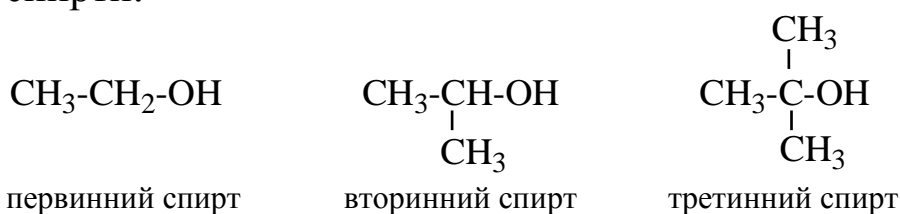


## ЛЕКЦІЯ №7

### РОЗДІЛ 9. 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 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН), двоатомні – дві ОН-групи (CH<sub>2</sub>ОН-CH<sub>2</sub>ОН), триатомні – три ОН-групи (CH<sub>2</sub>ОН-СНОН-CH<sub>2</sub>ОН).

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.

#### 9.1 Одноатомні насичені спирти (алканолі)

Одноатомні насичені спирти позначаються загальною формулою C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>ОН.

За номенклатурою ІUPAC 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. 9.1). Ізомерія спиртів залежить від будови вуглеводневого ланцюга й положення гідроксильної групи.

##### 9.1.1 Методи одержання

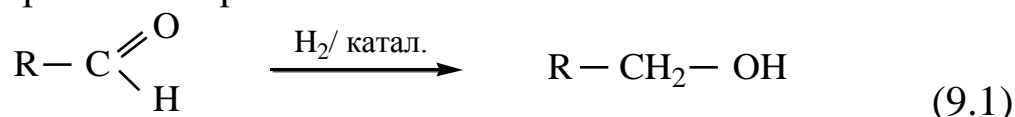
До основних промислових методів одержання спиртів належать: гідратація алкенів, гідрування карбонільних сполук, оксисинтез і ферментативна переробка вуглеводів (бродіння) та окиснення. Крім того, існують лабораторні методи одержання: гідроліз галогеналкілів і синтез за допомогою металоорганічних сполук.

Назви одноатомних насичених спиртів

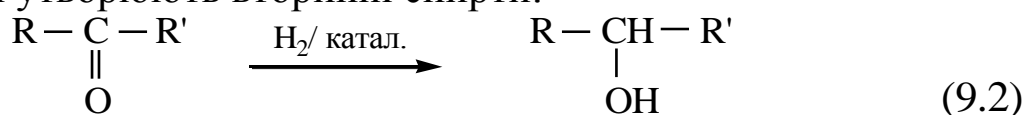
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{CH}_3\text{-OH}$	Метанол	Метиловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Етанол	Етиловий спирт
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-Пропанол	Пропіловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол	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	$\beta$ -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	$\beta,\gamma$ -Диметил-бутиловий спирт

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

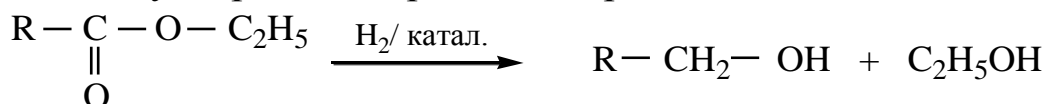
**2. Гідрування карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, естерів).** Каталітичне гідрування карбонільних сполук у присутності Ni, Pt, Pd приводить до утворення первинних і вторинних алканолів залежно від природи вихідної карбонільної сполуки. Так, альдегіди утворюють первинні спирти:



Кетони утворюють вторинні спирти:



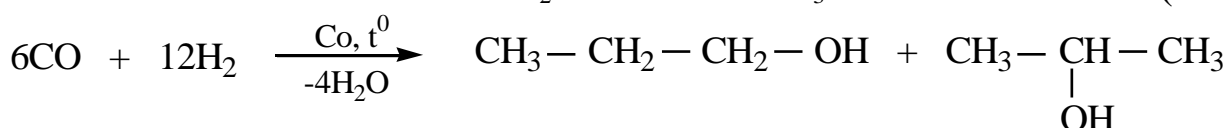
Естери також утворюють первинні спирти:



етиловий естер карбонової кислоти

(9.3)

**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:



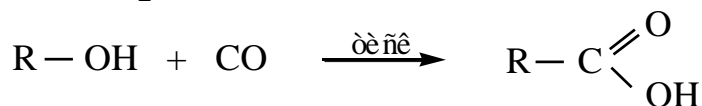
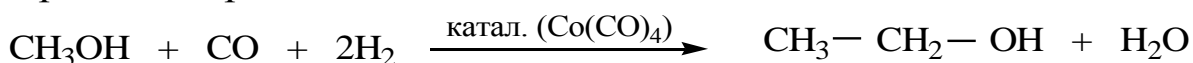
суміш спиртів (синтол)

(9.5)

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:

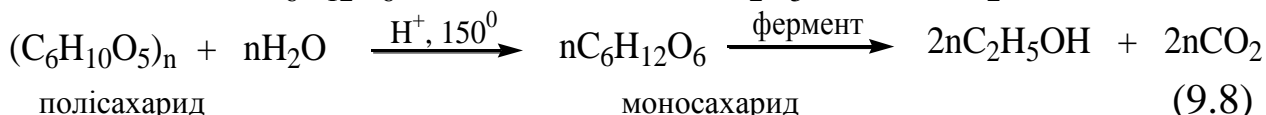
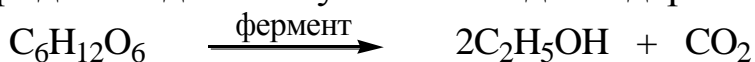


спирт

кислота

(9.7)

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



полісахарид

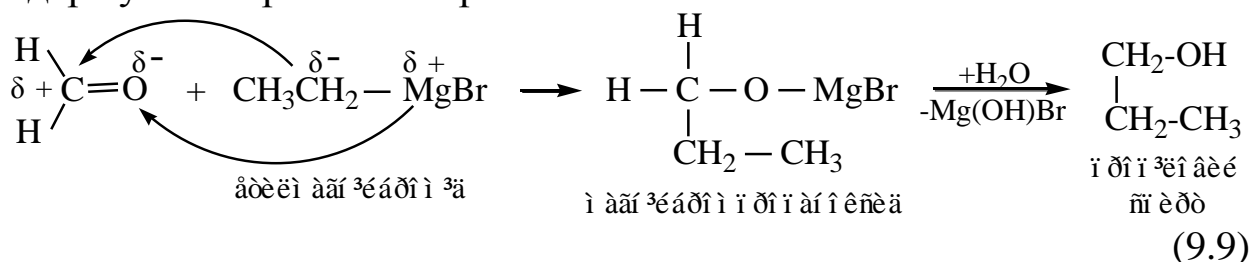
моносахарид

(9.8)

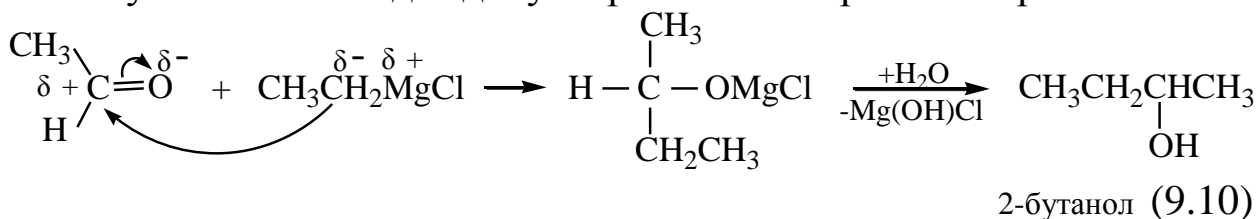
**5. Гідроліз галогеналкілів.** Гідроліз галогеналкілів (реакції  $S_N1$  та  $S_N2$ ) викладено в розділі 8 – хімічні властивості галогенопохідних сполук.

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

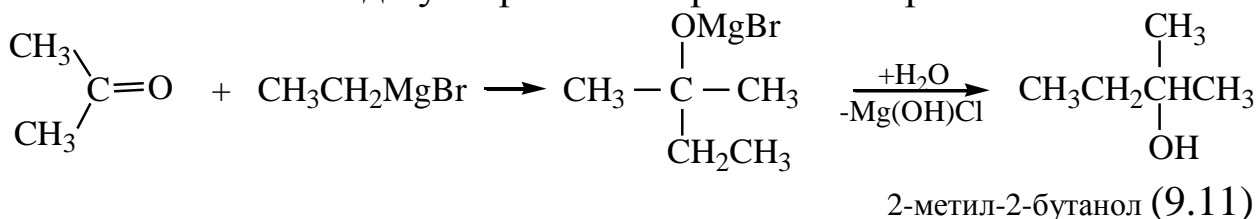
**Застосування реактивів Гриньяра.** Реактиви Гриньяра вступають у взаємодію з карбонільними сполуками (альдегіди, кетони, естери) з утворенням спиртів різної будови. Так, з формальдегіду одержують первинні спирти:



З усіх інших альдегідів утворюються вторинні спирти:



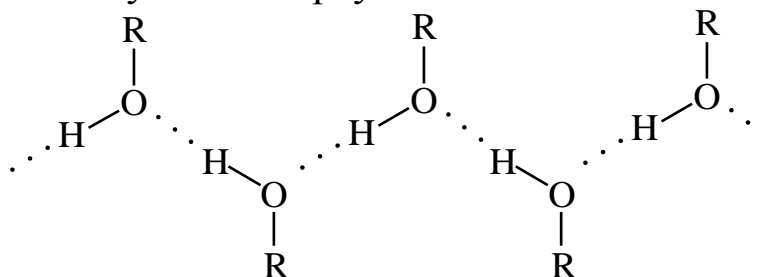
З кетонів завжди утворюються третинні спирти:



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

### 9.1.2 Фізичні властивості

Загальні зміни фізичних властивостей (густина, температура кипіння та топлення тощо), характерних для вуглеводнів, проявляються і в спиртах. Але їх температури кипіння сутєво 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 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) – це рідини, починаючи із C<sub>11</sub>, – в'язкотекучі або тверді речовини, густина спиртів менша за одиницю. Спирти C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 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.

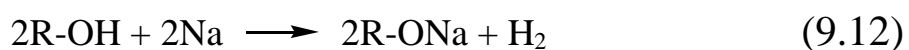
### 9.1.3 Хімічні властивості

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

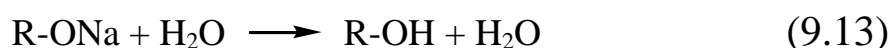
За реакційною здатністю спирти можна поділити на дві групи:

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

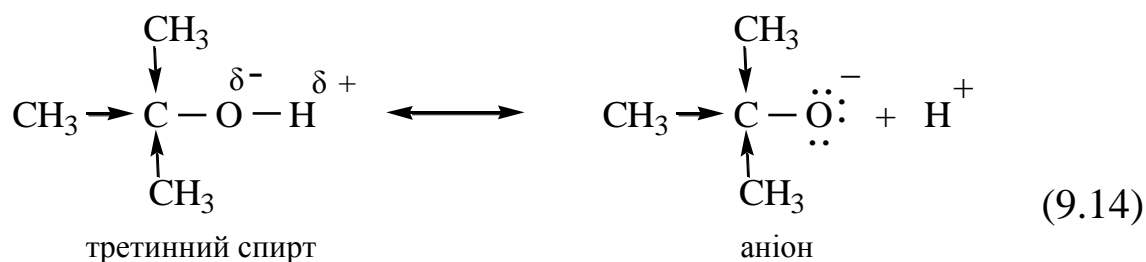
**1. Кислотно-основні властивості спиртів.** Унаслідок поляризації ОН-зв'язку, для спиртів характерна іонізація з утворенням протонів, через що вони проявляють кислотні властивості. Однак кислотні властивості спиртів слабші, ніж у води:



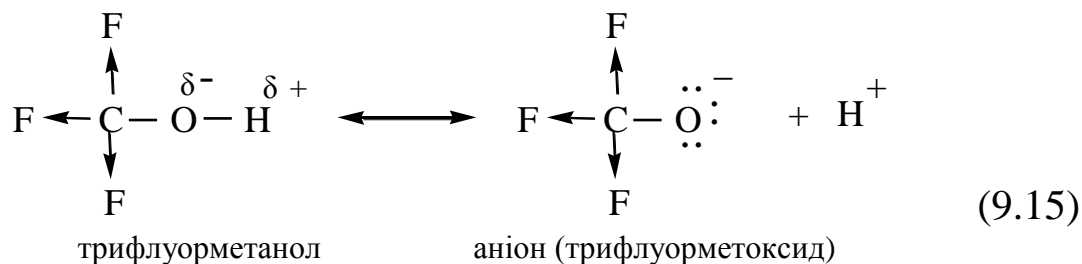
Кислотність спиртів підтверджується взаємодією їх з лужними металами (К, Na тощо) або з їх гідроксидами MeOH. При цьому утворюються алкоголяти (алкілоксида)  $\text{R}-\overset{\delta-}{\text{O}}\overset{\delta+}{\text{Na}}$ , які легко піддаються гідролізу:



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:



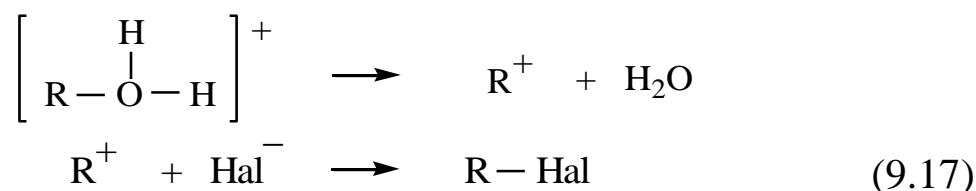
За наявності сильних електроноакцепторних груп (*-I-ef.*), наприклад галогенів, біля атома карбону, зв'язаного з атомом оксигену, кислотні властивості спиртів зростають:



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

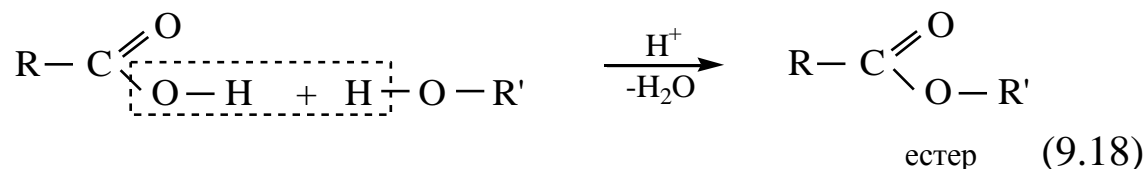


Електронодонорні замісники збільшують основність спиртів, а електроноакцепторні – зменшують. Отже, основність спиртів, на відміну від кислотності, зростає від первинних спиртів до третинних. Солі оксонію нестійкі, відщеплюють воду, перетворюючись у карбокатион, який з нуклеофілом  $\text{Hal}^-$  утворює 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 оксигену надає їм нуклеофільності. Особливо сильні нуклеофільні алкоголяти (алкілоксида)  $\text{R-OM}$ , де  $\text{M} = \text{Na}$  або  $\text{K}$ .

**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.

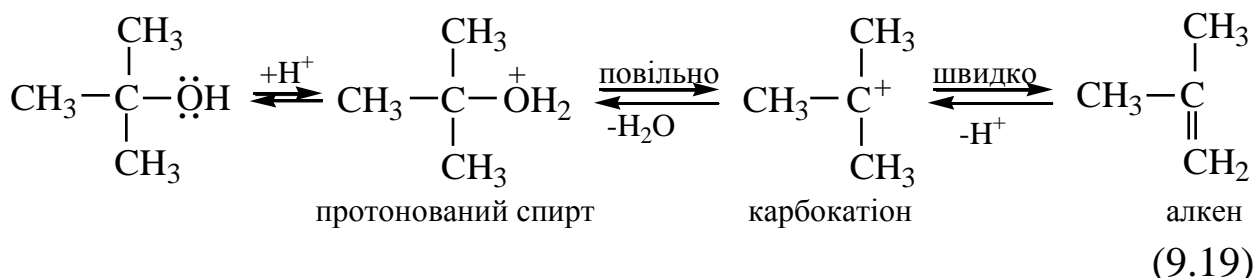


Установлено, що реакція протікає в присутності каталізаторів – водовіднімаючих речовин (у рідкій фазі:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і т. д.;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – у газовій фазі). Первинні спирти легко реагують з кислотами, вторинні – уже з меншою швидкістю, а третинні – ще важче (через стеричні перешкоди, унаслідок яких ускладнюється доступ до реакційного центра). Методом мічених атомів (ізоотоп  $\text{O}^{18}$ ) визначено, що в реакції естерифікації вода утворюється за рахунок OH-групи кислоти й H-спирту.

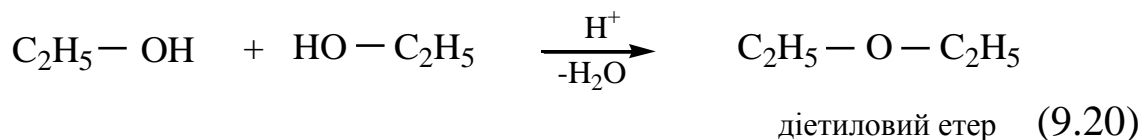
**3. Дегідратація спиртів (реакція E).** Реакцією дегідратації зі спиртів отримують алкени (див. розділ 5) і алкадієни (див. розділ 6).

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).

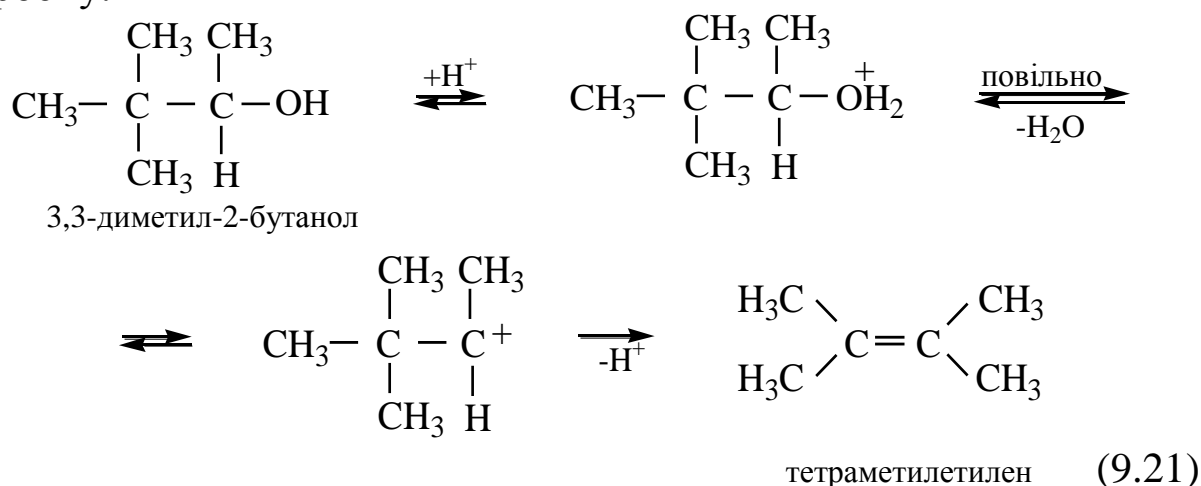
Наприклад, дегідратація для третинного спирту протікає за механізмом E1, початкові стадії якого збігаються з реакцією  $\text{S}_{\text{N}}1$ :



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

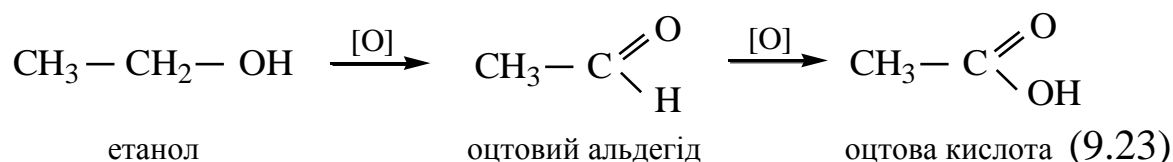


**5. Заміщення гідроксильної групи на галогени.** Під час взаємодії спиртів з HCl, PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>Cl і т. д. проходить заміщення ОН-групи на галоген. Легше за все вступають у реакцію третинні спирти, потім вторинні й, нарешті, первинні за механізмами реакцій S<sub>N</sub>1 або S<sub>N</sub>2 (див. розділ 8):



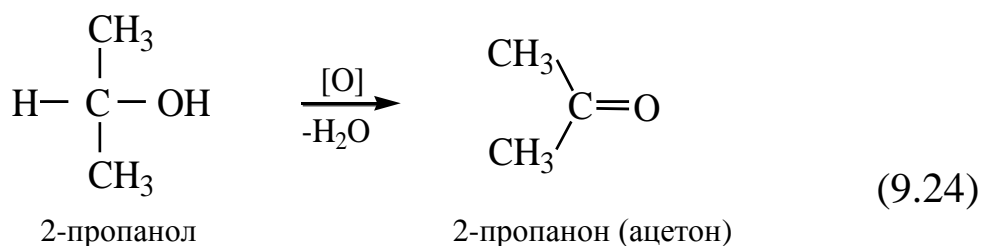
**6. Окиснення спиртів.** Під час окиснення спиртів (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CrO<sub>3</sub> або O<sub>2</sub> в присутності Cu) утворюються альдегіди, кетони й карбонові кислоти, залежно від природи спиртів.

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

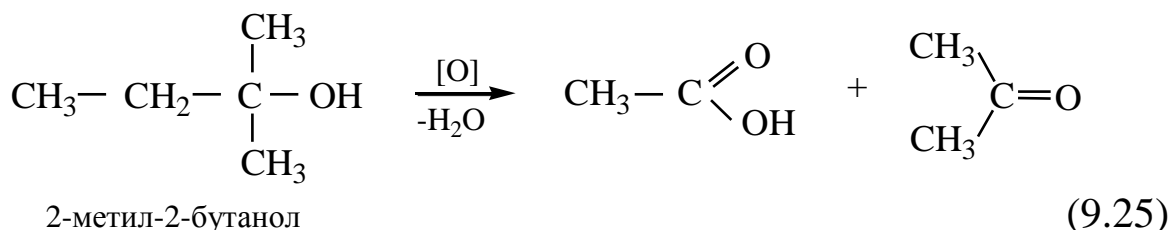


Вторинні спирти утворюють кетони:

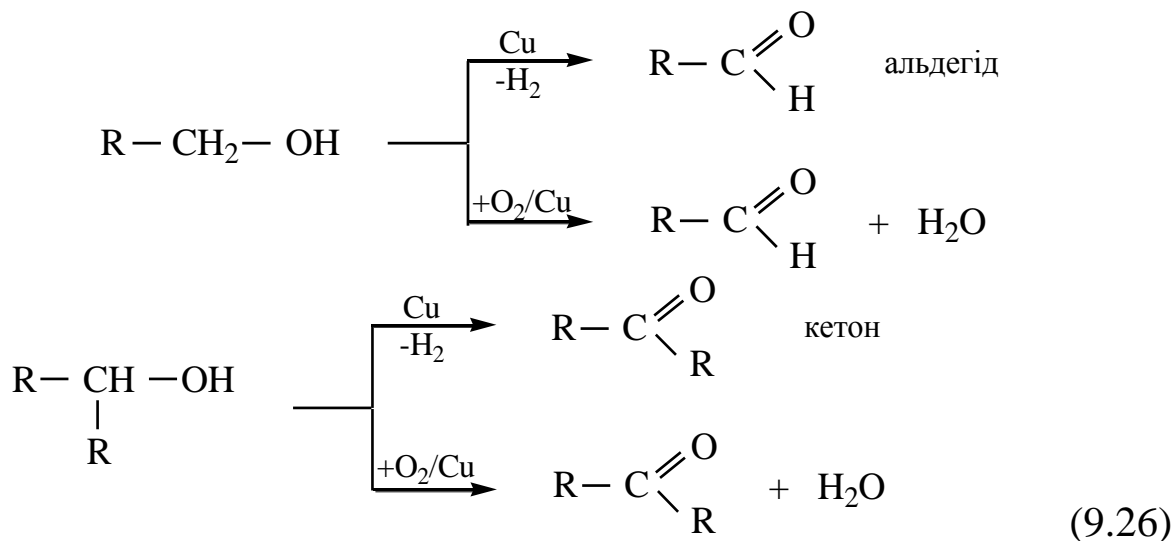




Третинні спирти в кислому середовищі окиснюються важко з розривом зв'язку C-C і утворенням суміші кислот і кетонів:



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



Реакція дегідрування в присутності кисню називається реакцією окиснювального дегідрування.

## 9.2 Ненасичені одноатомні спирти

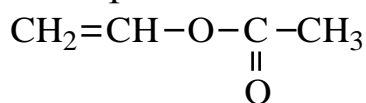
Ненасиченими спиртами називаються такі спирти, у яких гідроксильна OH-група зв'язана з ненасиченим вуглеводневим радикалом. Їх назва за номенклатурою IUPAC складається з назв вуглеводневої частини із суфіксом -ол, збережено тривіальну назву – аліловий спирт. Використовують багато тривіальних назв (табл. 9.2).

Таблиця 9.2

### 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:

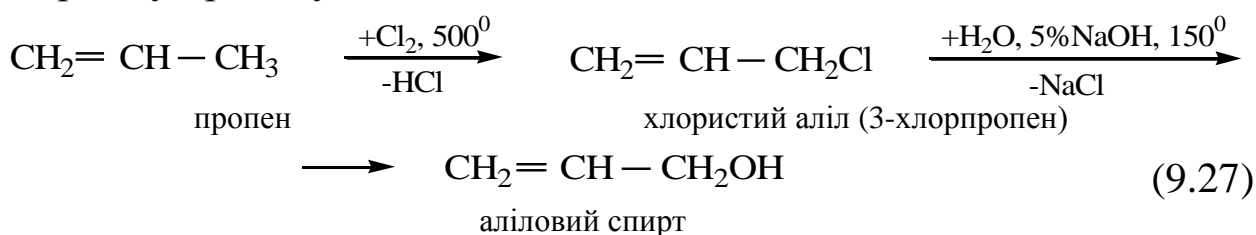


вінілацетат



бутилвініловий етер

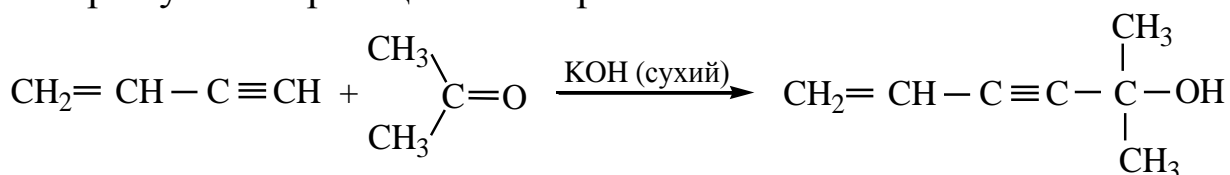
Аліловий спирт отримують шляхом послідовного хлорування гідролізу пропену:



*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:



### 9.3 Двоатомні насичені спирти

Двоатомні насичені спирти або гліколі (алкандіоли) – це спирти з двома гідроксильними групами при різних атомах карбону зі загальною формулою  $C_nH_{2n}(OH)_2$ .

За систематичною номенклатурою до назви алкану додають суфікс *-діол* і цифрами вказують місце групи OH у головному ланцюзі. За раціональною номенклатурою назву утворюють із назв відповідного етиленового вуглеводню з додаванням закінчення – *гліколь* (табл. 9.3).

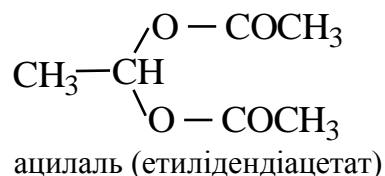
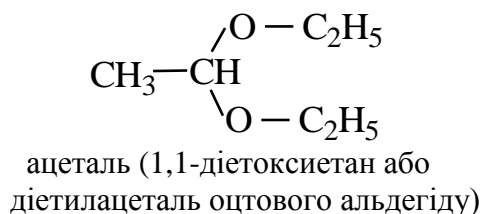
Таблиця 9.3

Назви алкандіолів

Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$HO-CH_2-CH_2-OH$	Етандіол	Етиленгліколь
$  \begin{array}{c}  \alpha \\  CH_3-CH-CH_2 \\    \quad   \\  OH \quad OH  \end{array}  $	1,2-Пропандіол	$\alpha$ -Пропіленгліколь
$  \begin{array}{c}  \beta \quad \alpha \\  CH_2-CH_2-CH_2 \\    \quad \quad   \\  OH \quad \quad OH  \end{array}  $	1,3-Пропандіол	$\beta$ -Пропіленгліколь
$  \begin{array}{c}  \gamma \quad \beta \quad \alpha \\  CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\    \quad \quad \quad   \\  OH \quad \quad \quad OH  \end{array}  $	1,4-Бутандіол	$\gamma$ -Бутиленгліколь
$  \begin{array}{c}  \alpha \\  CH_3-CH_2-CH-CH_2 \\    \quad   \\  OH \quad OH  \end{array}  $	1,2-Бутандіол	$\alpha$ -Бутиленгліколь
$  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  CH_2-C-CH_3 \\    \quad   \\  OH \quad OH  \end{array}  $	2-Метил-1,2-пропандіол	$\alpha$ -Ізобутиленгліколь
$  \begin{array}{c}  H_3C \quad CH_3 \\    \quad   \\  CH_3-C-C-CH_3 \\    \quad   \\  NO \quad 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

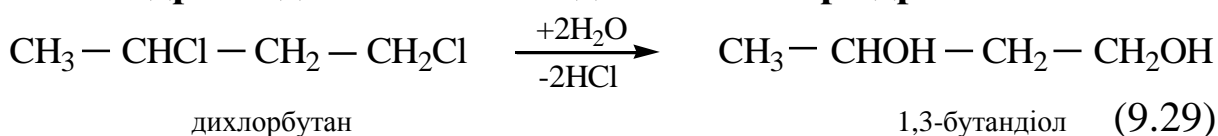
кетони в процесі дегідратації. Але етери і естери таких діолів відомі, вони стійкі й називаються ацеталами та ацилалями відповідно:



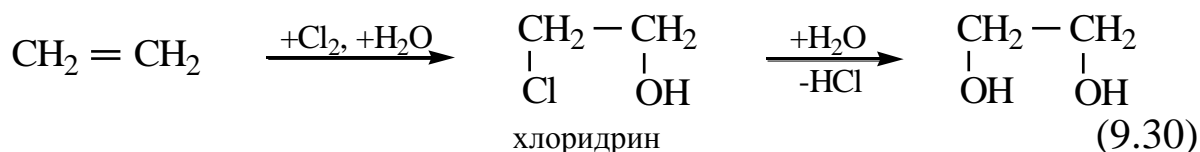
### 9.3.1 Методи одержання

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

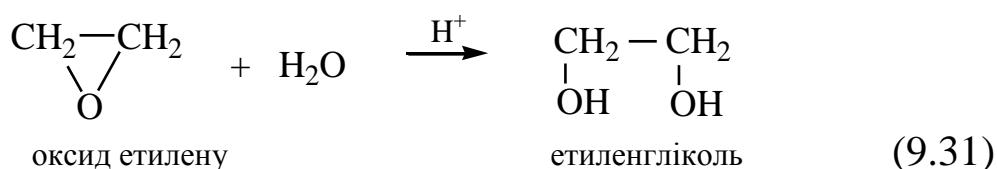
#### 1. Гідроліз дигалогенопохідних або хлоргідринів.



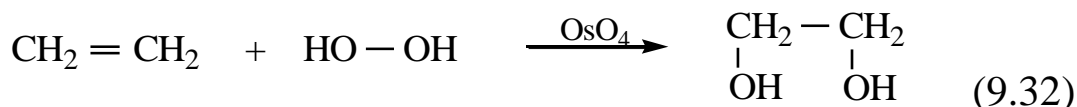
*Хлоргідрини* – це сполуки, які містять у молекулі одночасно гідроксильну групу й атом хлору:



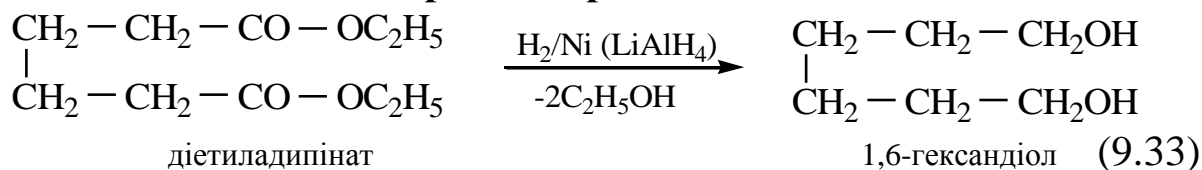
#### 2. Гідратація органічних оксидів (епоксидів або α-оксидів):



**3. Окиснення алкенів** водними розчинами  $\text{KMnO}_4$  (реакція Вагнера), пероксидом гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутності тетраоксиду осмію  $\text{OsO}_4$  (див. розділ 5):



#### 4. Відновлення естерів дикарбонових кислот:



### 9.3.2 Фізичні властивості гліколів

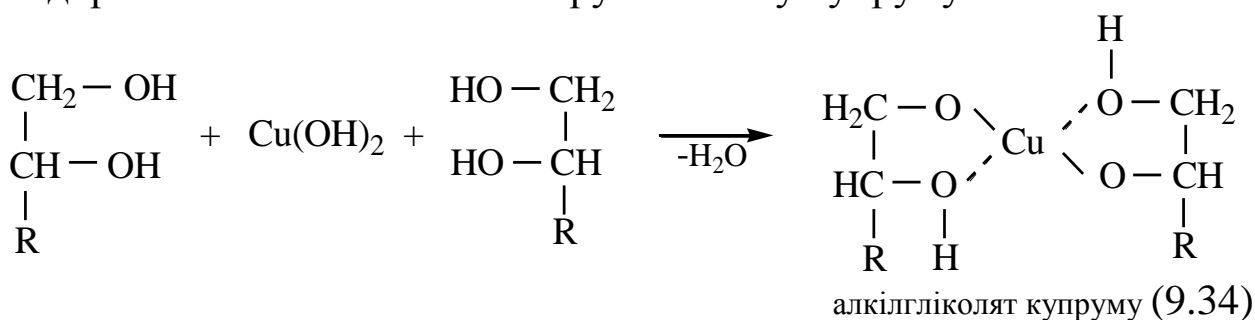
Гліколі, як правило, густі сиропоподібні рідини, солодкі на смак, без запаху. Вищі представники є кристалічними речовинами.

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.

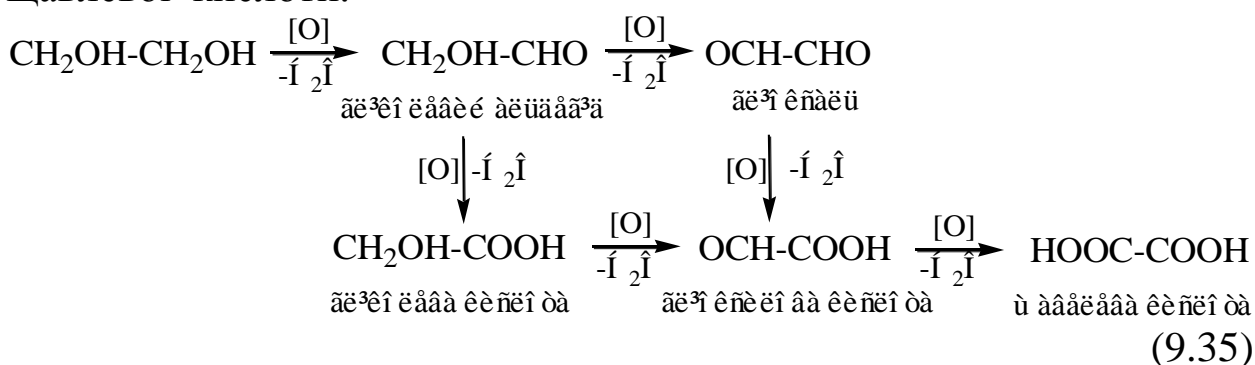
### 9.3.3 Хімічні властивості

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

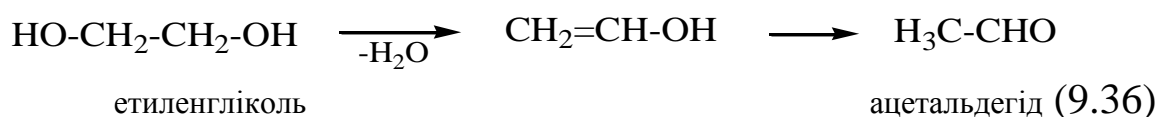
Хімічні властивості гліколей аналогічні з властивостями одноатомних спиртів. Наявність двох гідроксильних груп (особливо у віщальному положенні), які мають негативний індукційний ефект, дещо підвищує кислотні властивості діолів. Характерною реакцією на гліколі є взаємодія з купрум (II) гідроксидом з утворенням водорозчинного синього кольору гліколяту купруму:

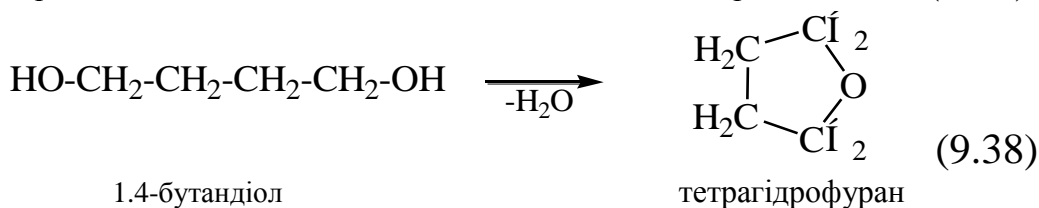
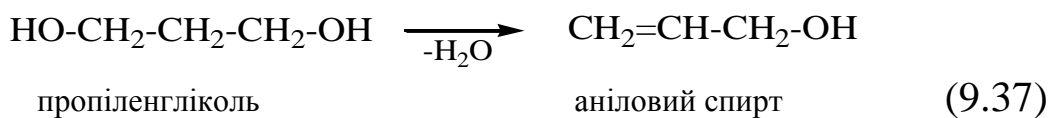


Гліколі можуть давати повні та неповні естери й етери. Окиснення гліколів відбувається ступінчато з утворенням: гліколевого альдегіду, гліколевої кислоти й гліоксалу, гліоксалевої кислоти, щавлевої кислоти.

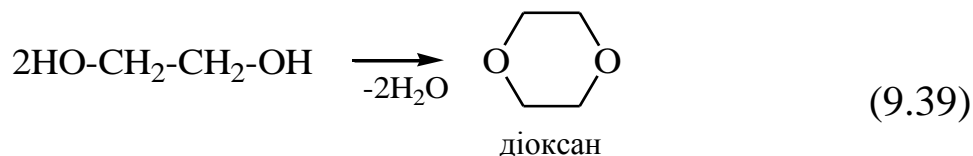


Двохатомні спирти вступають у реакцію дегідратації. Під час дегідратації  $\alpha$ -гліколів утворюються альдегіди,  $\beta$ -гліколів – аліловий спирт;  $\gamma$ -гліколі циклізуються з утворенням тетрагідрофурану:

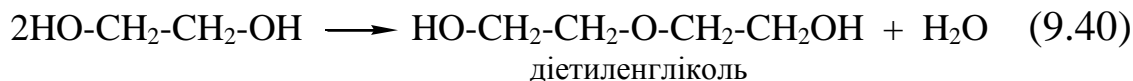




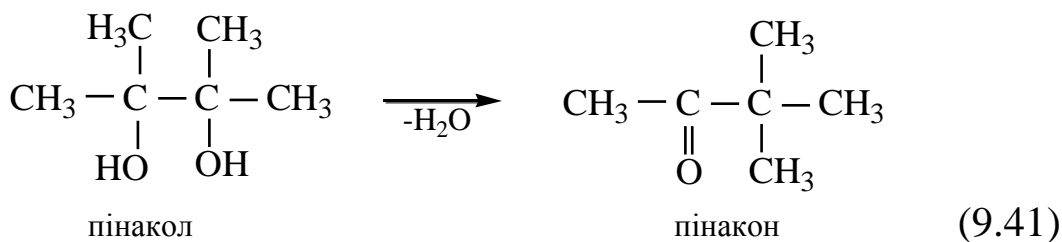
Під час перегонки етиленгліколю з сульфатною кислотою утворюється діоксан:



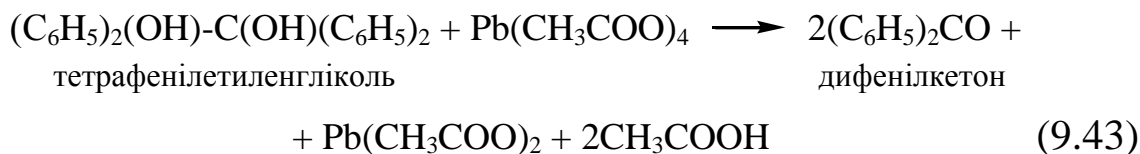
При міжмолекулярному відщепленні води від гліколів утворюються спиртоетери – діетиленгліколь, триетиленгліколь і т. д. Аналогічні продукти утворюються за взаємодії етиленгліколю з оксидом етилену (до поліетиленгліколю).



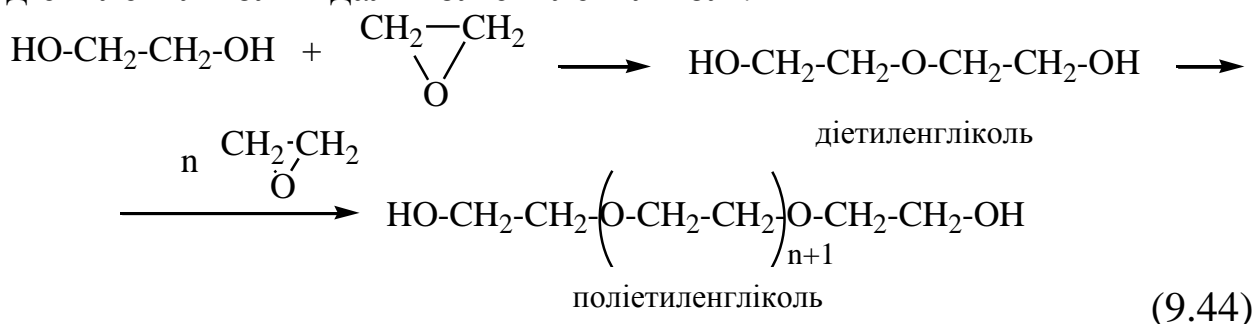
1,2-Діоли за каталітичної дії кислот можуть перегруповуватися в кетони, реакція протікає через проміжну стадію утворення карбокатионів. Так, з 2,3-диметил-2,3-бутандіолу (пінаколу) утворюється 3,3-диметил-2-бутанон (пінакон). Таке перегруповування називають пінакол-пінаконовим.



Два реагенти – періодатна кислота ( $\text{HIO}_4$  або  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) 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:



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

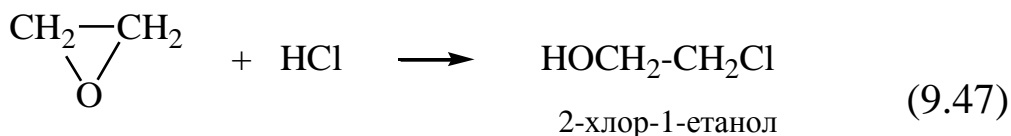
1. Взаємодія етиленгліколю і гідрогенхлориду:



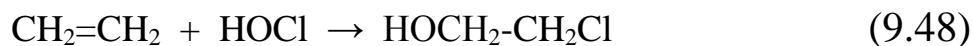
2. Взаємодія етиленгліколю з монохлористою сіркою:



3. Взаємодія оксиду етилену й хлористого гідрогену:



4. Хлоргідринування етилену:



### Фізичні властивості етиленхлоргідрину

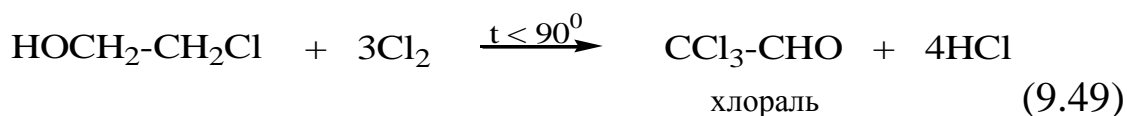
Це – безбарвна малорухома летка рідина з приємним ефіроподібним запахом; т. кип. 128,7°C, т. пл. -62,6°C. Молекулярна маса – 80,51. Етиленхлоргідрин змішується в будь-яких співвідношеннях з водою, спиртом, естером. Є прекрасним розчинником для різних сполук: від неорганічних солей до естерів целюлози.

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

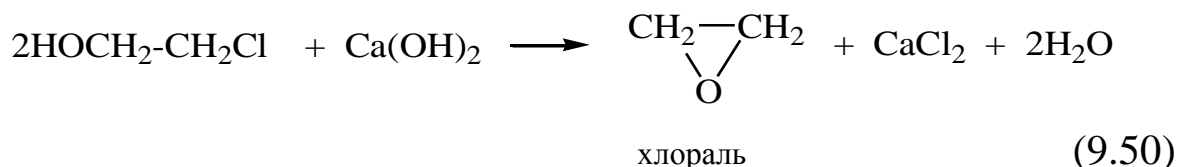
### Хімічні властивості етиленхлоргідрину

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:



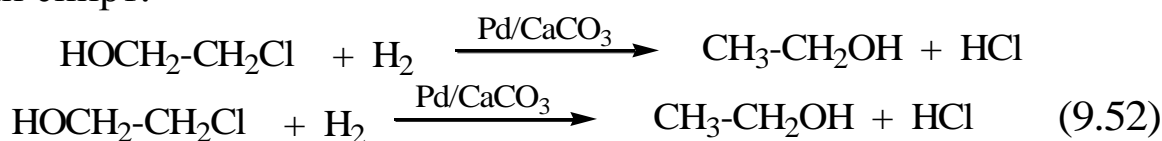
**2. Дегідрохлорування** етиленхлоргідрину під час взаємодії його з гідроксидами металів дає оксид етилену. Для цієї реакції, зазвичай, використовують гідроксид кальцію, можуть бути використані також гідроксиди натрію і барію:



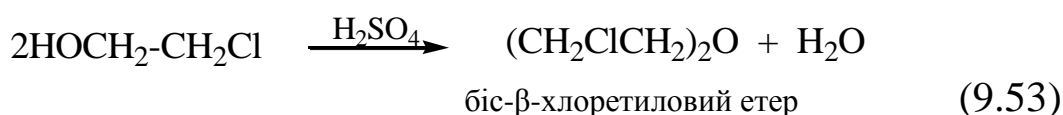
**3. Окиснення.** Під час окиснення етиленхлоргідрину нітратною кислотою чи триоксидом хрому утворюється з добрим виходом монохлороцтова кислота:



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



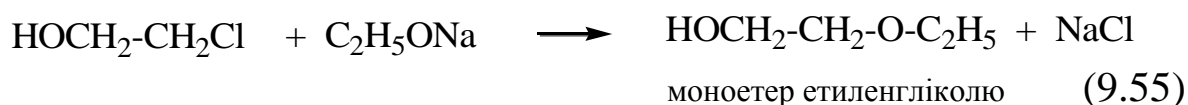
**5. Дегідратація.** Кип'ятіння з невеликою кількістю концентрованої сульфатної кислоти приводить до утворення біс(β-хлоретилового) етеру:



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

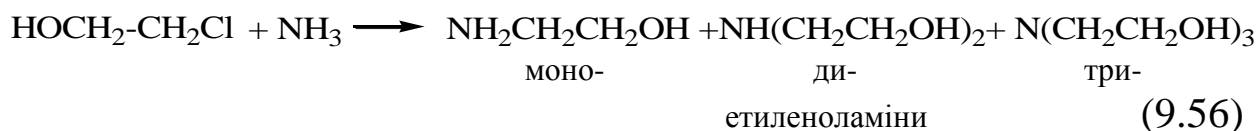


**7. Етерифікація.** З алкоголями етиленхлоргідрин утворює моноетер етиленгліколю:

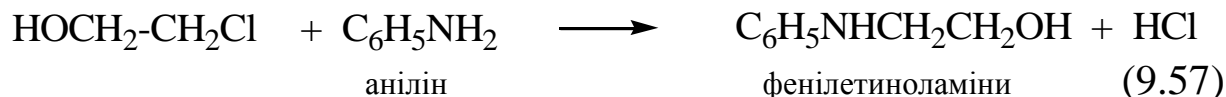


**8. Амінування.** Під час взаємодії водного аміаку з етиленхлоргідрином утворюється суміш моно-, ди- і триетаноламіну:





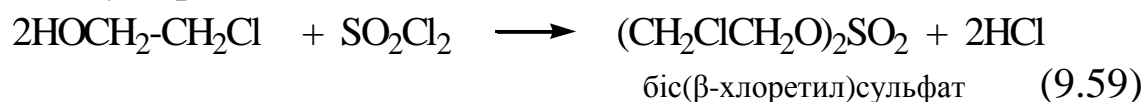
Відповідні етаноламіни утворюються також під час взаємодії етиленхлоргідрину з первинними і вторинними амінами:



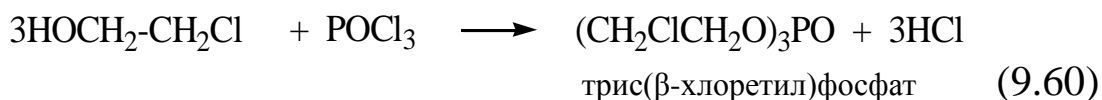
**9. Естерифікація.** Карбонові кислоти та їх хлорангідриди взаємодіють з етиленхлоргідрином, утворюючи β-хлоретилкові естери:



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:



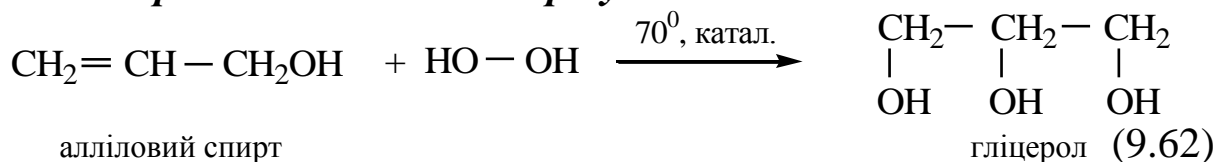
**10. Реакції обміну** із солями лужних металів MX, де M – Na чи K, X – F, Br,



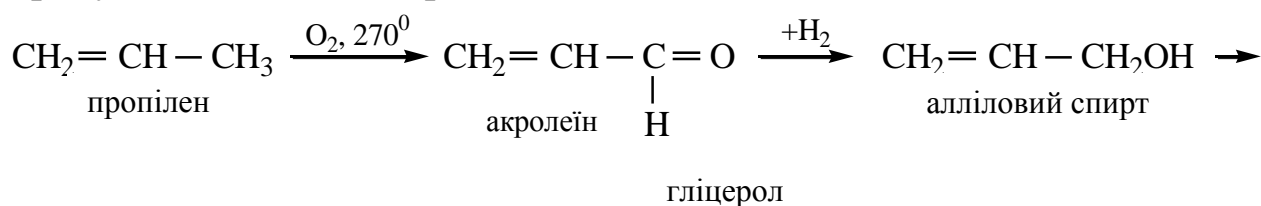
## 9.4 Триатомні спирти (алкантріюли), гліцерол (гліцерин)

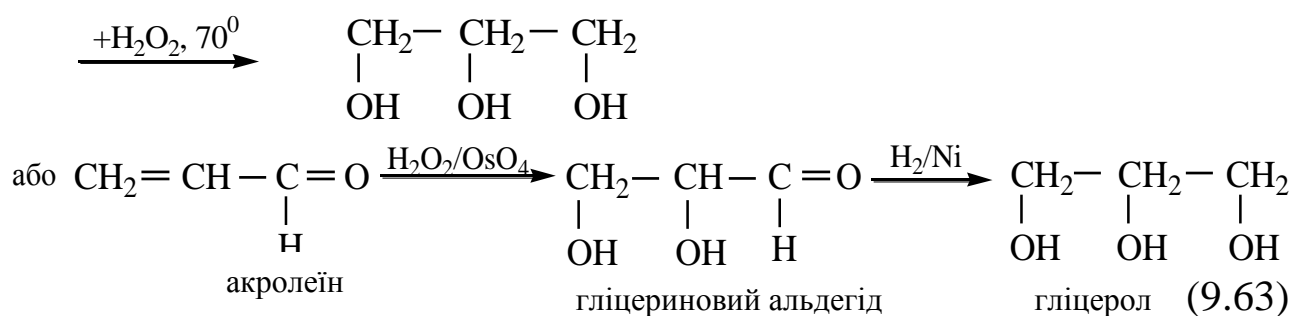
### 9.4.1 Методи одержання гліцеролу

#### 1. Обробка алілового спирту $\text{H}_2\text{O}_2$ :



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



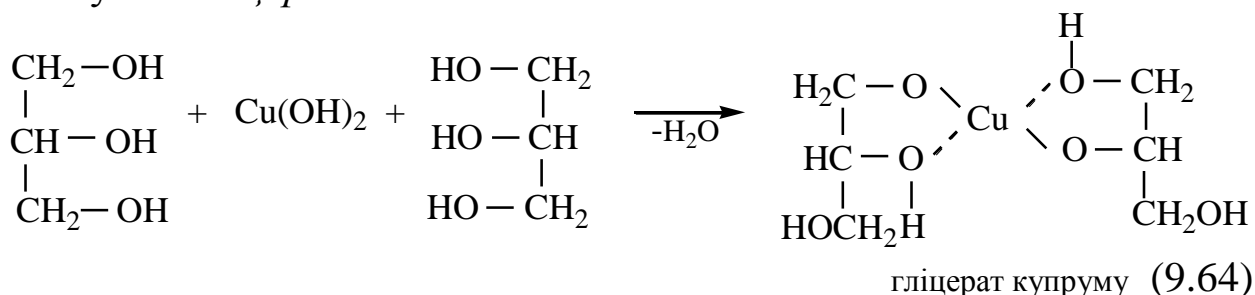


### 9.4.2 Фізичні та хімічні властивості

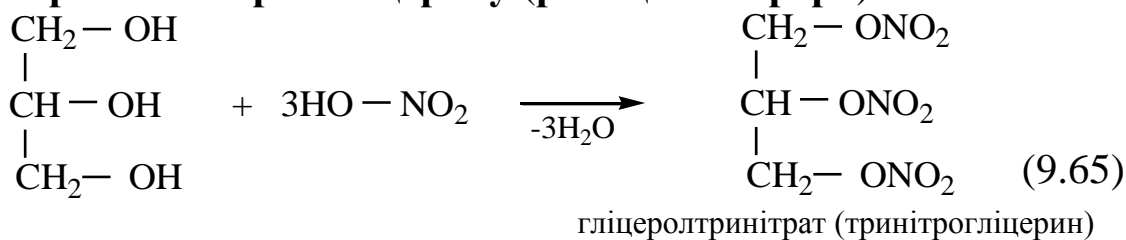
Гліцерол нагадує за своїми властивостями гліколі. Це – в'язка, висококипляча рідина, гігроскопічна, солодка на смак і добре розчиняється у воді.

#### 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*:

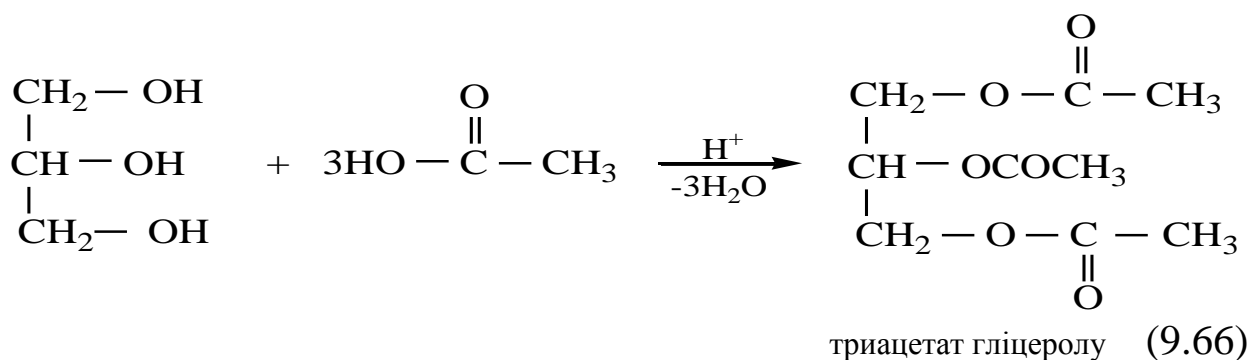


#### Утворення естерів гліцеролу (реакція Собrero):

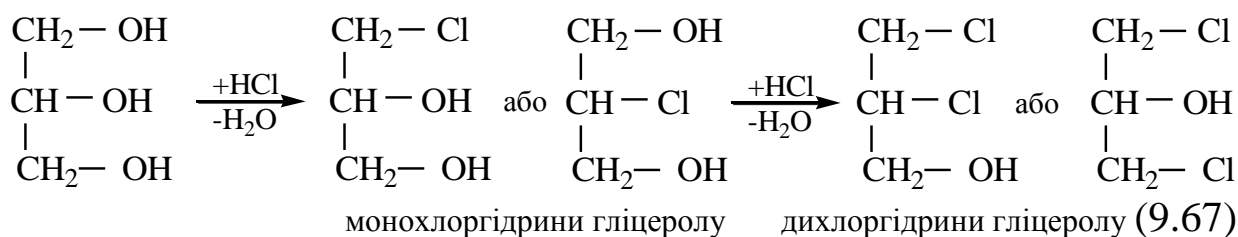


Тринітрогліцерин є хімічною основою динаміту. У медицині та ветеринарії його застосовують для лікування серцево-судинних захворювань у вигляді спиртових розчинів.

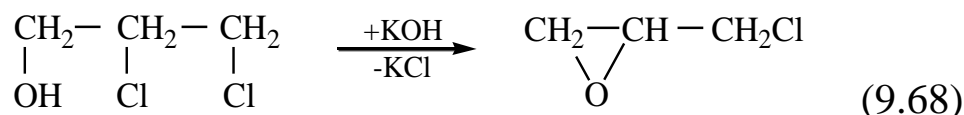
Взаємодією гліцеролу з дикарбоновими кислотами або їх ангідридами отримують *поліестери* (гліфталеві смоли), з монокарбоновими кислотами – *повні й неповні естери*, наприклад:



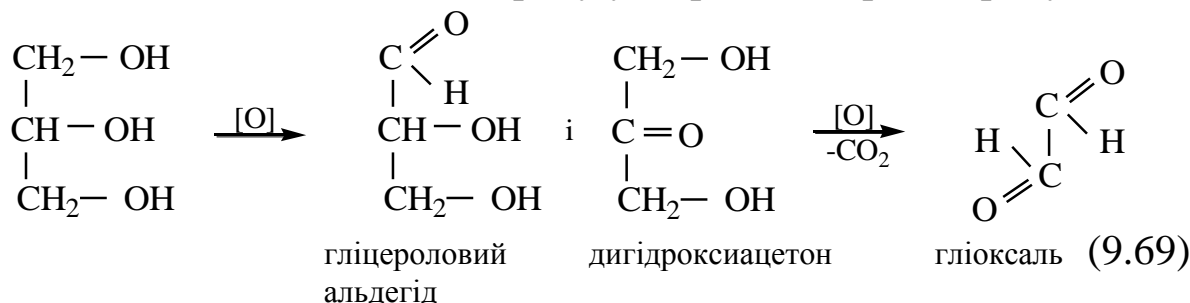
### Утворення моно- і дихлоргідринів гліцеролу:



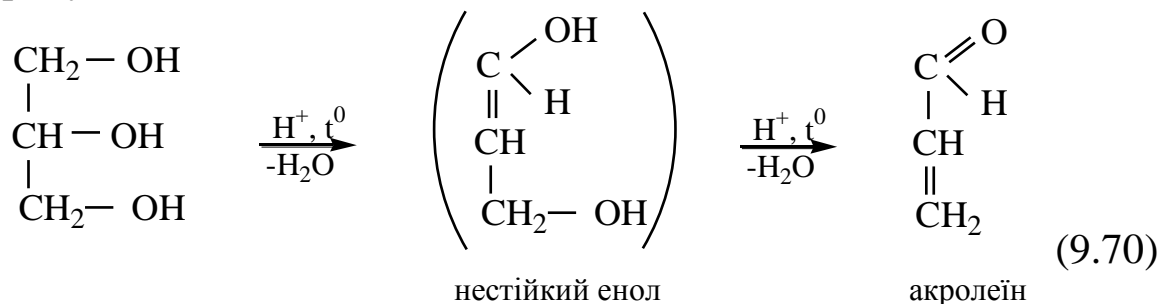
Дихлоргідрини застосовують для отримання епіхлоргідрину – вихідного продукту в синтезі епоксидних смол:



**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:



## 9.5 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).

