**Спирты (алкоголи)**

**Спи**ртами или алкоголями называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько водородных атомов замещены на соответствующее число гидроксильных групп (—ОН).

Характер алифатического радикала, с которым связана гидроксильная группа, определяет предельность или непредельность спиртов:

H3C—CH2—CH2—OH CH2==CH—CH2—OH

пропиловый спирт аллиловый спирт

От числа гидроксильных групп, входящих в состав молекулы спирта зависит его атомность. Спирты бывают одноатомные (I), двухатомные (II), трехатомные (III) и многоатомные (IV):

CH3—CH2—OH HOCH2—CH2OH HOCH2—CH(OH)—CH2OH HOCH2—(CHOH)4—CH2OH гексит

этиловый этиленгликоль глицерин спирт

(I) (II) (III) (IV)

**Одноатомные предельные спирты (алканолы)**

**Строение**

Изучение спиртов лучше начать с рассмотрения предельных одноатомных, имеющих общую формулу CnH2n+1OH, или в общем виде R—OH.

В зависимости от характера углеродного атома (первичный, вторичный или третичный), с которым связана гидроксильная группа, различают спирты первичные, вторичные и третичные:

OH

|

CH3—CH2—CH2—OH H3C—CH—CH3 H3C—C—CH3

| |

OH CH3

пропиловый изопропиловый трет-бутиловый

спирт спирт спирт

(первичный) (вторичный) (третичный)

(Одновалентная спиртовая группа —СН2OН называется первичной, двухвалентная - ==СН—ОН - вторичной и трехвалентная - С—ОН - третичной спиртовой группой.)

Строение самого простого спирта — метилового (метанола) — можно представить формулами:

|  |  |
| --- | --- |
| H  |  H—C—OH или CH3—OH  |  H  структурные  формулы | H  **.. ..**  H **:** C **:** O **:** H  **.. ..**  H  электронная  формула |

Из электронной формулы видно, что кислород в молекуле спирта имеет две неподеленные электронные пары.

Кислород в гидроксильной группе, обладая значительной электроотрицательностью, оттягивает электронную плотность связи O—Н в свою сторону. Поэтому такая связь частично поляризована: на атоме кислорода появляется частичный отрицательный, а на водороде — частичный положительный заряды:

- +

O  H

Однако эта поляризация снижается за счет донорных свойств алкильных радикалов:

- +

R  O  H

Таким образом, подвижность атома водорода в гидроксильной группе спирта несколько меньше, чем в воде. Более "кислым" в ряду одноатомных предельных спиртов будет метиловый (метанол). Он немного "кислее", чем вода.

Радикалы в молекуле спирта также играют определенную роль в проявлении кислотных свойств. Обычно углеводородные радикалы понижают кислотное свойства. Но если в них содержатся, электроноакцепторные группы, то кислотность спиртов заметно увеличивается. Например, спирт (СF3)3С—ОН за счет атомов фтора становится настолько кислым, что способен вытеснять угольную кислоту из ее солей.

**Номенклатура и изомерия**

Номенклатура. Названия спиртов чаще всего связывают с названиями радикалов, с которыми связана гидроксильная группа:

H3C—OH C2H6—OH H3C—CH—OH

|

CH3

метиловый этиловый изопропиловый

спирт спирт спирт

По систематической номенклатуре спирты называют по названию соответствующего алкана с добавлением суффикса -ол (СН3ОН - метанол, C2H5—ОН - этанол и т.д.). Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена гидроксильная группа. Например:

CH3—CH2—CH2—OH CH3—CH—OH CH3—CH—CH2—CH—CH3

| | |

CH3 CH3 OH

пропанол-1 пропанол-2 4-метилпентанол-2

Иногда спирты рассматривают как производные простейшего спирта — метилового СH3—ОН, который называют также карбинолом:

CH3—CH2—OH

метилкарбонил

(этиловый спирт)

Изомерия. Строение спиртов зависит от структуры углеродной цепи и положения в ней гидроксильной группы. Например:

CH3—CH2—CH2—CH2—OH CH3—CH2—CH—OH3 CH3—CH—CH2OH

| | OH CH3

н-бутиловый спирт, втор-бутиловый изобутиловый

бутанол-1 спирт, бутанол-2 спирт, 2-ме-

тилпропанол-1

OH

| CH3—C—CH3

|

CH3

трет-бутиловый спирт,

2-метилпропанол-2

**Получение**

В природе спирты встречаются редко, чаще — в виде производных (сложные эфиры и др.), из которых они могут быть получены. Для получения спиртов важную роль играет органический синтез. Приведем некоторые способы синтеза спиртов.

1. Гидратация (присоединение воды к алкенам). Реакция проводится в присутствии катализаторов. При использовании в качестве катализатора серной кислоты (сернокислотная гидратация) реакция идет в две стадии:

H2C==CH2 + HO—SO2—OH  H3C—CH2—OSO2—OH

этилсерная кислота

H3C—CH2—OSO2—OH + H2O  H3C—CH2—OH + H2SO4

этиловый спирт

Если реакцию гидратации проводить при высокой температуре (300 - 350 °С) и давлении в присутствии катализатора (смеси фосфорной к вольфрамовой кислот), то реакция идет в одну стадию. Это—метод прямой гидратации. При получении этилового спирта этот метод вытеснил сернокислотную гидратацию. Гидратация алкенов имеет важное промышленное значение. Этот способ позволяет получать спирты из доступного и дешевого сырья — газов крекинга. Так, из 1 т этилене можно получить 1,4 т спирта. Впервые в нашей стране этиловый спирт начали получать гидратацией этилена с 1952 г. (г. Сумгаит).

2. Гидролиз моногалогенопроизводных. Реакцию проводят, нагревая галогеналкилы с водой или водным раствором щелочей:

C2H6Cl + H2O  C2H6OH + HC

3. Получение метанола из синтез-газа. Процесс идет при 220—300 °С и сравнительно невысоком давлении с использованием катализатора из оксидов меди и цинка:

кат.

CO + 2H2  CH3OH

Из синтез-газа можно получать и другие спирты.

4. Восстановление альдегидов и кетонов. При восстановлении альдегидов образуются первичные, а при восстановлении кетонов — вторичные:

O

// 2H

H3C—C  H3C—CH2OH

\ H

уксусный этиловый

альдегид спирт

2H

H3C—CO—CH3  H3C—CH—CH3

|

OH

ацетон изопропиловый

спирт

5. Спиртовое брожение (расщепление) моносахаридов C6H12O6 под влиянием ферментов:

зимаза

C6H12O6 — C2H6OH + 2CO2

**Физические и химические свойства**

Физические свойства. Физические свойства некоторых одноатомных спиртов приведены в таблице.

Таблица 1. Физические свойства некоторых одноатомиых спиртов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название спиртов | Формула | tкип,°C | tпл,°C | d204 |
| Метиловый (метанол) | СН3ОН | 64,7 | -97,8 | 0,7930 |
| Этиловый (этанол) | C2H5OH | 78,3 | -117,3 | 0,7900 |
| Пропиловый (пропанол-1) | н-С3Н7ОН | 97,2 | -127 | 0,8040 |
| Изопропиловый (пропанол-2) | СH3СН(ОН)СН3 | 82,2 | -88 | 0,7850 |
| Бутиловый (бутанол-1) | н-C4H9OH | 117,7 | -79,9 | 0,8090 |
| втop-Бутиловый (бутанол-2) | СH3СН2СН(ОН)СН3 | 100 | -89 | 0,8080 |
| Изобутиловый  (2-метилпропанол-1) | СН3СН(СН3)СН2OН | 108,4 | -108 | 0,8010 |
| трет-Бутиловый  (2-метилпропанол-2) | (СН3)3СОН | 83 | +25 | 0,7880 |
| Амиловый (пентанол-1) | C5H11OH | 138 | -78,2 | 0,8140 |
| Гексиловый (гексанол-1) | C6H13OH | 157,2 | -51,6 | 0,8190 |
| Гептиловый (гептанол-1) | C7H15OH | 176,3 | -34,1 | 0,8220 |
| Октиловый (октанол-1) | C8H17OH | 195,0 | -16,3 | 0,8240 |
| Нониловый (нонанол-1) | C9H19OH | 213,5 | -5,0 | 0,8270 |
| Дециловый (деканол-1) | C10H21OH | 231,0 | +6,0 | 0,8290 |

Предельные одноатомные спирты от C1 до C12 — жидкости. Высшие спирты — мазеобразные вещества, от C21 и выше — твердые вещества.

Все спирты легче воды (плотность ниже единицы). Температура кипения спиртов нормального строения повышается с увеличением молекулярной массы. Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты с изостроением. В воде хорошо растворяются метиловый, этиловый и пропиловый спирты. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов снижается. Низшие спирты легче воспламеняются и горят бесцветным пламенем. Спирты с большой молекулярной массой коптят при горении.

Температура кипения спиртов выше, чем галогеналкилов и углеводородов с тем же числом углеродных атомов. Это объясняется тем, что молекулы спирта, как и воды, являются ассоциированными жидкостями за счет водородных связей, возникающих между молекулами:

**. . .** **:** H—O **: . . .** H—O **: . . .** H—O **: . . .**

| | |

R R R

Водородная связь оказывает большое влияние на физические свойства спиртов.

Химические свойства. Основные химические свойства спиртов определяются реакционноспособной гидроксильной группой. Химические реакции могут идти или только по водороду гидроксильной группы, или протекать с участием всей группы.

Реакции гидроксильного водорода.

1. Взаимодействие спиртов со щелочными металлами (образование алкоголятов). Спирты, как известно, обладают чрезвычайно слабыми кислотными. Однако атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен обмениваться в реакциях замещения на активные металлы:

2C2H6OH + 2Na  2C2H6ONa + H2

этилат

натрия

Образующиеся продукты называют алкоголятами (от названия спиртов — алкоголи). Алкоголяты метилового спирта называются метилатами, а этилового — этилатами и т.д. Алкоголяты — твердые, неустойчивые вещества, легко подвергающиеся гидролизу:

C2H6ONa + H2O  C2H6OH + NaOH

Алкоголяты щелочных металлов обладают более сильными основными свойствами, чем гидроксиды щелочных металлов.

2. Образование простых эфиров.

Взаимодействием алкоголятов с галогеналкилами можно получить простые эфиры:

C2H6—ONa + I—C2H6  C2H6—O—C2H6 + NaI

диэтиловый

эфир

3. Образование сложных эфиров (реакция этерификации).

При реакции спиртов с кислотами (органическими или неорганическими) получаются соединения, которые называют сложными эфирами. Такая реакция получила название реакции этерификации (от лат. aether — эфир).

Если во взаимодействие со спиртом вводят органические (карбоновые) кислоты, то в качестве катализатора используют сильные минеральные кислоты:

O O

// H+ //

H3C—С—OH + HO—C2H5  H3C—C—O—C2H5 + H2O

уксусная этиловый эфир

кислота уксусной кислоты

(этилацетат)

Реакции гидроксила.

1. Замещение гидроксильной группы на галоген (образование галогенопроизводного):

C2H6OH + HCl  C2H6Cl + H2O

Такая реакция обратима, но можно равновесие сдвинуть вправо, если ее проводить в присутствии водоотнимающих средств (например, H2SO4(конц.), ZnCl2 и др.).

Замещение гидроксильной группы на галоген происходит также при взаимодействии спирта с PCl5.

2. Дегидратация спиртов (отщепление воды).

Реакция дегидратации может быть внутримолекулярной и межмолекулярной.

При внутримолекулярной дегидратации образуются алкеновые углеводороды:

H+

CH2—CH2  H2C==CH2 + H2O

| | t этилен

H OH

Легче дегидратируются третичные, затем вторичные и, наконец, первичные спирты.

Межмолекулярная дегидратация приводит к образованию простых эфиров:

H+

C2H5—OH + HO—C2H5  C2H5—O—C2H5 + H2O

t диэтиловый

эфир

В этих реакциях в качестве водоотнимающих средств используют Н2SO4 (конц.).

Окисление спиртов.

Предельные спирты, в отличие от алканов, легко окисляются. Главный "виновник" этого — гидроксильная группа. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а при окислении вторичных — кетоны:



В качестве окислителей используют К2Сr2О7 + H2SO4 или KMnO4 + H2SO4.

Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей. Реакции окисления спиртов являются обратными реакциями восстановления альдегидов и кетонов.

**Отдельные представители**

**Метиловый**, или древесный спирт (метанол-яд), СН3ОН — прозрачная жидкость со специфическим запахом, напоминающим этиловый спирт. В промышленности его получают из синтез-газа. Раньше получали сухой перегонкой древесины (отсюда его старое название — древесный спирт). Метиловый спирт широко используется в промышленности для синтеза формальдегида, полимерных материалов. Применяют его в качестве растворителей для лаков, политур, красителей.

Из метилового спирта получают различные органические продукты, в том числе — высокооктановое топливо. Спирт используют в органическом синтезе как метилирующий агент (средство для введения в органические соединения группы СН3).

Метиловый спирт — сильный яд. Несколько его граммов, попав в организм, приводят к слепоте, а большие количества — к смерти. Поэтому метиловый спирт для технических нужд идет под обязательным названием "Метанол — яд" и хранится в специальных опечатанных хранилищах (сейфах).

**Этиловый** спирт (этанол) С2Н5ОН — бесцветней жидкость, легко испаряющаяся. Спирт, содержащий 4—5 % воды, называют ректификатом, а содержащий только доли процента воды — абсолютным спиртом. Такой спирт получают химической обработкой в присутствии водоотнимающих средств (например, свежепрокаленного СаО).

Этиловый спирт — многотоннажный продукт химической промышленности. Получают его различными способами. Один из них — спиртовое брожение веществ, содержащих сахаристые вещества, в присутствии ферментов (например, зимазы — фермента дрожжей): зимаза

C6H12O6 —зимаза C2H6OH + 2CO2

Такой спирт называют пищевым или винным спиртом.

Этиловый спирт можно получать из целлюлозы, которую предварительно гидролизуют. Образующуюся при этом глюкозу подвергают в дальнейшем спиртовому брожению. Полученный спирт называют гидролизным.

Как известно, для получения этилового спирта существуют и синтетические способы, такие, как сернокислотная или прямая гидратация этилена:

H2C==CH2 + H2 —кат. H3C—CH2OH

Себестоимость спирта, полученного таким способом, намного дешевле, чем приготовленного из пищевых продуктов.

Этиловый спирт широко используют в различных областях промышленности и прежде всего в химической. Из него получают синтетический каучук, уксусную кислоту, красители, эссенции, фотопленку, порох, пластмассы. Спирт является хорошим растворителем и антисептиком. Поэтому он находит применение в медицине, парфюмерии. В больших количествах этиловый спирт идет для получения спиртоводочных изделий.

Этиловый спирт — сильный наркотик. Попадая в организм, он быстро всасывается в кровь и приводит организм в возбужденное состояние, при котором человеку трудно контролировать свое поведение. Употребление спирта часто является основной причиной тяжелых дорожно-транспортных аварий, несчастных случаев на производстве и бытовых преступлений. Спирт вызывает тяжелые заболевания нервной и сердечно-сосудистой систем, а также желудочно-кишечного тракта. Спирт опасен в любой концентрации (водка, настойки, вино, пиво и т.д.).

Этиловый спирт, применяемый для технических целей, специально загрязняют дурно пахнущими веществами. Такой спирт называют денатуратом (для этого спирт подкрашивают, чтобы отличить его от

чистого спирта).

**н-Пропиловый** спирт (проданол-1) Н3С—СН4—СН4ОН - бесцветная жидкость. Используют для получения некоторых органических веществ.

**Изопропиловый** спирт (пропанол-2)

Н3С—СНОН—СН3 — жидкость со специфическим запахом. Получается гидратацией пропилена. Применяют для производства ацетона, в качестве растворителя, в парфюмерии.