

## Лекція 7. Багатоатомні спирти

### План

1. Загальна характеристика багатоатомних спиртів.
2. Ізомерія.
3. Будова молекули
4. Фізичні та хімічні властивості
5. Застосування та добування

1. Спирти, молекули яких містять декілька гідроксильних груп відносять до багатоатомних спиртів. Або багатоатомними називаються спирти, у молекулах яких два або більше атомів Гідрогену заміщені на гідроксогрупи ОН. Якщо в молекулі дві групи ОН – це двоатомні спирти –діоли. Якщо в молекулі спирту містяться три гідроксигрупи, він належить до триатомних спиртів. У назві такого багатоатомного спирту присутній суфікс -тріол.

Загальна формула двоатомних спиртів  $C_nH_{2n}(OH)_2$ - триатомних спиртів  $C_nH_{2n-1}(OH)_3$

Наприклад, формула пропантріолу-1,2,3 (гліцерину):  $CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$

Спирти, які містять дві гідроксильні групи біля одного атома Карбону нестабільні, вони розкладаються з виділенням молекули води та утворенням альдегідів чи кетонів. Тому найпростішим представником двоатомних спиртів є етиленгліколь або гліколь, триатомних спиртів – гліцерин.

2. Двоатомні спирти називають також діолами або гліколями (від гр. glykys – солодкий), через солодкий смак найпростіших представників цих спиртів; триатомні – тріолами або гліцеролами, за назвою першого представника. За замісничковою номенклатурою ІЮПАК назви дво- та триатомних спиртів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс –діол чи -тріол, позначаючи цифрами положення гідроксильних груп.

Стійкими є гліколі, в молекулах яких групи ОН розміщені біля різних атомів Карбону. Якщо ж дві групи ОН розташовані біля одного атома С, такі двоатомні спирти нестійкі легко розкладаються, відщеплюючи за рахунок груп ОН воду і перетворюються на альдегіди та кетони.

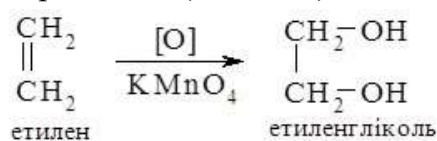
3. Стійкими є тріоли в молекулах яких групи ОН розміщені біля різних атомів С. Якщо три групи ОН знаходяться біля одного атома С, такі спирти легко розкладаються відщеплюючи воду, за рахунок груп ОН і перетворюються на карбонові кислоти

**Ізомерія багатоатомних спиртів** залежить від будови карбонового ланцюга, а також від положення груп ОН

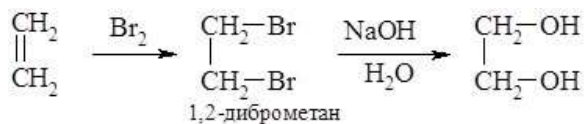
### Способи добування.

Дво- та триатомні спирти добувають всіма способами, які застосують для синтезу одноатомних спиртів. Але існує і ряд специфічних методів синтезу.

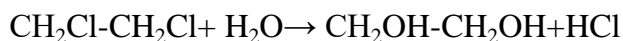
1. Добування етиленгліколю. Вихідною речовиною для синтезу етиленгліколю є етилен, з якого одержують етиленгліколь в одну стадію – окисненням калій перманганатом в слабколужному середовищі (див. 26.3):



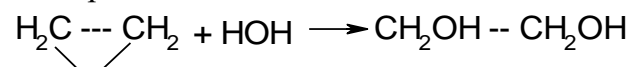
або в дві стадії – при дії на етилен бромом спочатку одержують 1,2-диброметан, який далі обробляють водним розчином лугу:



2. Гідроліз галогеноспиртів:

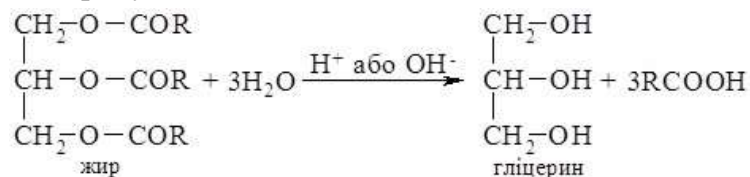


3. Гідратація  $\alpha$ -оксидів:



Добування гліцеролу.

4. Гліцерол добувають гідролізом рослинних чи тваринних жирів. Жири, як естери триатомного спирту гліцерол та вищих карбонових кислот, у кислому або лужному середовищі гідролізують до гліцеролу:



Існують також ефективні синтетичні методи добування гліцеролу на основі пропену, які майже витіснили метод одержання гліцеролу із жирів:



### Фізичні властивості.

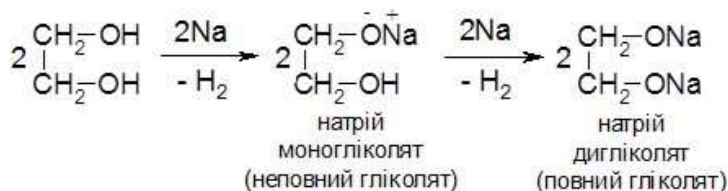
Багатоатомні спирти - безбарвні, сироподібні, в'язкі рідини солодкуваті на смак, добре розчинні у воді, погано - в органічних розчинниках; мають високі температури кипіння. Змішуються у всіх співвідношеннях з водою та етиловим спиртом.

### Хімічні властивості.

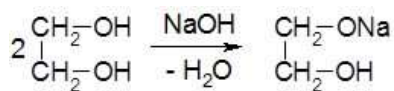
Багатоатомні спирти вступають в ті ж реакції, що й одноатомні; реакції відбувають за участю однієї або декількох гідроксильних груп. Наявність різної кількості гідроксильних груп в спиртах визначає і деякі їх особливості.

**1. Кислотні властивості.** Порівняно з одноатомними спиртами, багатоатомні спирти виявляють сильніші кислотні властивості. Це зумовлено електроноакцепторним впливом гідроксильних груп одна на одну і, як наслідок, більшою поляризацією зв'язку O-H. Так, багатоатомні спирти утворюють алкоколяти не лише при взаємодії з лужними металами, але і з гідроксидами, в тому числі, важких металів.

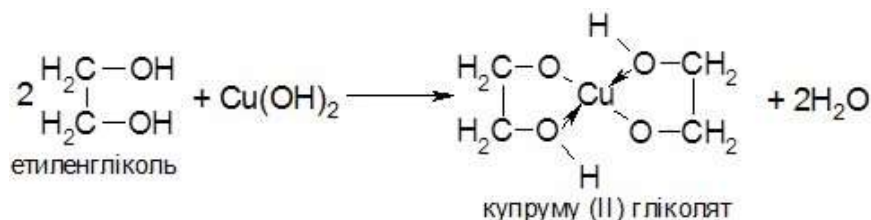
Етиленгліколь при взаємодії з натрієм, залежно від співвідношення реагентів, утворює як повні так і неповні гліколяти:



Утворення гліколятів спостерігається і при взаємодії з натрій гідроксидом:

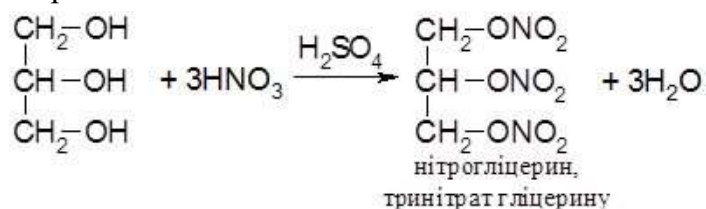


Особливістю багатоатомних спиртів є їх здатність розчиняти купрум(II) гідроксид, при цьому з'являється характерне синє забарвлення розчину. При взаємодії багатоатомних спиртів з  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  утворюються комплексні сполуки, у яких поряд з ковалентними зв'язками  $\text{Cu-O}$  є і донорно-акцепторні зв'язки  $\text{Cu}\leftarrow\text{O}$ :



комплексами (гр. *chelaе* – клешні); молекули етиленгліколю захоплюють атом металу, як клешнями. Взаємодія з  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – якісна реакція на багатоатомні спирти.

**2. Утворення естерів.** Етиленгліколі та гліцерол, як і одноатомні спирти, здатні утворювати естери з мінеральними та карбоновими кислотами. Найбільше значення має повний естер гліцерол з нітратною кислотою:



Тринітрат гліцеролу або тринітрогліцерол – важка масляниста рідина, яку застосовують у виробництві ліків та вибухових речовин.

Естери гліцеролу та вищих карбонових кислот – жири, тваринного та рослинного походження. Насичені кислоти входять до складу твердих жирів, а ненасичені – до складу олій.

### Окремі представники.

Етиленгліколь (гліколь, 1,2-етандіол)  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ . В'язка безбарвна рідина без запаху, солодкувата на смак. Добре розчинна у воді, етиловому спирті, ацетоні. Сильна отрута. Відкрив Ш. Вюрц у 1856 р. Етиленгліколь широко застосовують як складову антифризів (від гр. *anti* – префікс, що позначає протидію, та англ. *freeze* – замерзати). Найпоширенішими є антифризи на основі водного розчину етиленгліколю; вони мають низьку температуру замерзання і їх застосовують для охолодження двигунів внутрішнього згорання, в теплообмінниках та інших установках, які працюють при температурі нижче  $0^\circ\text{C}$ . В техніці, в основному, використовують антифризи, які містять 52,6 % та 66,0 % етиленгліколю; вони замерзають при температурі  $-40^\circ\text{C}$  та  $-65^\circ\text{C}$  відповідно.

Гліцерол (гр. *glykeros* – солодкий), 1,2,3-пропантріол  $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ . Безбарвна в'язка рідина без запаху, солодкувата на смак. Змішується з водою, спиртом, ацетоном. Безводний гліцерин гігроскопічний, поглинає вологу з повітря. Вперше гліцерол виділив шведський аптекар К. Шеєле у 1779р. гідролізом оливкової олії (рослинного жиру). Але лише у 1854 р. Ш. Вюрц встановив, що гліцерол – триатомний спирт, а структурну формулу гліцеролу запропонував у 1859 р. О.М. Бутлеров.

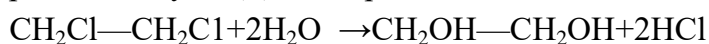
Гліцерол входить до складу природних жирів та олій. Його використовують для синтезу нітрогліцеролу. Гліцерол додають для пом'якшення мазей, парфум, косметичних кремів, крему для

взуття. Нітрогліцерол (гліцеролтринітрат)  $O_2NOCH(CH_2ONO_2)_2$ . Безбарвна масляниста рідина, добре розчинна в ацетоні, діетиловому етері, метанолі, бензені, погано – у воді, гліцеролі.

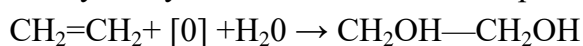
Вперше тринітрат гліцеролу синтезував італійський хімік А. Сомбреро у 1846 р. Уже під час Кримської війни нітрогліцерол використовували як вибухову речовину. Однак здатність нітрогліцеролу вибухати при незначному ударі або терті перешкоджала його широкому використанню. Необхідно було підібрати умови, які б дозволяли безпечно перевозити вибухівку і щоб при цьому вона не втрачала своїх властивостей. Вирішив цю проблему Альфред Нобель, шведський вчений, чиє ім'я носить найпоширеніша наукова премія світу. У 1864р. він запатентував спосіб добування нітрогліцеролу, а у 1866 р. винайшов динаміт. Він помітив, як випадково пролитий тринітрогліцерол поглинув кізельгур – ґрунт, піднятий з дна моря – при цьому кізельгур залишався сухим і його можна було формувати в брикети. У цій суміші нітрогліцерол зберігав свої вибухові властивості. Її Нобель назвав “динаміт” (від гр. dynamis – сила). Динаміт, крім військової справи, застосовують у будівництві, при прокладанні тунелів, гірничій справі. Нітрогліцерол використовують в медицині як лікарський препарат, що знімає гострі серцеві напади, сприяє розширенню кровоносних судин серця, знімає біль (спазми).

**Добування і застосування** етиленгліколю і гліцеролу. Етиленгліколь добувають у промисловості гідратацією (приєднання води) етиленоксиду:

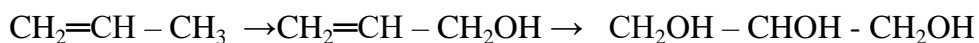
Як і одноатомні спирти, етиленгліколь можна добути гідролізом галогенопохідних алканів водним розчином лугів. Для цієї реакції необхідні 1,2-дигалогенопохідні етану:



Етиленгліколь утворюється під час пропускання етилену крізь розчин перманганату калію, при цьому відбуваються окислення і гідратація етилену:



Гліцерол добувають синтетично з пропілену.за такою схемою:



Пропілен                      Аліловий спирт

Гліцерол входить до складу природних сполук - жирів рослинного і тваринного походження - і може бути виділений з них.

Етиленгліколь і гліцерол використовуються в промисловому органічному синтезі. Гліцерин застосовують для виробництва мастил, як зм'якшувач шкіри і тканин, у парфюмерній, фармацевтичній і харчовій промисловості. Водні розчини етиленгліколю і гліцеролу замерзають при низьких температурах, тому їх використовують як антифризи - рідини з низькою температурою замерзання, які застосовуються для охолодження двигунів внутрішнього згорання.Багатоатомні спирти краще розчинні, ніж одноатомні з таким же вуглецевим скелетом.

Багатоатомні спирти легко перетворити на відповідні альдози, якщо через їх водно-спиртові розчини з суспендованих платиною або паладієм продувати повітря при звичайній або злегка підвищеній температурі. Цим методом гліколь вибірково і кількісно окислюється в гліколевої альдегід, гліцерол - у гліцероловий альдегід. Застосування великих кількостей перекису водню, в якості джерела активного кисню, викликає більш глибоке окиснення, що приводить до окислювального крекінгу.

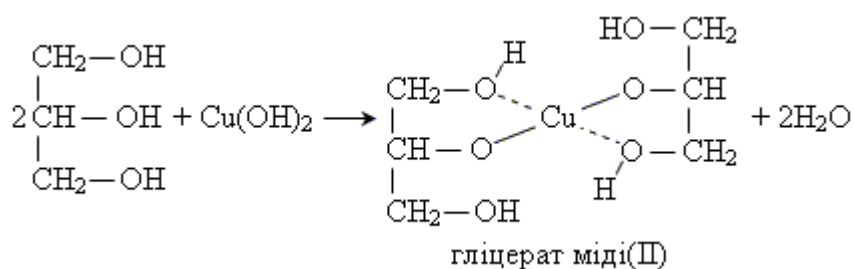
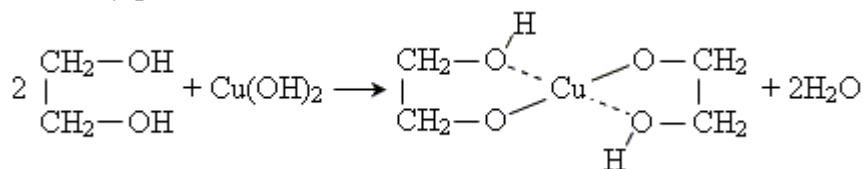
Багатоатомні спирти - гліколі розчиняються ще краще одноатомних. Це пов'язано з наявністю сильно полярної гідроксильної групи - ОН. З огляду на те, що і спирт і вода містять однотипні полярні групи, можливо змішання і утримування разом різних молекул внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Однак це справедливо лише для нижчих спиртів, У вищих

спиртів занадто довга алкільних частина молекули, у зв'язку зніж ефект взаємодії ОН-груп втрачається. Багатоатомні спирти за хімічними властивостями схожі з одноатомними спиртами, так як вони мають однакові функціональні групи ОН. Число гідроксогруп характеризує деякі хімічні властивості спиртів. Так, багатоатомні спирти, точніше атоми водню в гідроксогрупах, більш рухливі, ніж групах -ОН одноатомних спиртів, тому посилюється їх кислотний характер. Багатоатомні спирти мають кілька гідроксильних груп в молекулі.

\* якісна реакція на багатоатомні спирти

Багатоатомні спирти (наприклад, гліцерин) утворюють з гідроксидом Купруму(II) комплексні сполуки темно-синього кольору:

Подібну реакцію дає і етиленгліколь:



### Основна література

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
3. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа, 1992. – 503 с.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 592 с.
5. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: “Просвещение”, 1973. – 690 с.
6. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: У 3 кн. – Харків: “Основа”, 1997. – Кн. 1. – 145 с.; Кн. 2. – 480 с.; Кн. 3. – 256 с.
7. Глубіш П.А. Органічна хімія. – К.: Вища шк., 2002.
8. Органічна хімія. Методичні вказівки / Укл.: Скрипська О.В., Андрійчук Ю.М. – Чернівці: Рута, 2007. – 58 с.
9. Органічна хімія: рекомендації до лабораторних робіт з органічної хімії / укл. О.В. Скрипська, О.М. Букачук, А.Ф. Чобан. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2009. – 92 с.