

Спирты

Названия спиртов. Средневековые алхимики в поисках философского камня исследовали множество минеральных и растительных субстанций. Они не обошли своим вниманием и виноградное вино. При нагревании из вина улетали пары с характерным “винным” запахом. Охлаждая винные пары, алхимики получали бесцветную прозрачную жидкость, которую назвали “дух вина”, а по-латыни — “спиритус вини”. Отсюда пошло русское название — винный спирт.

Винный спирт часто называют алкоголем. Это название тоже пришло от алхимиков, но не от европейских, а от восточных. Алкоголь — арабское слово, обозначающее винный спирт. Термин *alkohol* — спирт — используют в английском языке.

Спирты — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на функциональную группу –ОН. Эту группу называют гидроксил, поэтому можно встретить общее название спиртов — гидроксильные соединения. Формула винного спирта $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$, его рассматривают как производное этана и называют этиловый спирт, а первый член ряда спиртов CH_3OH — метиловый спирт.

Такие названия очень распространены, но неудобны для обозначения спиртов с разветвленным углеродным скелетом или несколькими гидроксильными группами в молекуле. Поэтому, согласно правилам номенклатуры ИЮПАК, название спирта образуют, добавляя к названию соответствующего углеводорода суффикс *-ол*, обозначающий гидроксильную группу:

Название спирта = название углеводорода + *-ол*

$\text{CH}_3\text{-OH}$ — метанол

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

Если в состав спирта входит три атома углерода, то гидроксильная группа может занимать два разных положения — у первого или у второго углеродного атома. В подобных случаях после суффикса *-ол* необходимо указывать номер атома углерода, при котором расположена группа –ОН:

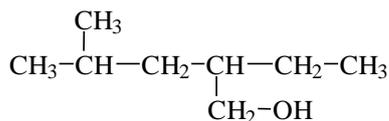
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ — пропанол-1

$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-OH}$ — пропанол-2

Спирты, содержащие только одну гидроксильную группу, принято называть одноатомными, а несколько — многоатомными. Количество гидроксильных групп в молекуле отражают частицы ди-, три-, тетра- и т. д., поставленные в названии перед суффиксом *-ол*. К примеру, название глицерина $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ по номенклатуре ИЮПАК — пропантриол-1,2,3.

При составлении названия по номенклатуре ИЮПАК главную цепь выбирают так, чтобы она обязательно включала углерод, при котором расположена функциональная группа (в случае спиртов — гидроксил). Главная цепь нумеруется таким образом, чтобы эта группа получила наименьший номер.

Пример: Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещество



Самая длинная цепь в молекуле состоит из 6 атомов углерода, однако, она не включает в себя гидроксил. Поэтому главная цепь будет состоять из 5 атомов углерода. Нумерацию ведем так, чтобы гидроксил получил наименьший номер. Название соединения — 4-метил-2-этилпентанол-1.

Физические свойства спиртов. Низшие спирты обладают характерным запахом. Всем, наверное, знаком запах этилового спирта. Но мало кто знает, что “запах кошек” обязан своим происхождением изопропиловому спирту (пропанолу-2).

По физическим свойствам спирты сильно отличаются от углеводородов. Хотя температуры плавления и кипения спиртов, так же, как и углеводородов, увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле, их значения у спиртов намного больше, чем у алканов с близкими значениями молярной массы. Например, самый легкий представитель класса спиртов — метанол ($M = 32$ г/моль) — кипит при $+65^\circ\text{C}$, а этан ($M = 30$ г/моль) — при -89°C . Различие больше, чем на 150° ! Эта зависимость сохраняется и для следующих членов ряда, хотя с увеличением числа атомов углерода в молекулах разница в значениях температур кипения постепенно уменьшается.

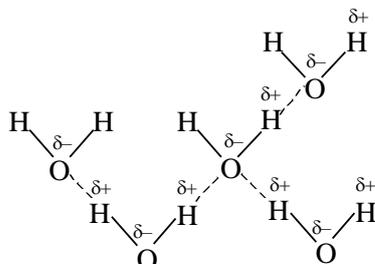
Как вы помните, углеводороды крайне плохо растворимы в воде. Метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде постепенно уменьшается.

Причина столь необычных свойств спиртов кроется в особенностях строения их молекул. Молекулу спирта можно представить, как молекулу воды, у которой атом водорода заменен на углеводородный радикал. Действительно, у воды и у спиртов в строении много общего. В молекуле спирта так же, как и в молекуле

воды, есть неподеленные электронные пары на атоме кислорода, у обеих молекул похожа геометрия — связи атома кислорода расположены уголком. Обе молекулы полярны. Атом кислорода более электроотрицателен, чем атомы водорода и углерода, поэтому и в спирте, и в воде атом кислорода заряжен и имеет частичный отрицательный, а атомы водорода и углерода — частичный положительный заряды:

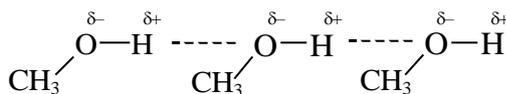


Поэтому неудивительно, что по многим своим свойствам спирты напоминают воду. Температура кипения воды тоже аномально высока. Казалось бы, сероводород, который значительно тяжелее воды, должен кипеть при более высокой температуре, чем вода, а все как раз наоборот. H_2S при комнатной температуре газ, а H_2O — жидкость. Дело в том, что связь $\text{O}-\text{H}$ настолько полярна, что положительно заряженный атом водорода молекулы может притягиваться к отрицательно заряженному атому кислорода соседней молекулы. Между этими молекулами образуется водородная связь:

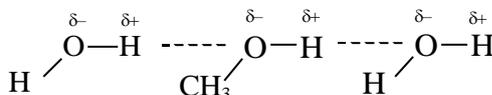


Водородная связь слаба (прочность примерно в 10 раз меньше прочности ковалентной связи). Однако при испарении жидкости необходимо потратить дополнительную энергию на разрыв большого количества водородных связей между молекулами. Поэтому вода кипит при более высокой температуре, чем если бы водородных связей не было.

Образование водородных связей происходит и у спиртов — в этом причина того, что их температура кипения аномально высока.



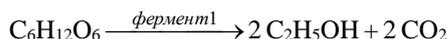
Если смешать спирт с водой, между молекулами этих веществ также возникают водородные связи:



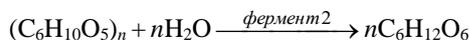
Поэтому метиловый и этиловый спирты так хорошо растворимы в воде. Однако, в состав спиртов входит не только OH -группа, но и углеводородный радикал, поэтому они хорошо растворимы не только в воде, но и во многих органических растворителях, например, в бензоле. Этим подтверждается принцип, известный еще алхимикам — “подобное растворяется в подобном”. Хотя алхимики ничего не знали про строение спиртов...

Получение спиртов. Немногом позже того, как европейские алхимики нашли способ выделять спирт из виноградного вина, научились получать спирт и на Руси. Но, поскольку вино привозили из других стран и оно было очень дорого, пришлось искать другие источники спирта. Оказалось, что его можно выделять из специально обработанной — сброженной — пшеницы. А известный герой Ильфа и Петрова Остап Бендер говорил, что спирт можно добыть из чего угодно, хоть из табуретки. Какие же процессы лежат в основе получения этилового спирта из виноградного сока, пшеницы и другого растительного сырья?

Винный спирт образуется при спиртовом брожении виноградного сахара — глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Этот процесс протекает только в присутствии природных катализаторов-ферментов, которые вырабатывают некоторые микроорганизмы, например, дрожжи. Если вы видели забродивший сироп или недостаточно проваренное варенье, то, возможно, обратили внимание на выделение пузырьков газа. Это — углекислый газ, а при спиртовом брожении глюкозы, в конечном счете, протекает такая реакция:



Глюкоза содержится в виноградном и многих других фруктовых соках. В пшенице и картофеле глюкозы нет, но зато есть крахмал. Крахмал — это природный полимер, состоящий из глюкозных остатков $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. При воздействии некоторых ферментов крахмал реагирует с водой — гидролизуется, образуя глюкозу. Именно это происходит у нас в организме с крахмалом, содержащимся в пище:



Мы обычно помогаем организму переварить крахмалсодержащие продукты. Если их нагреть — сварить, пожарить или испечь, крахмал частично гидролизуется. Гидролиз крахмала также может происходить при воздействии кислот и щелочей.

Для медицины и пищевой промышленности этиловый спирт получают, гидролизуя крахмал пшеницы или картофеля и затем сбраживая образовавшуюся глюкозу. Однако огромные количества этанола используют

для технических целей, и было бы слишком расточительно расходовать на это пищевые продукты. Поэтому широко применяют способы получения этанола из более дешевого сырья — опилок и этилена.

Древесина содержит природный полимер — целлюлозу. Целлюлоза изомерна крахмалу, она тоже состоит из остатков глюкозы. Молекулы крахмала и целлюлозы различаются молярной массой (целлюлоза намного тяжелее), а также пространственным расположением связей между элементарными звеньями. При гидролизе целлюлоза также образует глюкозу, которую можно сбраживать. Так что Бендер был прав, хотя мебель, конечно, никто не портит. Этанол в промышленности получают из отходов обработки древесины. Целлюлоза гидролизуется не так легко, как крахмал, поэтому процесс проводят при высоких температурах в присутствии сильных кислот (серной или фосфорной).

При сбраживании глюкозы концентрация этанола в растворе невелика. Кроме того, помимо этилового спирта образуются и другие органические продукты. Поэтому этанол обязательно очищают и концентрируют с помощью перегонки. Если перегонку проводят плохо, в неподходящем приборе, то дистиллят, кроме этанола и воды, может содержать примеси других веществ, прежде всего спиртов, содержащих от трех до пяти атомов углерода в молекуле. Эти спирты называют сивушными маслами, они неприятно пахнут и плохо растворимы в воде, поэтому перегнанная жидкость бывает мутной.

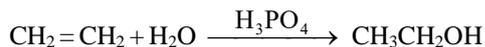
При гидролизе и последующем сбраживании целлюлозы может образоваться метанол. Свое старое название — древесный спирт — метанол получил, поскольку впервые был выделен при переработке древесины. Метиловый спирт — очень сильный яд, попадание внутрь организма всего 30 мл этого вещества может привести к смертельному исходу. Поэтому О. Бендер сильно рисковал, если бы действительно попытался получить спирт из табуретки, не зная всех тонкостей технологического промышленного процесса.

В промышленности метиловый спирт получают из синтез-газа — смеси оксида углерода (II) и водорода. В присутствии катализатора (обычно используют оксиды меди, цинка, хрома) протекает обратимая реакция:



Синтез-газ, как мы уже говорили, получают конверсией метана, т. е. взаимодействием метана с водой при высоких температурах. Таким образом, промышленный источник метанола — природный газ.

Большие количества этанола и других спиртов в промышленности получают из алкенов. Для реакции алкенов с водой необходим катализатор — кислота. В современной промышленности для этой цели используют ортофосфорную кислоту:



Алкены в настоящее время получают преимущественно из нефти или природного газа, то есть синтетический этанол и другие спирты производят из этих природных ископаемых.