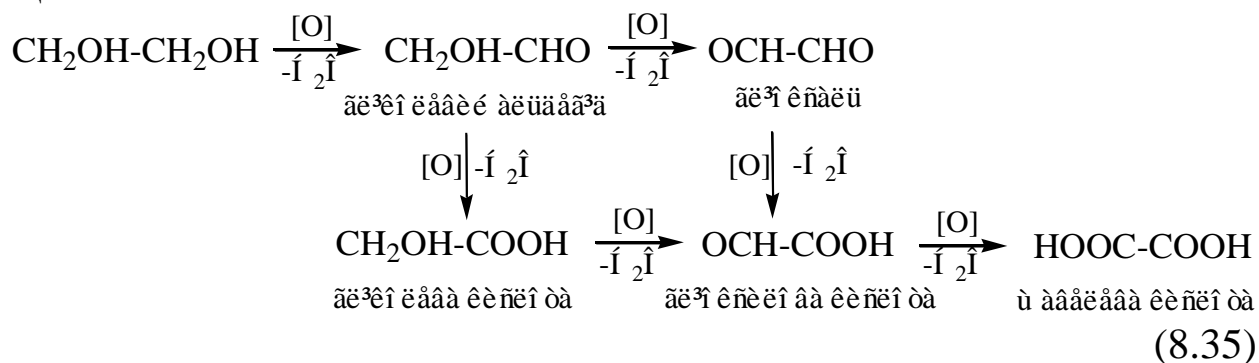
Хімічні властивості гліколів аналогічні з хімічними властивостями одноатомних спиртів. Але наявність двох гідроксильних груп надає їм ряд специфічних властивостей.

Хімічні властивості гліколей аналогічні з властивостями одноатомних спиртів. Наявність двох гідроксильних груп (особливо у віщальному положенні), які мають негативний індукційний ефект,

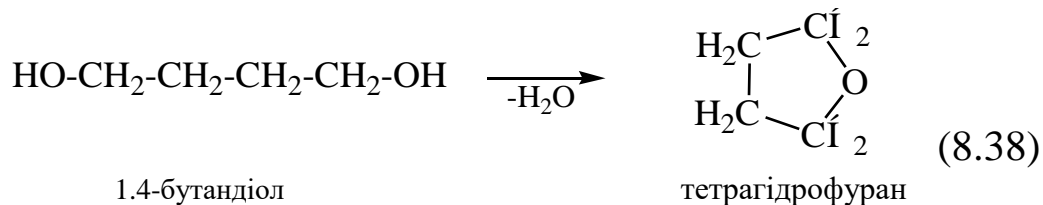
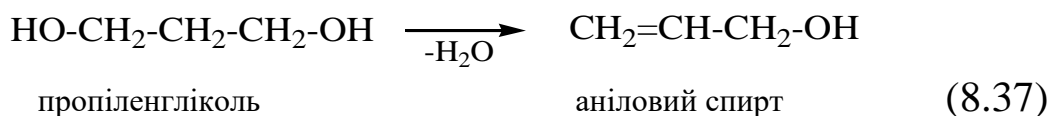
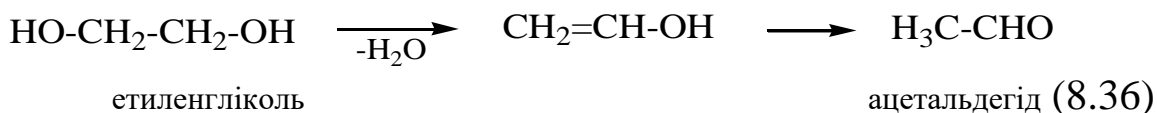
дещо підвищує кислотні властивості діолів. Характерною реакцією на гліколі є взаємодія з купрум (II) гідроксидом з утворенням водорозчинного синього кольору гліколяту купруму:



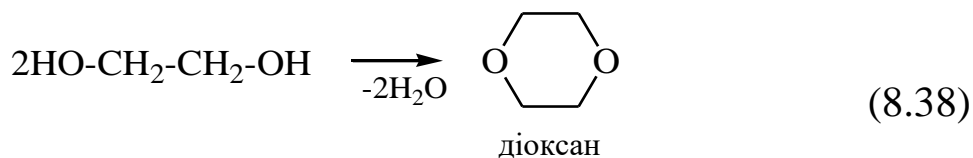
Гліколі можуть давати повні та неповні естери й етери. Окиснення гліколів відбувається ступінчато з утворенням: гліколевого альдегіду, гліколевої кислоти й гліоксалу, гліоксалевої кислоти, щавлевої кислоти.



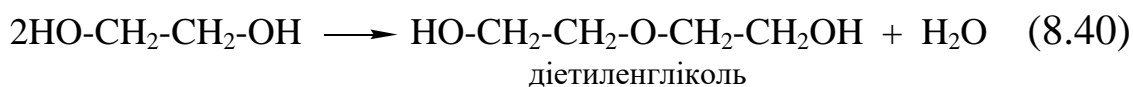
Двохатомні спирти вступають у реакцію дегідратації. Під час дегідратації α -гліколів утворюються альдегіди, β -гліколів – аліловий спирт; γ -гліколі циклізуються з утворенням тетрагідрофурану:



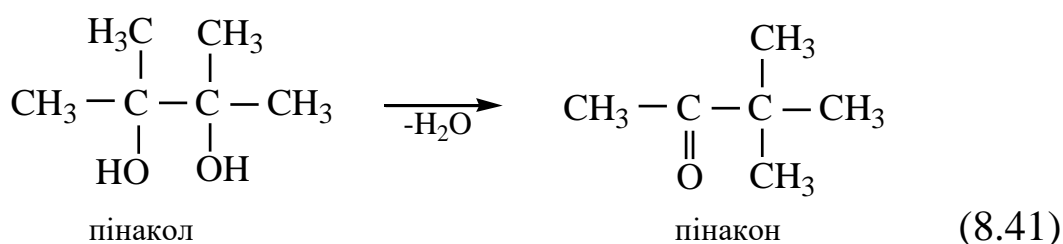
Під час перегонки етиленгліколю з сульфатною кислотою утворюється діоксан:



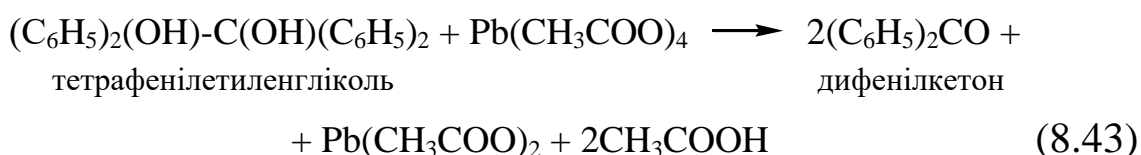
При міжмолекулярному відщепленні води від гліколів утворюються спиртоетери – діетиленгліколь, триетиленгліколь і т. д. Аналогічні продукти утворюються за взаємодії етиленгліколю з оксидом етилену (до поліетиленгліколю).



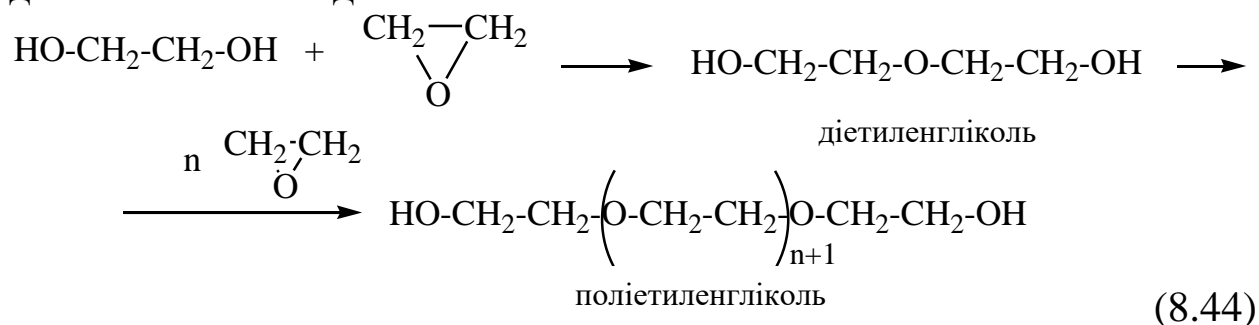
1,2-Діоли за каталітичної дії кислот можуть перегруповуватися в кетони, реакція протікає через проміжну стадію утворення карбокатионів. Так, з 2,3-диметил-2,3-бутандіолу (пінаколу) утворюється 3,3-диметил-2-бутанон (пінакон). Таке перегруповання називають пінакол-пінаконовим.



Два реагенти – періодатна кислота (HIO_4 або H_5IO_6) і плюмбум (IV) ацетат гладко розщеплюють 1,2-діоли з утворенням карбонільних сполук. Як реагенти розщеплення гліколей періодатна кислота й плюмбум (IV) ацетат доповнюють один одного, оскільки перший розчиняється в органічних розчинниках, а другий у воді.



Під час взаємодії етиленгліколю з оксидом етилену отримують діетиленгліколь і далі поліетиленгліколі:



8.3.4 Способи одержання, фізичні й хімічні властивості хлоргідрину етиленгліколю (2-хлор-1-етанолу)

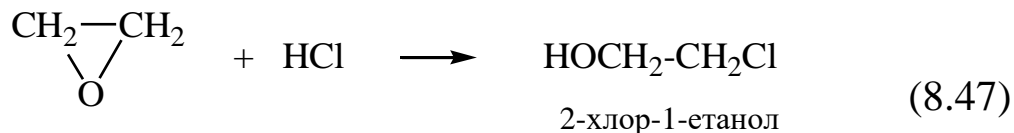
1. Взаємодія етиленгліколю і гідрогенхлориду:



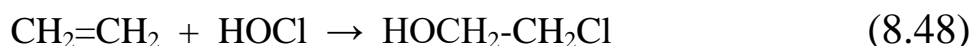
2. Взаємодія етиленгліколю з монохлористою сіркою:



3. Взаємодія оксиду етилену й хлористого гідрогену:



4. Хлоргідрування етилену:



Фізичні властивості етиленхлоргідрину

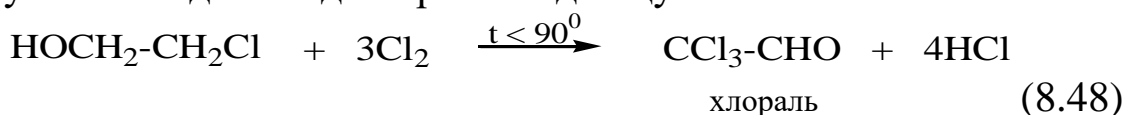
Це – безбарвна малорухома летка рідина з приємним ефіроподібним запахом; т. кип. 128,7°C, т. пл. -62,6°C. Молекулярна маса – 80,51. Етиленхлоргідрин змішується в будь-яких співвідношеннях з водою, спиртом, естером. Є прекрасним розчинником для різних сполук: від неорганічних солей до естерів целюлози.

Етилен хлоргідрин – сильна отрута, що діє на нервову систему, дуже подразнює слизові оболонки.

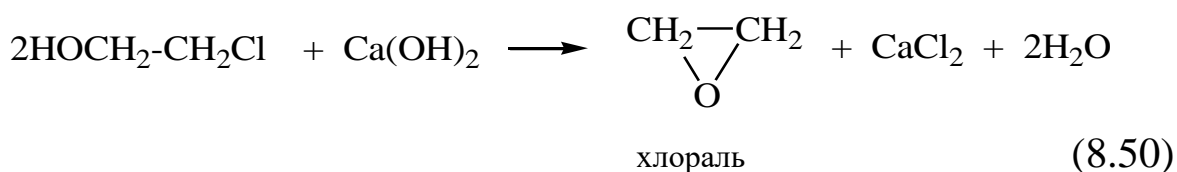
Хімічні властивості етиленхлоргідрину

Етиленхлоргідрин вступає в реакції, характерні як для спиртів, так і для алкілхлоридів.

1. Хлорування етиленхлоргідрину за помірних температур у рідкій фазі, як і у випадку етилового спирту, приводить до хлоралю; у присутності води вихід хлоралю підвищується:



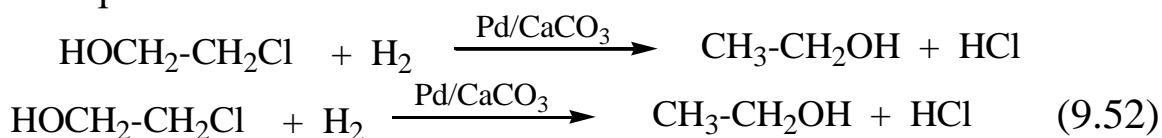
2. Дегідрохлорування етиленхлоргідрину під час взаємодії його з гідроксидами металів дає оксид етилену. Для цієї реакції, зазвичай, використовують гідроксид кальцію, можуть бути використані також гідроксиди натрію і барію:



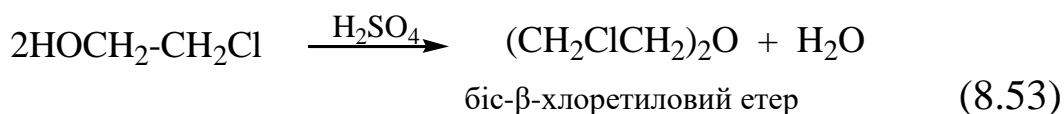
3. Окиснення. Під час окиснення етиленхлоргідрину нітратною кислотою чи триоксидом хрому утворюється з добрим виходом монохлороцтова кислота:



4. Гідрування. Під час гідрування етиленхлоргідрину в присутності каталізаторів (паладій на карбонаті кальцію, нікол) чи використанні системи амальгами натрію + вода утворюється етиловий спирт:



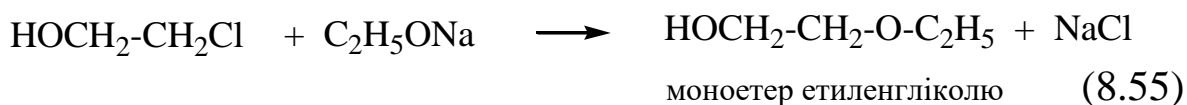
5. Дегідратація. Кип'ятіння з невеликою кількістю концентрованої сульфатної кислоти приводить до утворення біс(β-хлоретилового) етеру:



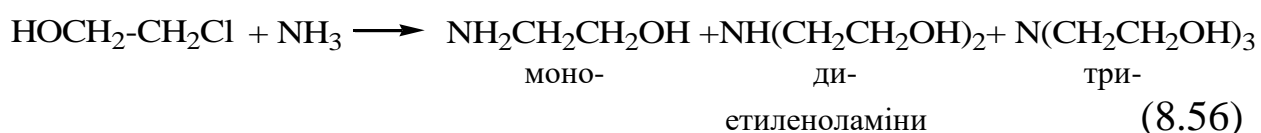
6. Гідроліз. Етиленхлоргідрин при нагріванні з водою в присутності лужних агентів легко гідролізується до етиленгліколю:



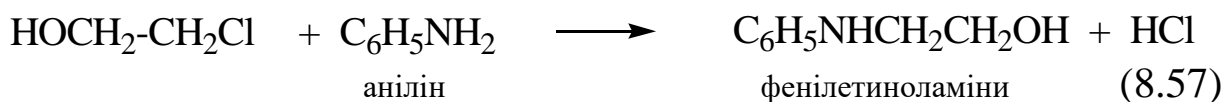
7. Етерифікація. З алкоголями етиленхлоргідрин утворює моноетер етиленгліколю:



8. Амінування. Під час взаємодії водного аміаку з етиленхлоргідрином утворюється суміш моно-, ди- і триетаноламіну:



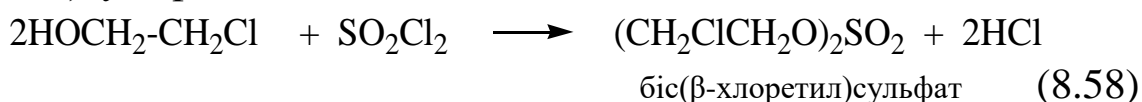
Відповідні етаноламіни утворюються також під час взаємодії етиленхлоргідрину з первинними і вторинними амінами:



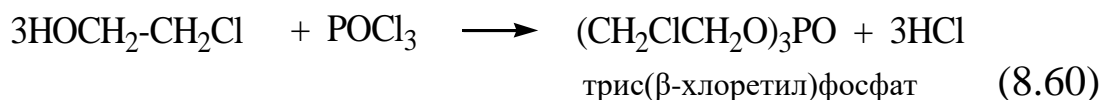
8. Естерифікація. Карбонові кислоти та їх хлорангідриди взаємодіють з етиленхлоргідрином, утворюючи β-хлоретилові естери:



Хлорангідриди мінеральних кислот реагують аналогічно. Так, сульфурилхлорид під час кип'ятіння з етиленхлоргідрином дає біс(β-хлоретил)сульфат:



Хлорокис фосфору з етиленхлоргідрином дає трис(β-хлоретил)-фосфат:



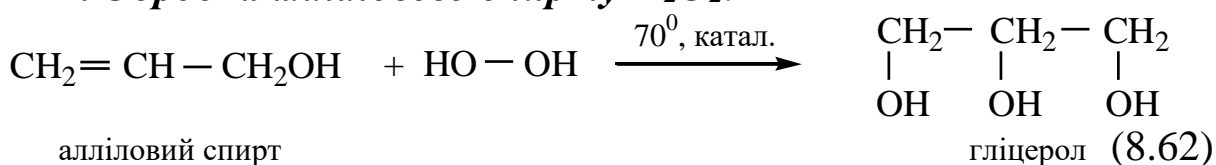
10. Реакції обміну із солями лужних металів MX, де М – Na чи K, X – F, Br,



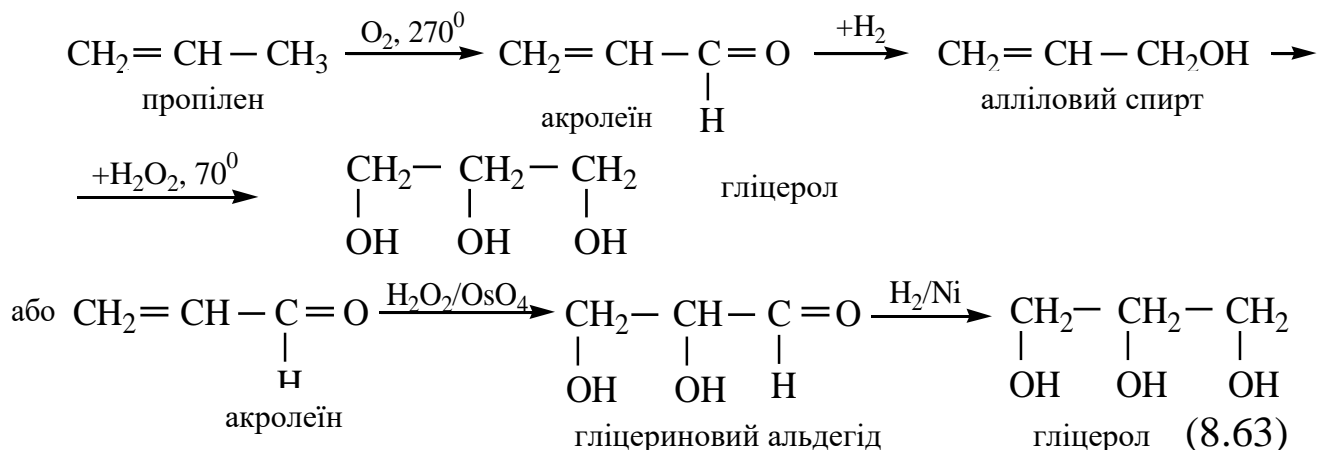
8.4 Триатомні спирти (алкантріоли), гліцерол (гліцерин)

8.4.1 Методи одержання гліцеролу

1. Обробка алілового спирту H_2O_2 :



2. Окиснення пропілену. Перспективним промисловим методом отримання гліцеролу є окиснення пропілену киснем повітря в присутності каталізатора Cu:

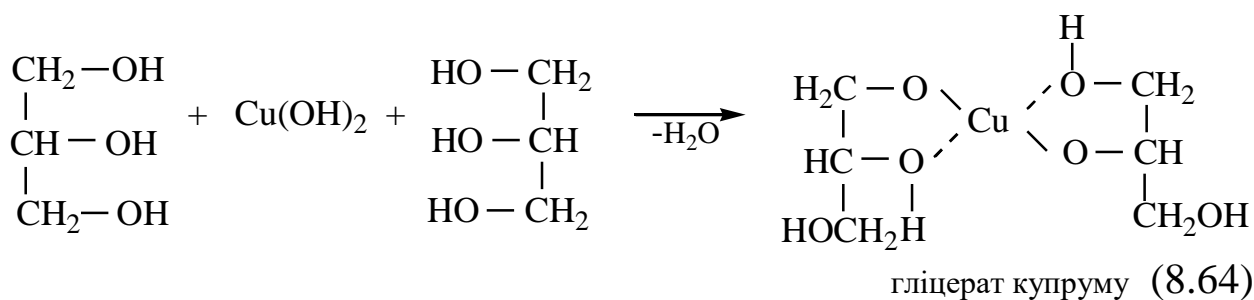


8.4.2 Фізичні та хімічні властивості

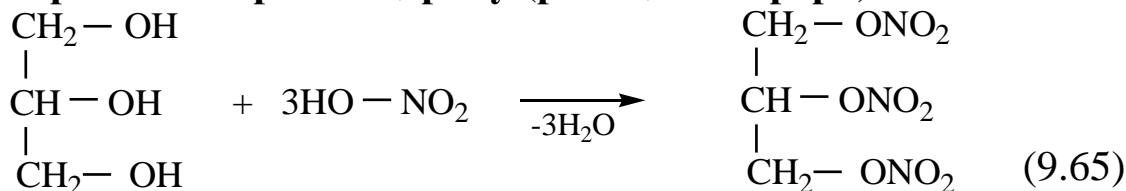
Гліцерол нагадує за своїми властивостями гліколі. Це – в'язка, висококипляча рідина, гігроскопічна, солодка на смак і добре розчиняється у воді.

Кислотні властивості

За кислотністю гліцерол перевищує гліколі внаслідок індуктивного впливу ($-I$) індукційного ефекту трьох гідроксильних груп. З гідроксидом важких металів гліцерол утворює комплексні сполуки – *гліцерати*:



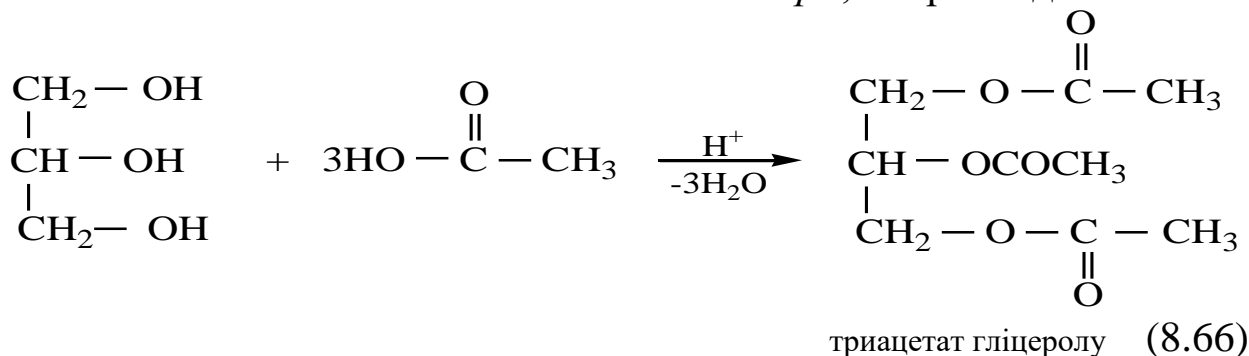
Утворення естерів гліцеролу (реакція Собреро):



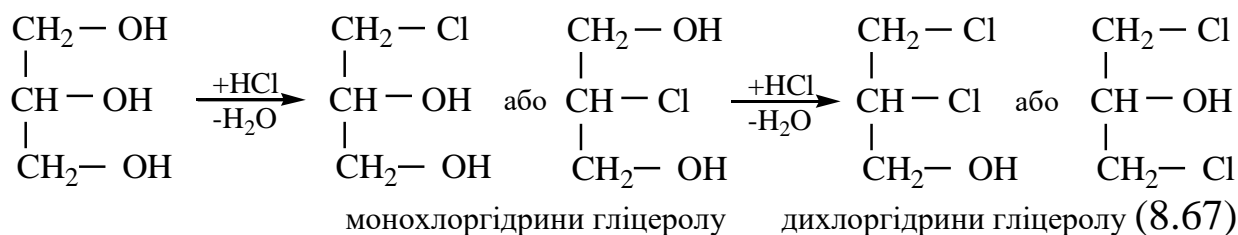
гліцеролтринітрат (тринітрогліцерин)

Тринітрогліцерин є хімічною основою динаміту. У медицині та ветеринарії його застосовують для лікування серцево-судинних захворювань у вигляді спиртових розчинів.

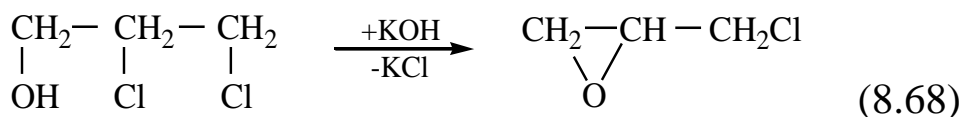
Взаємодією гліцеролу з дикарбоновими кислотами або їх ангідридами отримують *поліестери* (гліфталеві смоли), з монокарбоновими кислотами – *повні й неповні естери*, наприклад:



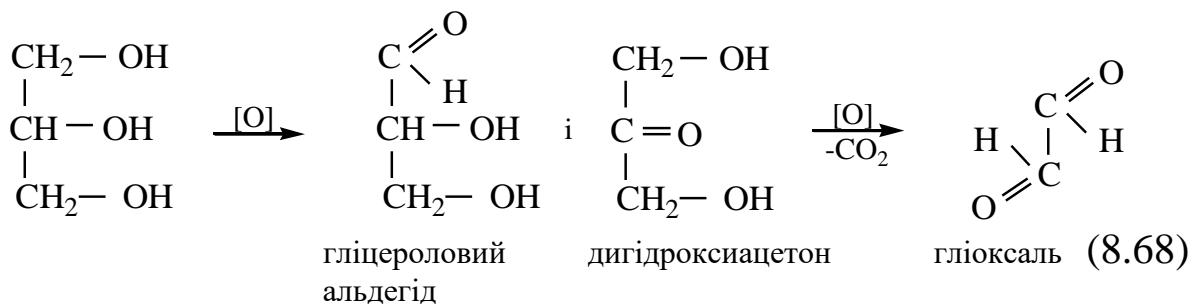
Утворення моно- і дихлоргідринів гліцеролу:



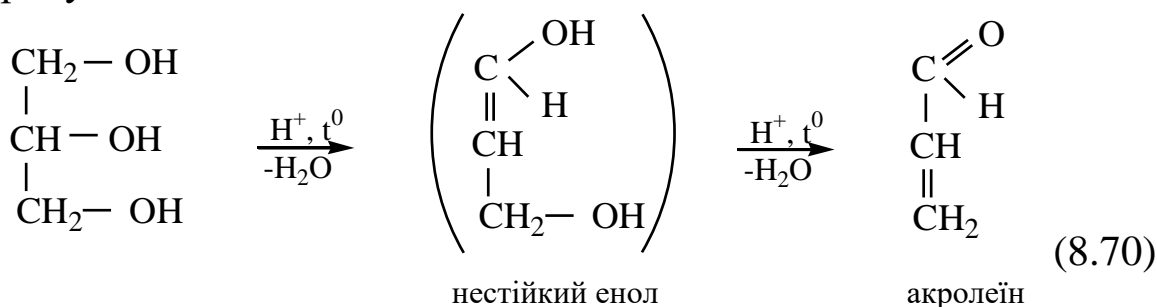
Дихлоргідрини застосовують для отримання епіхлоргідрину – вихідного продукту в синтезі епоксидних смол:



Окиснення гліцеролу. Залежно від природи окисника й умов реакції під час окиснення гліцеролу утворюються різні продукти:



Дегідратація гліцеролу. У присутності водовіднімаючих засобів або каталізаторів за нагрівання проходить реакція дегідратації гліцеролу:



8.5 Галузі використання спиртів

Етиловий спирт багатотоннажний органічний продукт. Його широко використовують як розчинник та продукт в органічному синтезі, а також для виробництва алкогольних напоїв.

Метиловий, пропіловий і бутиловий спирти використовуються для одержання формальдегіду, диметилсульфату, диметилформаміду, антидетонаторів, інгібіторів, антифризів, лаків, барвників та інших продуктів органічного синтезу.

Етиленгліколь знаходить широке застосування в системах охолодження автомобілів як чудовий антифриз та у виробництві поліестерів і синтетичних волокон.

Безводний **етиленхлоргідрин** є високоякісним розчинником естерів целюлози, які використовують у фотографічній, лакофарбовій та інших галузях промисловості. Етиленхлоргідрин є також сировиною для одержання етаноламінів, які широко застосовуються для очищення технічних газів від кислих домішок і у виробництві миючих засобів.

1,2,3-Пропантриол (гліцерол, гліцерин) у складі ліпідів перебуває в більшості рослинних і тваринних жирів та олив. Під час естерифікації монокарбоновими кислотами, залежно від умов реакції отримують моно-, ди- і триестери. Тринітрогліцерол під час нагрівання або при ударі вибухає з великою силою. Нобель у 1867 році розробив рецептуру, за якою, змішуючи 75 % нітрогліцеролу,

24,5 % наповнювача (кизельгулу) і 0,5 % натрій карбонату, отримують безпечну вибухову речовину – динаміт. Гліцерол використовують для виготовлення антифризів, мазей, гальмівних рідин і пластифікаторів.

Ненасичені (*спирти Назарова*) здатні до реакцій полімеризації з утворенням універсальних клеїв (адгезивів).

8.5. Завдання для самоконтролю

8.5.1. Спирти, алканоли, гліколи

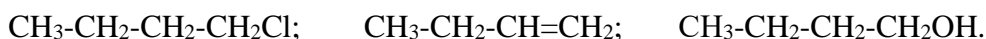
1. Одноатомні спирти. Будова, ізомерія, номенклатура. Способи одержання: гідроліз, гідратація, магнійорганічний синтез, відновлення альдегідів, кетонів й естерів.

2. Багатоатомні спирти. Будова, ізомерія, номенклатура, способи одержання. Особливості хімічних властивостей: дегідратація, окиснення, одержання жирів, тринітрогліцеролу.

3. Насичені та ненасичені спирти. Ізомерія, номенклатура, хімічні властивості: утворення алкоголятів, етерів і естерів, галогенопохідних, реакції дегідрування та дегідратації.

4. Які види ковалентних зв'язків присутні в молекулах: пропілового спирту, ізобутилового спирту, аллілового спирту.

5. Покажіть поляризацію зв'язків у сполуках:



6. Напишіть структурні формули сполук: а) 2-метил-3-пентанол; б) 2,2,4-триметилпентанол; в) 3-бутен-2-ол; г) 2-метил-3-бутин-2-ол.

7. Напишіть усі спирти складу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ і дайте їм назву за різною номенклатурою.

8. Напишіть структурні формули наступних сполук: а) 2-метил-2-бутанол; б) 2,3-диметил-1-пентанол; в) 2-пропін-1-ол; г) 2-метил-2,3-бутандіол.

9. Напишіть структури й назвіть за системою IUPAC первинний, вторинний і третинний спирти, які містять по п'ять атомів карбону.

10. Назвіть структурні формули спиртів складу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ і назвіть їх. Укажіть, які з ізомерів мають асиметричні атоми карбону.

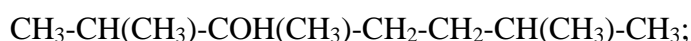
11. Напишіть структурні формули первинних, вторинних і третинних спиртів складу $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ і назвіть їх.

12. Напишіть структури й назвіть за системою IUPAC первинний, вторинний і третинний спирти, кожен з яких містить по 7 атомів карбону.

13. Напишіть структурні формули сполук і назвіть їх по систематичній номенклатурі: а) бутиловий спирт; б) *втор*-бутиловий спирт; в) *трет*-аміловий спирт; г) аліловий спирт; д) триметиленгліколь.

14. Напишіть структурні формули таких сполук і назвіть їх за систематичною номенклатурою: а) ізоаміловий спирт; б) *трет*-бутиловий спирт; в) ізобутиловий спирт; г) гліцерол; д) пропіленгліколь.

15. Назвіть такі сполуки за систематичною номенклатурою:



16. Напишіть структурні формули ненасичених спиртів складу C_4H_7OH і C_5H_8OH і назвіть їх за систематичною номенклатурою.
17. Напишіть структурні формули α -гліколей складу $C_5H_{12}O_2$ і назвіть їх за систематичною номенклатурою.
18. Розташуйте в порядку зростання температури кипіння такі спирти: 1-бутанол; 2-метил-1-пропанол; 1-пентанол; 2-пентанол; 2-метил-1-бутанол.
19. Які сполуки з кожної пари будуть мати більш високу температуру кипіння: а) 2-пропанол і 1,2-пропандіол; б) пропіловий спирт і метилетиловий етер; в) бутиловий спирт і хлористий бутил? Відповідь обґрунтуйте.
20. Поясніть, чому етанол розчиняється у воді, а етан не розчиняється.
21. Як можна отримати етанол з: а) етилену; б) бромоетану?
22. Отримайте гідратацією відповідних етиленових вуглеводнів спирти: 3,3-диметил-2-бутанол; 2-метил-2-пентанол; 3-метил-2-гексанол.
23. Які спирти утворюються в результаті лужного гідролізу: а) бромистого *втор*-бутилу; б) 1-йодо-4-метилпентану; в) етиленхлорогідрину; г) 2,3-дибромобутану?
24. Запропонуйте, за допомогою яких реагентів можна синтезувати спирти з будь-яких алкенів: 2-пентанол; 3-пентанол; *трет*-аміловий спирт.
25. Запропонуйте, з допомогою яких реакцій можна синтезувати такі спирти з будь-яких алкенів: а) 2-пентанол; б) 1-пентанол; в) 3-пентанол; г) 2-метил-1-гексанол.
26. Запропонуйте, за допомогою яких реагентів можна синтезувати спирти з будь-яких алкенів: 1-пентанол; диметил-*н*-пропілкарбінол; триетил-карбінол.
27. Напишіть формули й назви спиртів, які можуть бути отримані з етилмагнійброміду й: а) епоксietану; б) формальдегіду; в) ацетальдегіду; г) ацетону.
28. Отримайте спирти за реакцією Гриньяра, виходячи з: формальдегіду й бромистого ізопропілмагнію; оцтового альдегіду й бромистого *втор*-бутилмагнію; етилметилкетону й бромистого пропілмагнію.
29. Використовуючи магнійорганічний синтез, отримайте первинні й третинні спирти складу C_4H_8OH , вторинні спирти складу $C_5H_{11}OH$. Для цих спиртів напишіть реакції окислення.
30. Реакцією Гриньяра отримайте спирти наступної будови:
 $CH_3-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2$; $CH_3-CH(CH_3)-COH(CH_3)-CH_2-CH_3$;
 $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2OH$.
31. Які галогеналкіли і які карбонільні сполуки можуть бути використані для отримання 4,5-диметил-4-гептанолу за реакцією Гриньяра? Напишіть схеми синтезів для всіх можливих варіантів.
32. Запропонуйте шляхи перетворення пропену в: 1-пропанол; 2-пропанол; пропаналь.
33. Використовуючи як вихідну сировину пропілен та етилен, отримайте 3-метил-2-бутанол і 2-метил-2-бутанол.
34. Напишіть схеми таких перетворень: а) хлористого бутилу в 2-бутанол; б) 2-бromo-3-метилпентану в 3-метил-3-пентанол; в) хлористого ізопентилу в 3-метил-2-бутанол.
35. Запропонуйте шляхи перетворення пропену в: 1,2-пропандіол; ізобутиловий спирт; 3-метил-2-бутанол.
36. Напишіть реакції 1-пропанолу з: а) Na; б) PCl_5 ; в) H_2SO_4 ; г) CH_3COOH . Назвіть продукти цих реакцій.

37. Напишіть реакції утворення трибутилфосфату, використовуючи хлороксид фосфору і відповідний спирт.

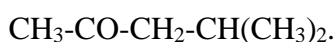
38. Напишіть схеми реакцій окиснення вторинного бутилового спирту й 2-метил-1-бутанолу.

39. Напишіть синтез пропілнітриту з етанолу.

40. Спирти розчинні в холодній концентрованій сульфатній кислоті. Що утворюється в першу чергу при розчиненні метилового спирту в холодній концентрованій сульфатній кислоті?

41. Проведіть реакцію гідратації для 3-бутин-1-олу.

42. Які одноатомні спирти утворюються при відновленні сполук:



Для отриманих спиртів напишіть реакції дегідратації.

43. Напишіть реакції гідратації 1-бутену й 3-метил-2-пентену в присутності сульфатної кислоти. Отримані сполуки назвіть і доведіть їх будову окисненням.

44. Отримайте будь-яким методом ізобутиловий спирт і напишіть його реакції з трибромистим фосфором, червоним фосфором і йодом.

45. Напишіть реакцію первинного, вторинного й третинного спиртів складу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ з оцтовою кислотою в присутності сульфатної кислоти. Порівняйте швидкість реакції естерифікації. Назвіть усі продукти за системою IUPAC.

46. Використовуючи магнійорганічний синтез, отримайте 2-метил-3-пентанол. Продукт його дегідратації окисніть розбавленим водним розчином KMnO_4 .

47. Як можна синтезувати з 1-пропанолу: а) 2-пропанол; б) 1,2-дихлоропропан; в) 1,2-пропандіол?

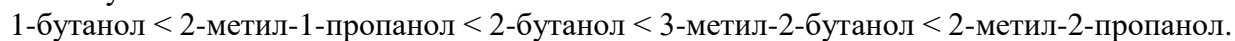
48. При окисненні гліколю отримано диметилпропанову кислоту й ізопропілметилкетон. Напишіть структурну формулу гліколю і назвіть його за системою IUPAC.

49. З пропілену отримайте гліцерол і напишіть для нього реакції з оцтовою і нітратною кислотами.

50. Напишіть приклади реакцій, які характеризують кислотні і основні властивості бутилового спирту.

51. Порівняйте реакційну здатність: а) етанолу й води; б) етанолу й хлороетану; в) етанолу та діетилового етеру.

52. Нижче показано, в якому порядку зростає здатність спиртів до дегідратації, яка каталізується кислотою:



Поясніть цю послідовність.

53. Напишіть реакції і наведіть механізм внутрішньомолекулярної і міжмолекулярної дегідратації бутанолу.

54. Отримайте будь-яким методом 2,2,4-триметил-3-пентанол і напишіть для нього реакції з: йодистим етилмагнієм, бромідною кислотою, оцтовою кислотою в присутності H_2SO_4 . Напишіть механізм реакції з HBr і вкажіть можливі побічні продукти.

55. Проведіть дегідратацію в присутності кислих каталізаторів таких діолів: 1,2-бутандіолу; 2-метил-1,2-бутандіолу; 4,4-диметил-2,3-пентандіолу. Напишіть механізм дегідратації.

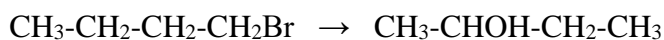
56. Які два продукти приєднання утворюються при реакції гідроген броміду з: а) 2-бутенолом-1; б) 3-бутенолом-2? Напишіть механізм реакції а.

57. За допомогою яких реакцій можна виділити 1-гексанол із суміші з гексаном і 1-гексеном?
58. Запропонуйте з допомогою яких хімічних проб можна відрізнити одну від іншої сполуки в наступних парах: а) 1-пропанол і пропан; б) 2-пропанол і пропен. Що при цьому спостерігається?
59. Запропонуйте за допомогою яких хімічних проб можна відрізнити одну від іншої сполуки в таких парах: а) 1-пропанол і 2-пропанол; б) 2,3,4-три-метил-2-пентанол і 4-етил-3-гексанол. Що при цьому спостерігається?
60. Запропонуйте, за допомогою яких хімічних проб можна відрізнити одну від іншої сполуки в парах: а) *трет*-бутиловий і алліловий спирти; б) 1-пропанол і пропін. Що при цьому спостерігається?
61. Запропонуйте, за допомогою яких хімічних проб можна відрізнити одну від іншої сполуки в парах: а) циклогексанон і 1-метилциклогексанол; б) алліловий і пропаргіловий спирти. Що при цьому спостерігається?
62. Існує чотири ізомерних бутени. Три з них при взаємодії з концентрованою сульфатною кислотою з наступним гідролізом дають один і той самий спирт, тоді як четвертий бутен утворює інший спирт. Яка будова цих спиртів? Напишіть рівняння реакцій.
63. Синтезуйте спирт, який при окисненні спочатку утворює кетон складу $C_5H_{10}O$, при подальшому окисненні – ацетон $CH_3-CO-CH_3$ й оцтову кислоту CH_3COOH . Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
64. Напишіть структурну формулу речовини складу $C_5H_{12}O$, якщо відомо, що вона реагує з металічним натрієм з виділенням водню, при окисненні дає кетон складу $C_5H_{10}O$, а при дегідратації утворює 2-метил-2-бутен. Речовина складу $C_5H_{12}O$ при нагріванні з оцтовою кислотою в присутності каталітичної кількості сульфатної кислоти утворює сполуку $C_7H_{14}O_2$; при окисненні на першій стадії утворюється сполука $C_5H_{10}O$, при подальшому окисненні якої утворюється суміш оцтової і пропіонової кислот. Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
65. Установіть будову спирту складу $C_6H_{14}O$, який взаємодіє з концентрованою хлоридною кислотою перетворюючись у галогенпохідне, окиснюється калій перманганатом тільки в присутності кислоти, а головними продуктами окиснення є етилметилкетон й оцтова кислота. Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
66. Установіть будову спирту складу $C_7H_{16}O$, який вступає в реакцію естерифікації; при нагріванні з Al_2O_3 утворює сполуку складу C_7H_{14} , озонолізом якої отримано етилметилкетон і пропіоновий альдегід. Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
67. Установіть будову речовини складу $C_5H_{12}O$, яка при взаємодії з йодистим метилмагнієм виділяє метан, а при окисненні утворює альдегід, що має оптичну активність. Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
68. Установіть будову речовини складу C_4H_8O , якщо відомо, що вона знебарвлює бромну воду, реагує з металічним натрієм з виділенням водню, а при обережному окисненні утворює 3-бутеналь. Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
69. Установіть будову речовини складу $C_5H_{12}O_2$, яка при взаємодії з PCl_5 утворює дигалогенпохідне, при взаємодії з металічним натрієм виділяє водень, з оцтовою кислотою утворює естери, а при окисненні утворює ацетон й оцтову кислоту. Назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
70. Речовина складу $C_4H_{10}O_2$ реагує з металічним натрієм з виділенням водню, при окисненні утворює двоховоснову кислоту $C_4H_6O_4$, при озонолізі продуктів дегідратації утворюються гліюксаль і формальдегід. Установіть будову цієї речовини й назвіть усі сполуки за системою IUPAC.
71. Які сполуки можна отримати при взаємодії пропілового спирту із сульфатною кислотою на холоді й при нагріванні?

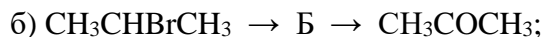
72. Які реагенти й умови потрібні, щоб перетворити етанол в: а) C_2H_4 ; б) C_2H_5I ; в) $CH_3COOC_2H_5$?

73. Які реагенти й умови потрібні, щоб перетворити етанол в: а) C_2H_2 ; б) C_2H_5Br ; в) $C_2H_5COC_2H_5$?

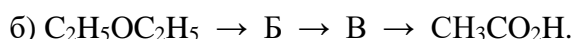
74. За допомогою яких реакцій можна здійснити перетворення:



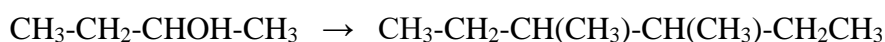
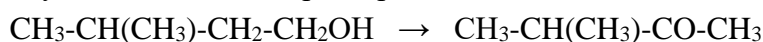
75. Напишіть умови й реагенти, які необхідні для проходження таких реакцій:



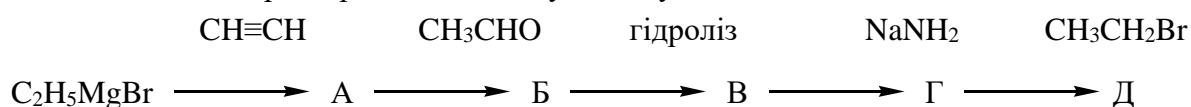
76. Напишіть умови й реагенти, які необхідні для проходження реакцій:



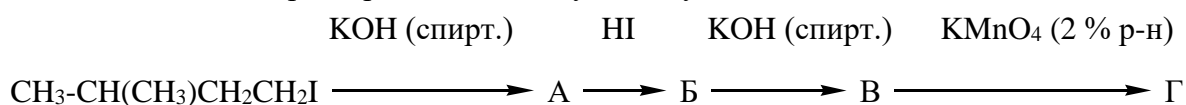
77. Запропонуйте схеми таких перетворень:



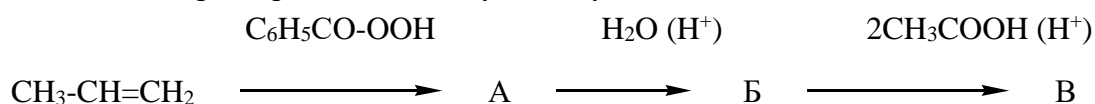
78. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



79. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



80. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



81. Які методи використовуються в промисловості для отримання спиртів: метилового, етилового, ізопропілового?

82. Метиловий та етиловий спирти. Промислові методи одержання й використання.

83. Які реакції використовуються в промисловості для отримання з етилового спирту діетилового етеру, хлористого етилу, дивінілу й хлоралу?

84. У чому полягає промисловий метод синтезу етанолу. Що утворюється при взаємодії етанолу з: а) концентрованою сульфатною кислотою; б) оцтовою кислотою; в) хлороангідридом оцтової кислоти. Напишіть рівняння реакцій і вкажіть умови.

85. Етиленгліколь. Промисловий метод отримання. Використання.

86. Гліцерол, одержання жирів і олив. Тринітрогліцерол, використання в побуті та промисловості.

87. Жири й олії. Поняття про висихаючі олії, оліфи. Використання.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40, e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського