

Глава 15

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

15.1. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Изомерия и номенклатура

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на группы атомов, которые определяют не только принадлежность вещества тому или иному классу соединений, но и его физические и химические свойства. Такие группы называют *функциональными*.

Одной из важнейших функциональных групп в органической химии является группа $-\text{OH}$, которую называют *гидроксильной* (или *гидроксилом*).

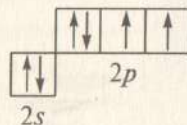
! Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу $-\text{OH}$, называют **спиртами**.

В зависимости от типа углеводородного радикала спирты подразделяют на предельные и непредельные.

В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле спирты делят на одноатомные (одна гидроксильная группа), двухатомные (две гидроксильные группы), трехатомные и другие многоатомные.

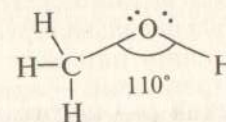
! **Предельными одноатомными спиртами (алканолами)** называют органические соединения, содержащие гидроксильную группу $-\text{OH}$, связанную с алкильным радикалом: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH}$.

Электронное и пространственное строение гидроксильной группы. Атом кислорода в невозбужденном состоянии имеет конфигурацию внешнего электронного уровня $2s^2 2p^4$; из шести электронов два являются неспаренными:



Считают, что атом кислорода в спиртах находится в состоянии sp^3 -гибридизации. За счет двух неспаренных электронов на sp^3 -ор-

биталях атом кислорода образует две ковалентные полярные связи с атомами водорода и углерода. На двух других орбиталях кислород содержит две пары электронов. Гидроксильная группа имеет угловую форму:



Атом кислорода за счет высокой электроотрицательности несет частичный отрицательный заряд. Атомы углерода и водорода обеднены электронной плотностью и имеют частичный положительный заряд. Таким образом, спирты представляют собой полярные соединения.

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Изомерия. Первым представителем гомологического ряда предельных одноатомных спиртов (табл. 15.1) является метиловый спирт

Таблица 15.1

Структурные формулы и названия некоторых предельных одноатомных спиртов

Структурная формула	Номенклатура	
	рациональная	международная
CH_3-OH	Метиловый спирт	Метанол
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этиловый спирт	Этанол
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Пропиловый спирт	Пропанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Изопропиловый спирт	Пропанол-2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Бутиловый спирт	Бутанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	втор-Бутиловый спирт	Бутанол-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутиловый спирт	2-Метилпропанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	трет-Бутиловый спирт	2-Метилпропанол-2

CH_3OH (метанол). За ним следует второй гомолог — этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этанол) (рис. 15.1).

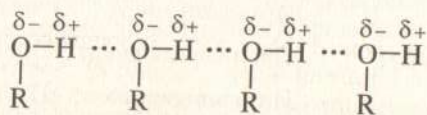
Начиная с третьего члена гомологического ряда, у спиртов появляется изомерия положения функциональной группы, а с четвертого — изомерия углеродного скелета.

Номенклатура. Если гидроксильная группа находится у первичного углеродного атома, спирт называют *первичным*, если у вторичного — *вторичным*, у третичного — *третичным*. Общая формула гомологического ряда алканолов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

В соответствии с правилами международной номенклатуры при названии спиртов выбирают самую длинную цепочку углеродных атомов и нумеруют с того конца, к которому ближе гидроксильная группа. Основой служит название соответствующего углеводорода с добавлением суффикса «-ол-». Цифра после названия указывает положение гидроксильной группы в цепи.

Наряду с международной номенклатурой в русском языке широко используют иные названия спиртов. Они происходят от названия углеводородного радикала, связанного с гидроксильной группой, с добавлением слова «спирт» (например, метиловый спирт, этиловый спирт, изопропиловый спирт). Для первых членов гомологического ряда иногда применяют тривиальные названия: метанол — древесный спирт, этанол — винный спирт.

Физические свойства. В гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов нет газообразных веществ. Это связано с тем, что молекулы спиртов в значительной степени ассоциированы, т. е. связаны друг с другом водородными связями:



Этим объясняются более высокие по сравнению с соответствующими алканами температуры кипения и плавления. Спирты до C_{12} — жидкости, высшие спирты — твердые вещества.

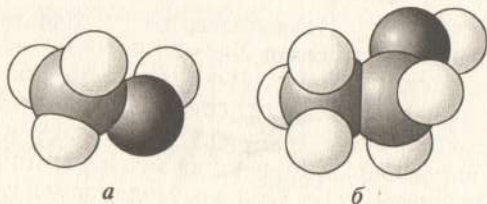
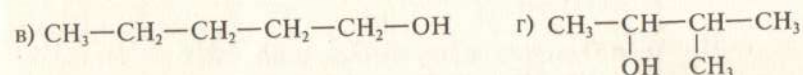
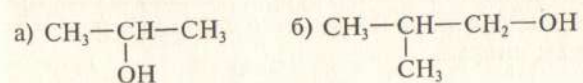


Рис. 15.1. Модели молекул метилового (а) и этилового (б) спирта

Жидкие спирты бесцветные; обладают характерным запахом. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов падает. Твердые спирты в воде практически не растворимы и лишены запаха. Метанол очень ядовит. Небольшие его количества вызывают слепоту и смерть.

?

1. Что такое функциональная группа? Какую группу атомов называют гидроксильной?
2. Какие органические вещества называют спиртами? Как их классифицируют? Какие спирты называют предельными одноатомными?
3. Охарактеризуйте электронное строение гидроксильной группы. Как особенности химического строения предельных одноатомных спиртов отражаются на их физических свойствах?
4. Приведите названия и формулы первых пяти представителей гомологического ряда предельных одноатомных спиртов. Назовите вещества. Какова общая формула алканолов?
5. Назовите согласно правилам международной номенклатуры следующие спирты:



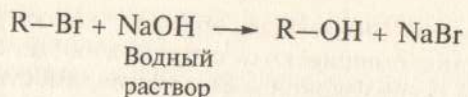
6. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-метилпропанола-2; б) 2,3-диметилпентанола-3; в) 3-метилбутанола-2.

7. При сгорании органического вещества массой 6,9 г образовалось 13,2 г оксида углерода(IV) и 8,1 г воды. Плотность паров этого вещества по воздуху 1,59. Определите молекулярную формулу вещества и напишите возможные изомеры.

15.2. Получение и химические свойства предельных одноатомных спиртов

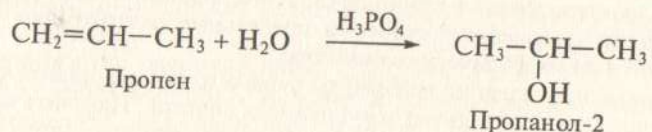
Способы получения алканолов. Все способы получения предельных одноатомных спиртов можно разделить на общие и специфические. К общим свойствам относят гидролиз галогеналканов, гидратацию алкенов, восстановление альдегидов; к специфическим — отдельные способы получения метанола и этанола.

1. **Гидролиз галогеналканов.** При взаимодействии галогенпроизводных предельных углеводородов с водными растворами щелочей атом галогена замещается на гидроксильную группу:

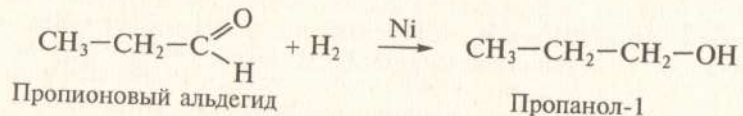


Этим способом можно получать спирты любого строения: первичные, вторичные, третичные.

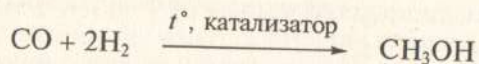
2. **Гидратация алкенов.** В присутствии кислот молекула воды присоединяется по двойной углерод-углеродной связи этиленовых углеводородов с образованием спирта. Присоединение протекает по правилу Марковникова: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи:



3. *Восстановление карбонильных соединений.* При пропускании смеси паров альдегида (этот класс органических соединений рассмотрен в гл. 16) с водородом над никелевым катализатором происходит присоединение водорода по двойной связи углерод—кислород с образованием спирта:

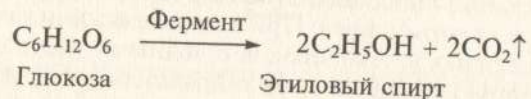


4. *Получение метанола.* В промышленности метиловый спирт получают из водяного газа — смеси оксида углерода(II) и водорода:



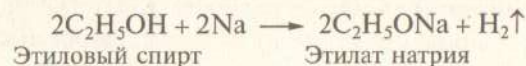
Реакцию ведут при температуре 250—300 °С в присутствии катализатора оксида цинка или оксида хрома(III).

5. **Получение этанола.** Специфическим способом получения этилового спирта является брожение растворов, содержащих сахаристые вещества, например сахарозу или глюкозу. Так, глюкоза в водном растворе под действием *ферментов* (органических катализаторов белковой природы) претерпевает спиртовое брожение, превращаясь в этиловый спирт:

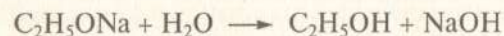


Химические свойства спиртов. Спирты могут реагировать с разрывом связей $O-H$ или $O-C$. В первом случае они проявляют очень слабые кислотные свойства. Водные растворы спиртов не действуют на индикаторы.

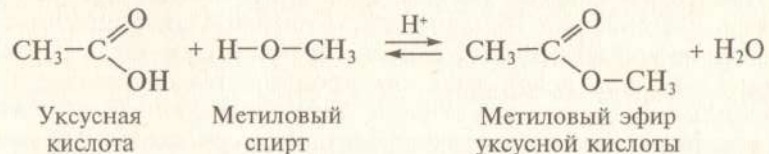
1. *Реакции замещения атома водорода.* Подобно слабым кислотам спирты взаимодействуют со щелочными металлами с образованием солей — *алкоголятов* — и выделением водорода. Например, металлический натрий реагирует с этиловым спиртом, образуя этилат натрия:



Алкоголяты щелочных металлов легко реагируют с водой, в результате чего образуется исходный спирт и щелочь:

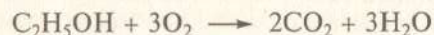


2. *Реакция этерификации.* Важнейшим свойством спиртов является образование *сложных эфиров* с карбоновыми кислотами:



Реакции этерификации протекают в присутствии сильных кислот в качестве катализатора и являются обратимыми. (Подробнее о реакциях этерификации и сложных эфирах см. в гл. 17.)

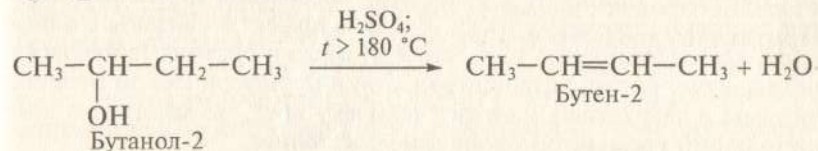
3. *Горение спиртов.* Спирты горят на воздухе бледно-голубым пламенем с выделением большого количества теплоты:



Этиловый спирт рассматривают как альтернативное бензину автомобильное топливо.

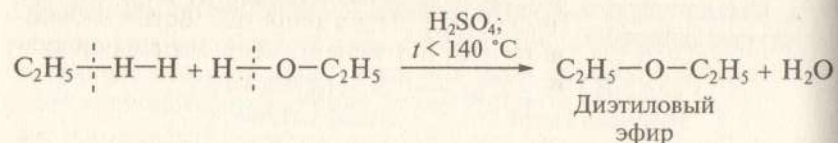
4. *Дегидратация спиртов.* При нагревании спиртов с водоотнимающими веществами происходит отщепление молекул воды. Дегидратация может протекать как внутри одной молекулы, так и межмолекулярно.

Внутримолекулярная дегидратация протекает при нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой до температуры более 180 °С:



Из этилового спирта таким способом можно получить этилен. Метанол в подобную реакцию не вступает.

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при более низких температурах (менее 140 °С). В этом случае одна молекула воды отщепляется от двух молекул спирта и образуются соединения, относящиеся к классу *простых эфиров*. Они являются межклассовыми изомерами спиртов:



5. *Взаимодействие с галогеноводородными кислотами.* Спирты взаимодействуют с хлоро- и бромоводородной кислотой. При этом гидроксильная группа замещается на атом галогена:



Применение спиртов. Многие спирты используют для получения сложных эфиров. Их применяют в пищевой промышленности в качестве ароматизаторов, отдушек и растворителей, в парфюмерии. Метанол используют для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Его применяют также в качестве растворителя лаков и красок. Метанол очень ядовит. Он является нервно-сосудистым ядом. При попадании в организм от 5 до 10 мл этого вещества наступает паралич зрения вследствие поражения сетчатки глаз; доза 30 мл и более вызывает смерть.

Наиболее широкое применение имеет этиловый спирт. В больших количествах его используют при производстве синтетического каучука. Этиловый спирт является растворителем и исходным материалом для производства лаков, медикаментов, душистых веществ, из него получают диэтиловый эфир, сложные эфиры, красители. В медицине этанол применяют как дезинфицирующее средство и растворитель для многих лекарственных форм. В ряде стран этанол используют в качестве альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

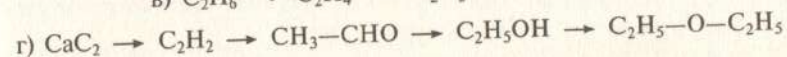
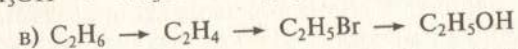
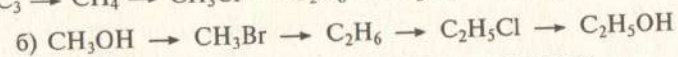
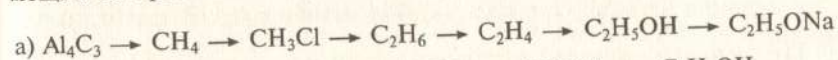
Большое количество этилового спирта потребляет пищевая промышленность.

Алкогольные напитки могут на некоторое время улучшить самочувствие человека. Они помогают ему справиться со стрессом и расслабиться, привести в радостное состояние, снять напряжение, волнение, развеять тоску. Все эти эффекты связаны с одной и той же особенностью поведения этанола в организме человека: он подавляет активность центральной и периферической нервной системы и тем самым наносит человеку вред, во много раз превосходящий временное улучшение состояния.

Подавление нервной активности под действием алкоголя сопровождается важными кратковременными эффектами: снижается острота зрения, замедляются реакции, речь, уменьшается способность здраво рассуждать. В больших количествах этанол угнетает деятельность головного мозга, вызывает нарушение координации движений. Промежуточный продукт окисления этанола в организме — ацетальдегид — крайне ядовит и вызывает тяжелые отравления. Систематическое употребление алкогольных напитков приводит к стойкому снижению продуктивности работы головного мозга, гибели клеток печени и замене их соединительной тканью — циррозу печени.

? 1. Приведите не менее трех способов получения этилового спирта. Какие из этих способов можно использовать для получения гомологов этанола?

2. Напишите уравнения и укажите условия протекания реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



3. Сколько тонн спирта с массовой долей 96 % можно получить гидратацией 1 т этилена?

4. Сколько литров водорода (н.у.) получится при действии 3,45 г натрия на 57,5 мл этилового спирта плотностью 0,80 г/мл?

5. Из 50 кг пропена с избытком водяного пара за одно прохождение через контактный аппарат получено 5 кг пропанола-2. Найдите массовую долю выхода продукта реакции.

6. При сгорании органического вещества массой 6,90 г образовалось 13,2 г оксида углерода(IV) и 8,10 г воды. Плотность паров этого вещества по воздуху 1,59. Определите молекулярную формулу вещества и напишите формулы возможных изомеров.

15.3. Многоатомные спирты

Многоатомные спирты представляют собой органические соединения, в молекулах которых содержатся две или более гидроксильные группы. Их можно рассматривать как производные предельных углеводородов, в которых несколько атомов водорода замещены на группы —ОН. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают двухатомные, трехатомные и другие многоатомные спирты. Следует помнить, что соединения, содержащие у одного углеродного атома две или более гидроксиль-