

## СПИРТЫ

Спиртами называются производные углеводородов, содержащие одну или несколько групп  $\text{-OH}$ , называемых гидроксильными группами или гидроксилами.

Общая формула одноатомных спиртов (алканолов)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  или  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле спирта, спирты подразделяются на одно-, двух- и трёхатомные.

Двухатомные спирты часто называют гликолями по названию простейшего представителя этой группы – этиленгликоля (или просто гликоля).

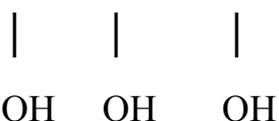
Спирты, содержащие большее число гидроксильных групп в молекуле, обычно объединяют общим названием многоатомные спирты.

Например:

$\text{CH}_3 - \text{OH}$  одноатомный спирт – метанол (метиловый спирт)

$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  двухатомный спирт – этандиол-1,2 (или этиленгликоль)

$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$  многоатомный спирт – пропантриол-1,2,3 (или глицерин)



В зависимости от характера углеводородного радикала спирты делятся на алифатические, алициклические и ароматические:

алифатические

алициклические

ароматические

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

$\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{OH}$

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Метанол

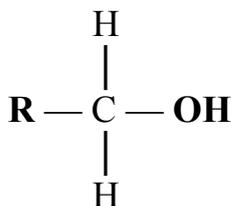
циклогексанол

бензиловый спирт

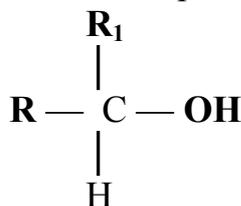
Спирты могут быть насыщенными и ненасыщенными. Например: метанол  $\text{CH}_3 - \text{OH}$  (насыщенный спирт), а пропен-2-ол  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$  (ненасыщенный).

Спирты, содержащие две группы – ***OH*** у одного атома углерода (гемм-диолы), как правило неустойчивые соединения.

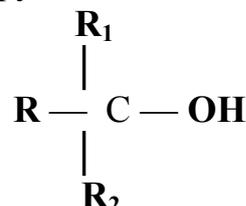
Алифатические спирты могут быть трёх типов, что зависит от того, с каким атомом углерода связана гидроксильная группа:



первичный  
спирт



вторичный  
спирт



третичный  
спирт

Первичные спирты – это такие спирты, у которых группа  $-\text{OH}$  соединена с первичным атомом углерода; вторичные – с вторичным; третичные – с третичным.

## НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ СПИРТОВ

Названия спиртов по радикально-функциональной номенклатуре производят от названий радикалов добавлением суффикса  $-\text{ов}$ , окончания  $-\text{ый}$  и слова «спирт».

Например:

$\text{CH}_3-\text{OH}$  метиловый спирт,

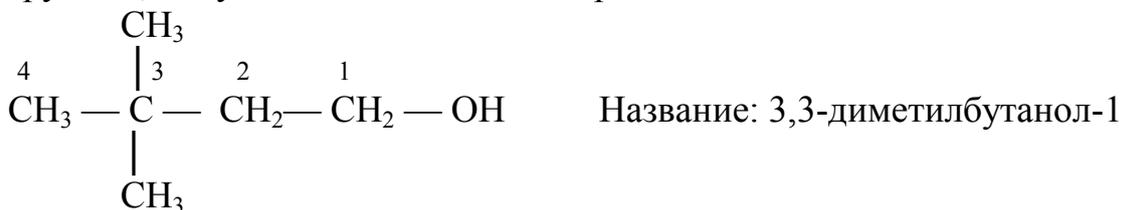
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$  этиловый спирт,

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  пропиловый спирт и т.д.

По заместительной номенклатуре названия спиртов производят от названия соответствующего алкана с добавлением суффикса  $-\text{ол}$ ; например:

$\text{CH}_3-\text{OH}$  метанол;  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$  этанол;  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  пропанол и т.д.

Для того чтобы назвать спирт, определяют главную цепь, которая должна включать функциональную группу. Нумерацию атомов в углеродном скелете начинают с того конца, к которому ближе функциональная группа. Нумерацию проводят так, чтобы атом углерода, соединённый с  $\text{OH}$  – группой, получил наименьший номер:

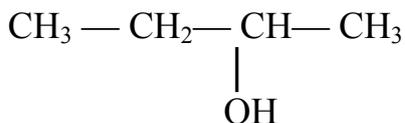


Структурная изомерия спиртов определяется изомерией углеродного скелета и изомерией положения гидроксильной группы. Следует отметить, что число структурных изомеров в гомологическом ряду спиртов быстро возрастает. Например, на основе бутана существует 4 изомера, пентана – 8 изомеров, а декана – уже 567.

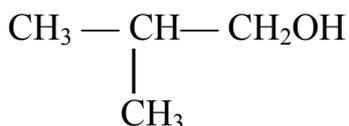
Приведём примеры изомерии спиртов:



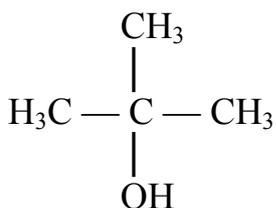
бутиловый спирт, или бутанол-1



*втор*-бутиловый спирт или бутанол-2



изобутиловый спирт, или 2-метилпропанол-1



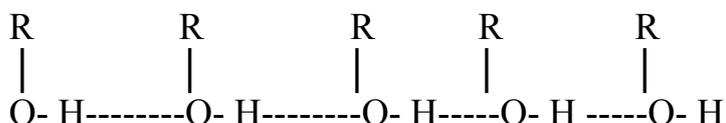
*трет*-бутиловый спирт, или 2-метилпропанол-2

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Физические свойства спиртов существенно зависят от строения углеродного радикала и положения гидроксильной группы в молекуле спирта.

Низшие спирты (до  $\text{C}_{10}$ ) – жидкости с характерным запахом, выше  $\text{C}_{10}$  – твёрдые вещества почти без запаха.

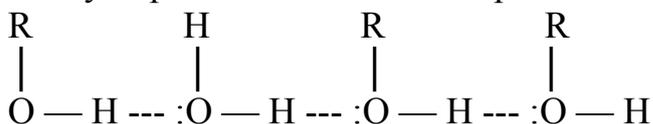
Температуры кипения спиртов достаточно высоки, они выше, чем у галогеналканов, имеющих большую молекулярную массу. Это явление объясняется тем, что молекулы спиртов связаны между собой водородными связями. Таким образом, в спиртах наблюдается ассоциация молекул (объединение одинаковых молекул). Приведём схему ассоциации молекул:



Ассоциация осуществляется в основном за счёт электростатического взаимодействия между атомами водорода одной молекулы спирта и атомами кислорода другой молекулы. Такое взаимодействие называют водородной связью (изображается пунктиром). Водородные связи - связи слабые, их энергии на порядок меньше энергии химических связей. Энергия водородной связи составляет 20 – 40 кДж/моль, что на порядок ниже энергии ковалентных связей ( $E_{\text{св. н - о}} = 456$  кДж/моль). Вот почему спирты имеют более высокие температуры кипения, чем у галогенопроизводных алканов с тем же числом атомов углерода. Ассоциация молекул спиртов требует дополнительных затрат энергии для разрушения водородных связей и перевода молекул спиртов в газообразное состояние. Так, например,

температура кипения метилового спирта (CH<sub>3</sub>OH) равна 64,7<sup>0</sup>С, а у хлорметана (CH<sub>3</sub>Cl) температура кипения равна – 23,7<sup>0</sup>С. Отметим, что молекулярная масса метилового спирта равна 32, а у хлорметана 50,5.

Образование водородных связей между молекулами спирта и воды обеспечивает хорошую растворимость низших спиртов в воде. Приведём схему образования таких водородных связей:



Хорошо растворимы в воде метиловый, этиловый и пропиловый спирты. С повышением молекулярной массы растворимость спиртов уменьшается, так как с удлинением углеродной цепи ослабевает влияние водородных связей. Высшие спирты плохо растворимы в воде.

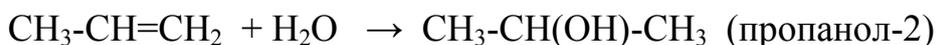
Спирты способны образовывать с водой азеотропные смеси, эти смеси разделить очень трудно. Например, этанол образует с водой азеотропную смесь, состоящую из 95,6% этанола и 4,4% воды. Отогнать из такой смеси чистый (100%-ный) спирт невозможно. Поэтому абсолютный спирт (т.е. не содержащий воду) можно получить только специальными методами перегонки над какими-нибудь осушителями, которые поглощают воду (CaO, CuSO<sub>4</sub> и другими).

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

### 1. Гидратация алкенов:



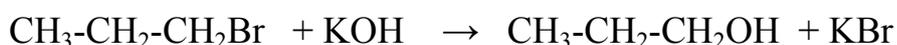
Гидратация алкенов проходит по правилу Марковникова, т.е. водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода:



Из первичных спиртов по данной реакции можно получить только этиловый спирт.

### 2. Гидролиз галогеналканов

Гидролиз галогеналканов проводят действием на них водным раствором щёлочи:



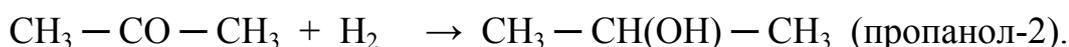
Легче гидролизуются третичные галогеналканы, труднее первичные галогеналканы. Этим способом можно получать первичные, вторичные и третичные спирты.

### 3. Восстановление оксосоединений

Оксосоединения в своих молекулах содержат оксогруппу:  $=C=O$ . При восстановлении альдегидов получают первичные спирты:



При восстановлении кетонов — вторичные спирты:

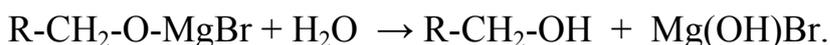


### 4. Действие реактива Гриньяра на карбонильные соединения

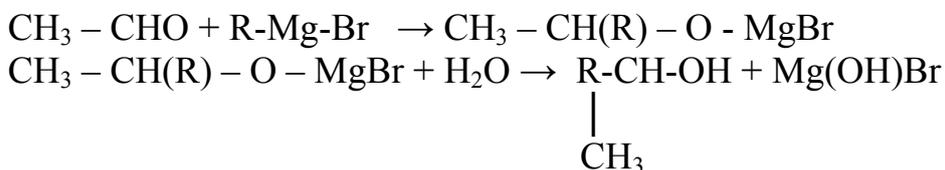
Реактив Гриньяра:  $R - Mg - X$ , где  $R$  — радикал (алкильный или арильный),  $X$  — галоген.

Возможны следующие случаи:

А) Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить любой первичный спирт (кроме метанола):



Б) при использовании любых других алифатических альдегидов можно получать вторичные спирты:



### 5. Спирты можно получать из синтез-Газа:



Оксид углерода (II) и водород в зависимости от применяемого катализатора, температуры и соотношения  $CO$  и  $H_2$  могут давать различные спирты.

### 6. Ферментативные реакции

Некоторые простейшие спирты образуются в результате ферментативного расщепления углеводов в процессе брожения.

Так в больших количествах получают этиловый спирт:



## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Химические свойства спиртов обусловлены, главным образом, функциональной группой<sup>2</sup> (гидроксильной) и связаны с особенностями распределения электронной плотности в молекуле спирта и с поляризацией отдельных связей в молекуле. Следствием высокой электроотрицательности атома кислорода в молекуле спирта является полярность связей  $O - H$  и  $C - O$ . На атомах углерода и водорода, которые связаны с атомом кислорода возникают частичные положительные заряды ( $\delta +$ ).

Достаточно высокая полярность связи  $O - H$  делает возможным гетеролитический разрыв этой связи, атом водорода становится подвижным и способным отщепляться от атома кислорода в виде протона ( $H^+$ ). Отсюда следует, что спирты могут проявлять кислотные свойства. В органической химии такие соединения называют **ОН-кислотами**.

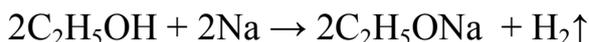
Следует отметить, что атом кислорода в группе  $O - H$  имеет неподелённую электронную пару  $:O - H$ . Это делает возможным проявление спиртами основных свойств – возможно присоединение протона атомом кислорода.

Связь  $C - O$  вследствие её полярности способна к гетеролитическому разрыву. Это означает, что для спиртов возможна реакция замещения всей гидроксильной группы.

Рассмотрим химические свойства спиртов, учитывая электронное строение их молекул.

### I. Реакции, идущие с участием атома водорода гидроксильной группы

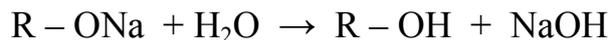
**I.1** Замещение атома водорода гидроксильной группы на активный металл (Na), реакция идёт значительно медленнее, чем у натрия с водой.



В этой реакции спирты проявляют слабые кислотные свойства.

Образующиеся вещества называют алкоголями. Алкоголи, образуемые метанолом, называют метилатами, этанолом – этилатами и т.д.

Алкоголи металлов твёрдые вещества, легко растворимые в спирте. Алкоголи легко гидролизуются водой:

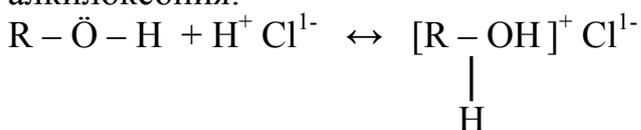


Эта реакция указывает на то, что спирты более слабые кислоты, чем вода и что спирты практически не реагируют со щелочами.

Кислотность спиртов можно повысить. Для этого в спиртовый радикал вводят электроотрицательную группу (например, галоген). В этом случае связь **O—H** становится более поляризованной и атом водорода легче замещается на металл. Например, спирт *2-фторэтанол*  $F \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow O \leftarrow H$  более «кислый», чем этанол, т.к. электронная плотность смещена к атому фтора.

**Примечание.**

Спирты могут проявлять и очень слабые основные свойства в присутствии сильных минеральных кислот. Спирты присоединяют протон благодаря неподелённой электронной паре на атоме кислорода и превращаются в соли алкилоксония:



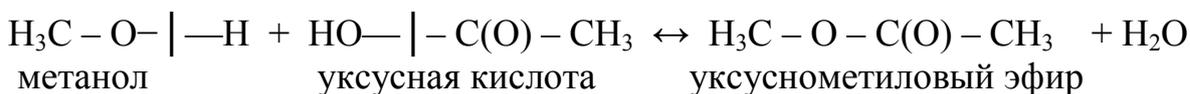
Алкилоксониевые ионы неустойчивы

Реакция обратима.

Таким образом спирты являются амфотерными соединениями.

**I.2.** Реакция замещения атома водорода в гидроксильной группе (идёт с разрывом связи **O—H**) ацильной группой – образование сложных эфиров.

При взаимодействии спиртов с органическими кислотами (лучше в присутствии следов сильных кислот) получают сложные эфиры. Поэтому такие реакции называют реакциями этерификации:



Методом меченых атомов показано, что при этом молекула выделяющейся воды образована из гидроксила кислоты и атома водорода гидроксильной группы спирта. (На схеме показаны места разрыва связей).

Сложные эфиры образуются и при взаимодействии спиртов с минеральными кислотами:



Этанол

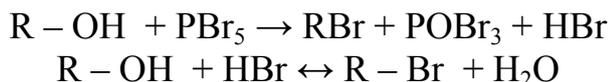
азотная кислота

Этиловый эфир азотной кислоты

## II. Реакции, протекающие с участием всей гидроксильной группы (проходят с разрывом связи R—|—OH)

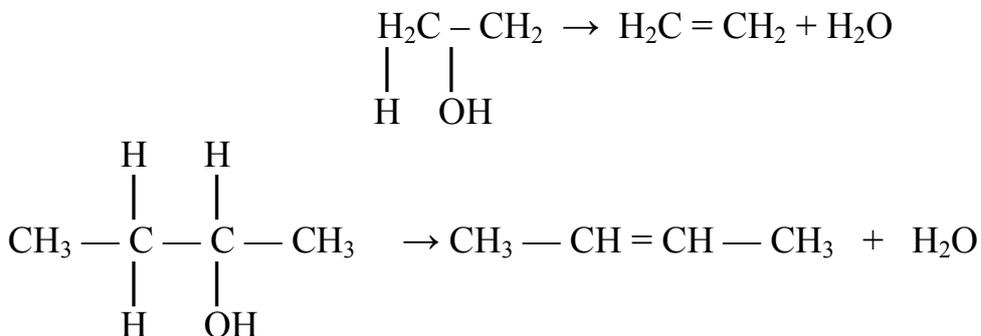
Гидроксильная группа спирта в некоторых реакциях обладает подвижностью и может замещаться или отщепляться.

### II.1. Замещение гидроксила на галоген:



Реакции с галогеноводородами ведут в присутствии водоотнимающих средств, например концентрированной серной кислоты, чтобы сместить равновесие вправо.

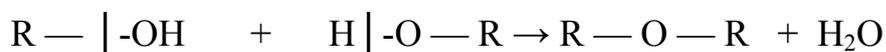
**II.2. Внутримолекулярная дегидратация.** При нагревании спирта с большим количеством серной кислоты (или  $ZnCl_2$ ) до температуры свыше  $180^\circ C$ , а также при пропускании паров спирта при  $300 - 350^\circ C$  через трубку с  $Al_2O_3$  происходит реакция дегидратации и образуются алкены:



Эта реакция идёт в соответствии с правилом А.М. Зайцева, который на основе многих экспериментов сформулировал следующее правило:

при отщеплении галогеноводорода от галогенопроизводных алканов, а также воды от спирта водород отрывается преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.

При более умеренном нагревании с серной кислотой спиртов происходит **межмолекулярная дегидратация** спиртов, то есть отщепление молекулы воды от двух молекул спирта с образованием простого эфира:

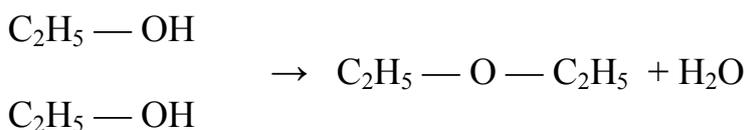


Молекулы простых эфиров состоят из двух одинаковых или разных углеводородных радикалов, соединённых через атом кислорода. Если в реакцию вступают разные спирты, то образуется смесь простых эфиров. Так, например, если реагируют метиловый и этиловый спирты, то продуктами реакции будут:



Простые эфиры отличаются от спиртов малой химической активностью, на них не действуют щелочи, кислоты, металлический натрий.

Приведём реакции образования диэтилового эфира:

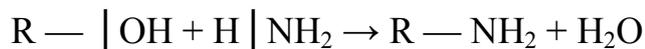


Реакция проходит при температуре  $180^\circ\text{C}$  в кислой среде или при пропускании паров спирта через порошкообразный безводный  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . При  $200^\circ\text{C}$  происходит образование алкенов и простых эфиров.

Диэтиловый эфир – бесцветная, очень летучая, легко воспламеняющаяся жидкость с приятным запахом, кипит при температуре  $34,5^\circ\text{C}$ , плотность  $0,713 \text{ г/см}^3$ . Диэтиловый эфир обладает наркотическим действием. Пары эфира образуют с воздухом взрывчатую смесь. Применяют диэтиловый эфир в качестве растворителя жиров, природных и синтетических смол, нитратов целлюлозы.

**II.3.** Замена в молекуле спирта OH-группы на аминогруппу - образование первичных аминов.

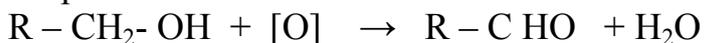
В жестких условиях ( $300^\circ\text{C}$ , катализатор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) гидроксильная группа спирта может быть замещена на аминогруппу с образованием первичных аминов:



### III. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

Спирты окисляются намного легче, чем алканы. Действие окислителя направляется прежде всего на уже окисленный атом углерода. Продуктами окисления спиртов являются альдегиды или кетоны. Альдегиды могут претерпевать дальнейшее окисление и превращаться в карбоновые кислоты.

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а при окислении вторичных – кетоны:



Образующийся альдегид легко окисляется далее в карбоновую кислоту:



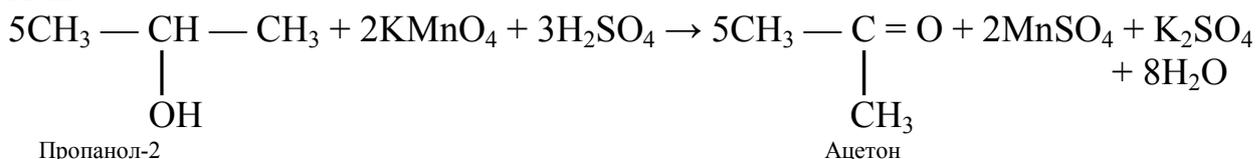
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



Наиболее часто в качестве окислителей используют дихромат натрия и перманганат калия:

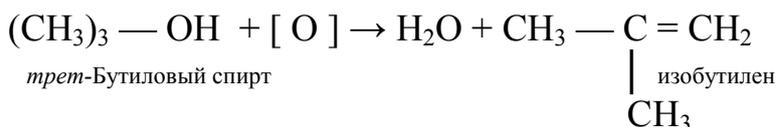


Или

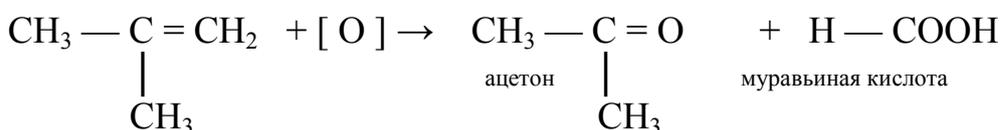


Отметим, что при использовании в качестве окислителя дихромата натрия происходит изменение окраски окислителя: исчезает оранжевая окраска гидратированного иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и появляется синезелёная окраска иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Это изменение окраски позволяет обнаруживать даже следовые количества спиртов. Поэтому в некоторых странах и в России трубка с дихроматом натрия используется для контроля за состоянием опьянения водителей автотранспорта.

Третичные спирты окисляются с трудом, и реакция, проходящая в жестких условиях, сопровождается деструкцией (разрушением) молекулы спирта и образованием различных продуктов. Приведём пример окисления третичного спирта в кислой среде:



Далее происходит окисление изобутилена с образованием ацетона (кетон) и карбоновой (муравьиной) кислоты:



#### IV. Горение спиртов

Спирты горят с выделением теплоты. Например:



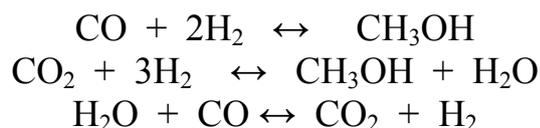
Метанол и этанол легко воспламеняются и горят голубоватым, слабо светящимся пламенем. Спирты с большей молекулярной массой горят светящимся пламенем.

## ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Метанол (метиловый спирт)  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Это лёгкая ( $\rho = 0,791$  г/мл) подвижная жидкость с запахом, напоминающим этанол. Впервые был получен «сухой перегонкой» древесины (нагревание без доступа воздуха), откуда и его название – древесный спирт.

В настоящее время метанол получают из водорода и CO или  $\text{CO}_2$ :



Процесс осуществляется под давлением 5- - 150 атмосфер и температуре  $200 - 300$  °С в присутствии катализаторов (оксиды цинка, хрома, алюминия).

Используют метанол главным образом для производства формальдегида и других химических продуктов.

Метанол сильный яд с кумулятивным действием. При приёме внутрь даже в небольших количествах (5 – 10 г) наступает слепота, большие дозы (30 г) – смертельны.

**Этанол (этиловый спирт)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .**

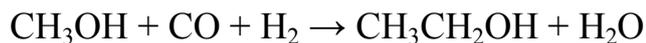
Это подвижная жидкость со жгучим вкусом и характерным сладковатым запахом ( $\rho = 0,789$  г/мл). Смешивается с водой в любых соотношениях.

Древнейший метод получения – сбраживание растворов сахаров. Полученный перегонкой продуктов брожения спирт-ректификат содержит около 95,5% этанола и 4,5% воды,  $T_{\text{кип}} = 78,15$  °С. Безводный этанол получают, связывая воду CaO, Na и т.д.

В промышленности этанол получают каталитической гидратацией этилена:



Получают этанол также из метанола и CO:



Этанол дешёвый растворитель, используется в медицине, в химических синтезах.

Русский химик-органик Сергей Васильевич Лебедев разработал новый метод получения синтетического каучука. Лебедев успешно разрешил задачу о полимеризации дивинила в каучук и о получении исходного сырья дивинила из этилового спирта, путём его каталитического разложения. Этот способ получения каучука называют методом Лебедева. Создание мощной

промышленности синтетического каучука в России в значительной степени связано с именем С.В. Лебедева.

Приведём реакцию получения бутадиена-1,3 из этилового спирта по методу Лебедева:



(В ходе реакции одновременно идёт дегидратация и дегидрирование молекул спирта).

Окислением этанола получают пищевую уксусную кислоту. Этанол применяют для изготовления разнообразных лекарственных препаратов. В медицине этанол используют как дезинфицирующее средство. В парфюмерии этанол необходим для изготовления духов, одеколонов, туалетной воды. Значительное количество этанола используется в промышленности по изготовлению спиртных напитков.

Необходимо особо отметить, что попадая в организм, этиловый спирт всасывается в кровь и приводит организм в возбуждённое состояние. Находясь в таком состоянии человеку трудно контролировать свои поступки и действия. Со временем реакция нервных клеток на алкоголь изменяется. Начинается приспособление к хронической алкогольной интоксикации. Это заканчивается трудно излечимой болезнью – **алкоголизмом**.

Кроме этого, этиловый спирт вызывает тяжелые заболевания нервной и сердечно-сосудистой системы, желудочно-кишечного тракта. Возможны смертельные отравления алкогольными напитками.

Спирт, применяемый для технических целей, специально загрязняют дурнопахнущими веществами. Такой спирт называют *денатуратом*. Его подкрашивают, чтобы отличить от чистого этанола.