

Глава четвёртая

Кислородсодержащие соединения

§ 17 Спирты

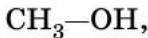
Строение



Спиртами называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп (групп $-\text{OH}$), соединённых с углеводородным радикалом.

По числу гидроксильных групп (атомности) спирты делятся на следующие группы:

- *одноатомные*, например:

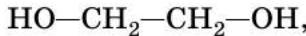


метанол
(метиловый спирт)



этанол
(этиловый спирт)

- *двухатомные (гликоли)*, например:

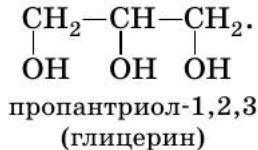


этандиол-1,2 (этиленгликоль)



пропандиол-1,3

- *трёхатомные*, например:



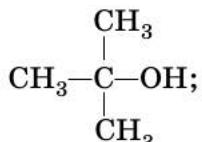


По характеру углеводородного радикала выделяют спирты:

- *предельные*, содержащие в молекуле лишь предельные углеводородные радикалы, например:



этанол

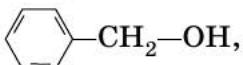


2-метилпропанол-2

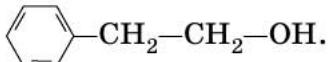
- *непредельные*, содержащие в молекуле кратные (двойные и тройные) связи между атомами углерода, например:



- *ароматические*, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксильную группу, связанные друг с другом не непосредственно, а через атомы углерода, например:

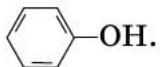


фенилметанол
(бензиловый спирт)



2-фенилэтанол

Органические вещества, содержащие в молекуле гидроксильные группы, связанные непосредственно с атомом углерода бензольного кольца, существенно отличаются по химическим свойствам от спиртов и поэтому выделяются в самостоятельный класс органических соединений — *фенолы*. Например:

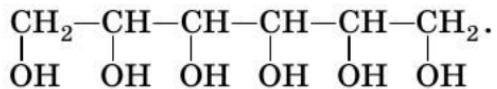


гидроксибензол (фенол)

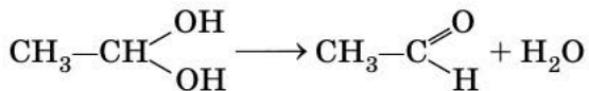
Подробнее со строением, свойствами и применением фенолов мы познакомимся в § 18.

Существуют и полиатомные (многоатомные) спирты, содержащие более трёх гидроксильных групп в молеку-

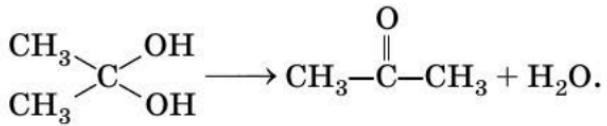
ле. Например, простейший шестиатомный спирт гексаол (сорбит):



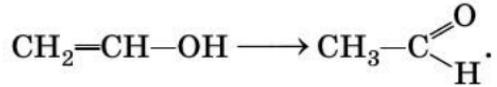
Следует заметить, что спирты, содержащие две гидроксильные группы при одном атоме углерода, неустойчивы и самопроизвольно разлагаются (подвергаются дегидратации) с образованием альдегидов или кетонов:



или

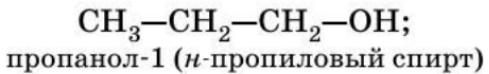


Непредельные спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью, называются *енолами*. Нетрудно догадаться, что название этого класса соединений образовано из суффиксов *-ен* и *-ол*, указывающих на присутствие в молекулах двойной связи и гидроксильной группы. Енолы, как правило, неустойчивы и самопроизвольно превращаются (изомеризуются) в карбонильные соединения — альдегиды и кетоны. Эта реакция обратима, а сам процесс, как вы уже знаете, называют *кето-енольной таутомерией*. Так, простейший енол — виниловый спирт чрезвычайно быстро изомеризуется в уксусный альдегид:

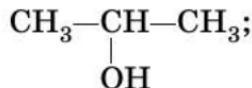


По характеру атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты делятся на три группы:

• *первичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода, например:

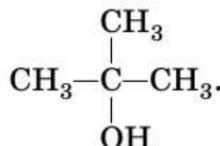


• *вторичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с вторичным атомом углерода, например:



пропанол-2 (изопропиловый спирт)

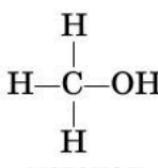
• *третичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода, например:



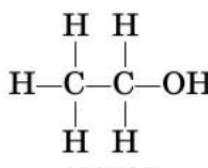
2-метилпропанол-2 (*трет*-бутиловый спирт)

Номенклатура и изомерия

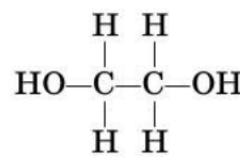
При образовании названий спиртов к названию углеводорода, соответствующего спирту, добавляют (родовой) суффикс **-ол**. Цифрами после суффикса указывают положение гидроксильной группы в главной цепи, а префиксами (*ди*-, *три*-, *тетра*- и т. д.) — их число.



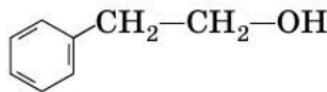
метанол
(метиловый спирт)



этанол
(этиловый спирт)

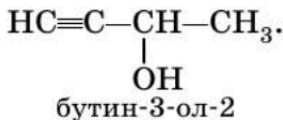


этандиол-1,2



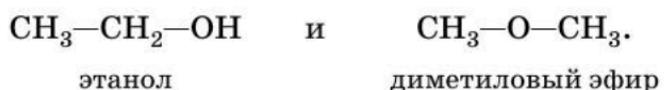
2-фенилэтанол

В нумерации атомов углерода в главной цепи положение гидроксильной группы приоритетно перед положением кратных связей:



бутин-3-ол-2

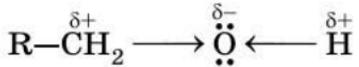
Начиная с третьего члена гомологического ряда у спиртов появляется изомерия положения функциональной группы (пропанол-1 и пропанол-2), а с четвёртого — изомерия углеродного скелета (бутанол-1; 2-метилпропанол-1). Для них характерна и межклассовая изомерия — спирты изомерны простым эфирам:



Физические свойства спиртов

Низшие и средние члены ряда предельных одноатомных спиртов, содержащие от одного до одиннадцати атомов углерода, — жидкости. Высшие спирты (начиная с $C_{12}H_{25}OH$) при комнатной температуре — твёрдые вещества. Низшие спирты имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, хорошо растворимы в воде. По мере увеличения углеводородного радикала растворимость спиртов в воде понижается, например октанол уже не смешивается с водой.

Атом кислорода, входящий в гидроксильную группу молекул спиртов, отличается от атомов водорода и углерода по способности притягивать и удерживать электронные пары. Благодаря этому в молекулах спиртов имеются полярные связи С—О и О—Н.



Вследствие полярности связи О—Н и значительного частичного положительного заряда, локализованного (сосредоточенного) на атоме водорода, водород гидроксильной группы имеет кислотный характер. Этим он отличается от атомов водорода, входящих в углеводородный радикал.

Необходимо отметить, что атом кислорода гидроксильной группы имеет частичный отрицательный заряд и две неподелённые электронные пары, что даёт возможность спиртам образовывать особые, так называемые водородные связи между молекулами.

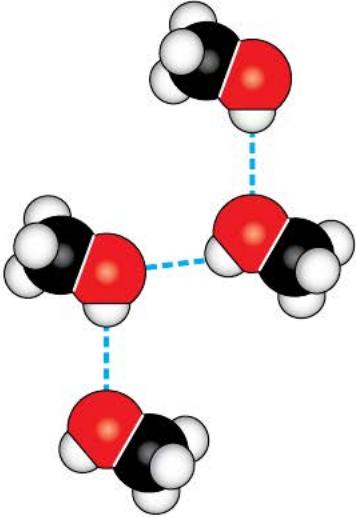


Рис. 37. Водородные связи между молекулами метанола

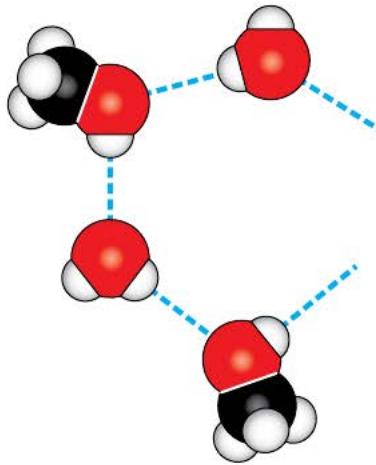
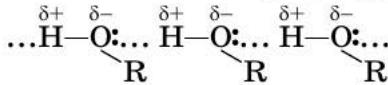


Рис. 38. Водородные связи между молекулами воды и метанола

(рис. 37, 38). Водородные связи возникают при взаимодействии частично положительно заряженного атома водорода одной молекулы спирта и частично отрицательно заряженного атома кислорода другой молекулы.



Именно благодаря водородным связям между молекулами спирты имеют аномально высокие для своей молекулярной массы температуры кипения.

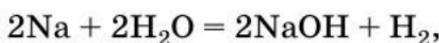
Так, пропан ($M_r(\text{C}_3\text{H}_8) = 44$) при обычных условиях является газом, а простейший из спиртов — метанол ($M_r(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$) в обычных условиях жидкость.

Химические свойства

Свойства органических веществ определяются их составом и строением. Спирты подтверждают общее правило. Их молекулы включают в себя углеводородные и гидроксильные радикалы, поэтому химические свойства спиртов определяются взаимодействием и влияни-

ем друг на друга этих групп. Характерные для данного класса соединений свойства обусловлены наличием гидроксильной группы.

Взаимодействие спиртов с щелочными и щёлочно-земельными металлами. Для выявления влияния углеводородного радикала на гидроксильную группу необходимо сравнить свойства вещества, содержащего гидроксильную группу и углеводородный радикал, с одной стороны, и вещества, содержащего гидроксильную группу и не содержащего углеводородный радикал, — с другой. Такими веществами могут быть, например, этанол (или другой спирт) и вода. Водород гидроксильной группы молекул спиртов и молекул воды способен восстанавливаться щелочными и щёлочно-земельными металлами (замещаться на них):



С водой это взаимодействие идёт значительно активнее, чем со спиртом, и сопровождается большим выделением теплоты, что может приводить к взрыву. Это различие объясняется электронодонорными свойствами ближайшего к гидроксильной группе радикала. Обладая свойствами донора электронов ($+I$ -эффектом), радикал несколько повышает электронную плотность на атоме кислорода, «насыщает» его за свой счёт, уменьшая тем самым полярность $\text{O}-\text{H}$ -связи и кислотный характер атома водорода гидроксильной группы в молекулах спиртов по сравнению с молекулами воды.

Алкоголяты щелочных и щёлочноzemельных металлов подвергаются необратимому гидролизу при взаимодействии с водой. Например, при растворении этилата натрия в воде реакция протекает согласно уравнению:

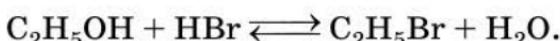


Данная реакция подтверждает, что вода по своим кислотным свойствам (кислотному характеру водорода в гидроксильной группе) превосходит спирты. Таким образом, взаимодействие алкоголятов с водой можно рассматривать как взаимодействие соли очень слабой кис-

лоты (в данном случае в этом качестве выступает спирт, образовавший алкоголь) с более сильной кислотой (эту роль здесь играет вода).

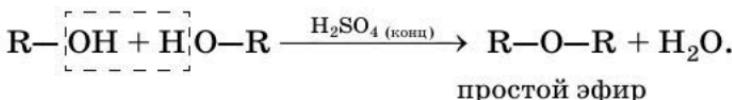
Взаимодействие спиртов с галогеноводородами. Замещение гидроксильной группы на галоген приводит к образованию галогеналканов.

Например:

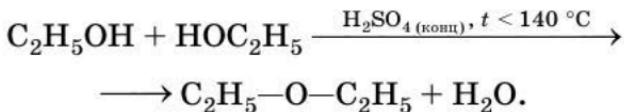


Данная реакция обратима.

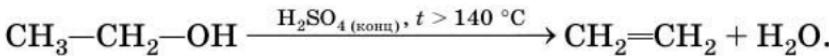
Межмолекулярная дегидратация спиртов. Отщепление молекулы воды от двух молекул спирта при нагревании происходит в присутствии водоотнимающих средств:



В результате межмолекулярной дегидратации спиртов образуются простые эфиры. Так, при нагревании этилового спирта с серной кислотой в диапазоне температур от 100 до 140 °C образуется диэтиловый (серный) эфир.

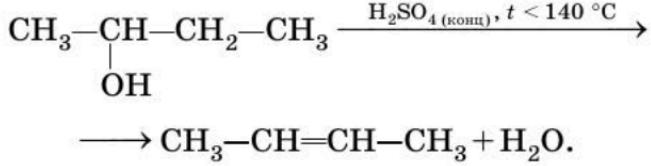


Внутримолекулярная дегидратация спиртов. При нагревании спиртов в присутствии водоотнимающих средств до более высокой температуры, чем температура межмолекулярной дегидратации, образуются алкены. Эта реакция обусловлена наличием атома водорода и гидроксильной группы при соседних атомах углерода. В качестве примера можно привести реакцию получения этена (этилена) при нагревании этанола выше 140 °C в присутствии концентрированной серной кислоты:

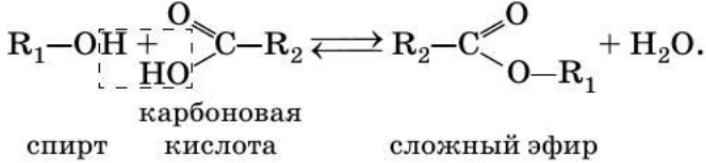


Внутримолекулярная дегидратация спиртов протекает в соответствии с *правилом Зайцева*: при отщеплении воды от вторичного или третичного спирта атом во-

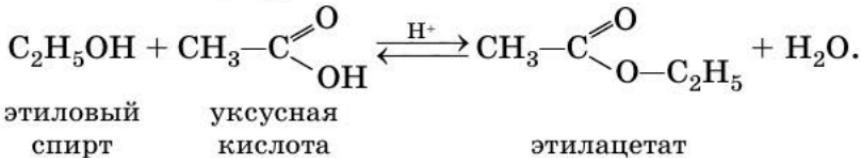
дорода отрывается от наименее гидрированного атома углерода. Так, при дегидратации бутанола-2 образуется бутен-2, а не бутен-1:



Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами. В результате реакции образуются сложные эфиры (*реакция этерификации*):

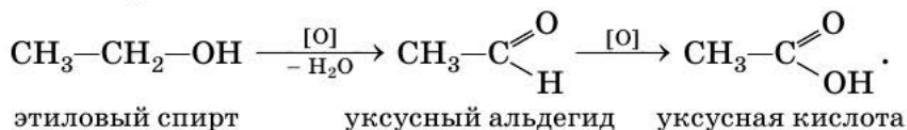


Например, при взаимодействии этилового спирта и уксусной кислоты образуется уксусно-этиловый эфир — этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты, уксусно-этиловый эфир):



Реакция этерификации катализируется сильными неорганическими кислотами.

Окисление спиртов. Обычно окисление спиртов проводят сильными окислителями, например дихроматом калия или перманганатом калия, в кислой среде. При этом действие окислителя направляется на атом углерода, связанный с гидроксильной группой. В зависимости от природы спирта и условий проведения реакции могут образовываться различные продукты. Так, первичные спирты окисляются сначала в альдегиды, а затем в карбоновые кислоты:



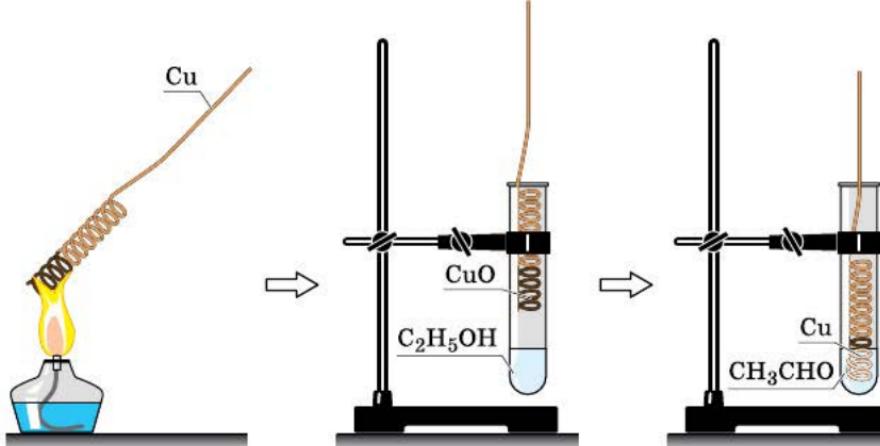
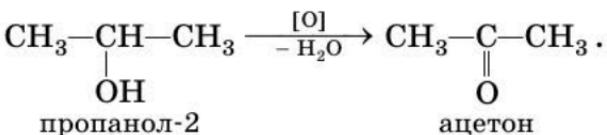


Рис. 39. Окисление этанола до этаналя

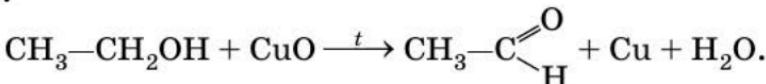
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



Третичные спирты достаточно устойчивы к окислению. Однако в жёстких условиях (сильный окислитель, высокая температура) возможно окисление третичных спиртов, которое происходит с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к гидроксильной группе.

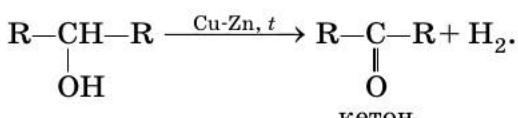
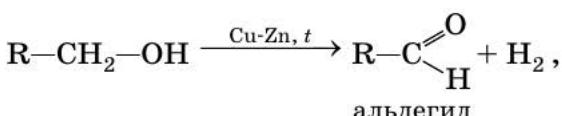
На окислении основана одна из качественных реакций на спирты. Если раскаленную в пламени спиртовки спираль из медной проволоки опустить в пробирку со спиртом, чёрный налёт оксида меди со спиралей исчезает, восстанавливается характерная красноватая окраска металла (рис. 39).

Наблюдаемый аналитический эффект объясняется тем, что оксид меди (II) при нагревании окисляет гидроксильную группу первичных спиртов в альдегидную:



Дегидрирование спиртов. При пропускании паров спирта над металлическим катализатором, например

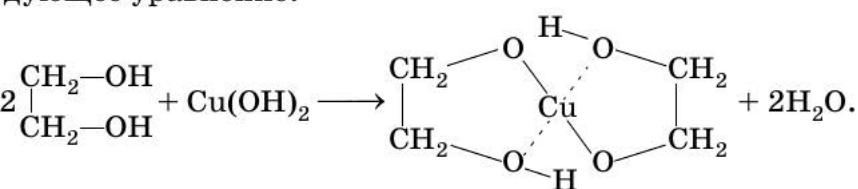
цинко-медным, нагретым до температуры 250—400 °C, первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны:



Специфические свойства многоатомных спиртов.

Присутствием в молекуле спирта одновременно нескольких гидроксильных групп обусловлены специфические свойства многоатомных спиртов, которые способны образовывать растворимые в воде ярко-синие комплексные соединения при взаимодействии со свежеполученным осадком гидроксида меди (II) (рис. 40).

Например, для этиленгликоля можно записать следующее уравнение:



Одноатомные спирты не способны вступать в эту реакцию, поэтому она является качественной на многоатомные спирты.

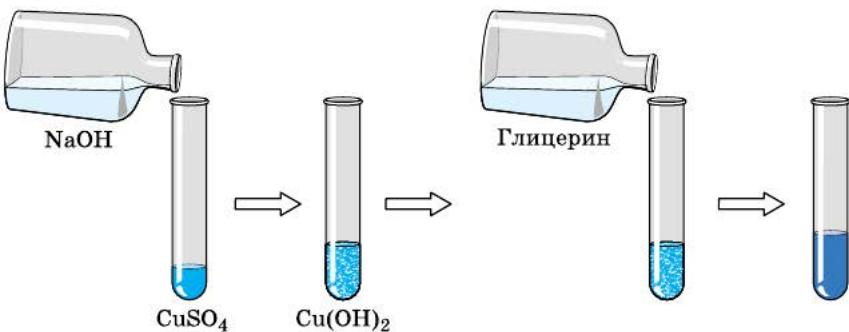


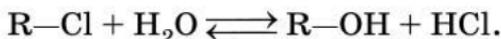
Рис. 40. Качественная реакция на многоатомные спирты

Свойства спиртов, обусловленные углеводородным радикалом. Наличие в молекулах спиртов углеводородных радикалов не может не сказаться на химических свойствах спиртов.

Химические свойства спиртов, обусловленные углеводородным радикалом, различны и зависят от характера последних. Так, все спирты горят; непредельные спирты, содержащие в молекуле двойную C=C-связь, вступают в реакции присоединения, подвергаются гидрированию, реагируют с галогенами, например обесцвечивают бромную воду, и т. д.

Способы получения

Гидролиз галогеналканов. Вы уже знаете, что реакция образования галогеналканов при взаимодействии спиртов с галогеноводородами обратима. Поэтому понятно, что спирты могут быть получены при гидролизе галогеналканов — реакции этих соединений с водой:

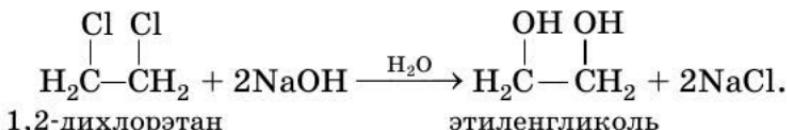


Рассмотрим получение спиртов из галогеналканов гидролизом галогенпроизводных углеводородов. Реакцию обычно проводят в щелочной среде. Выделяющаяся бромоводородная кислота нейтрализуется, поэтому реакция протекает практически до конца:

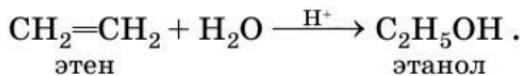


Эта реакция, как и многие другие, протекает по механизму *нуклеофильного замещения*, основной стадией которых является замещение, протекающее под воздействием нуклеофильной частицы (см. § 9).

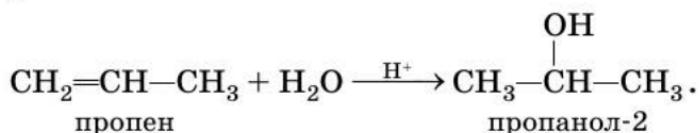
Многоатомные спирты можно получить при гидролизе галогеналканов, содержащих более одного атома галогена в молекуле. Например:



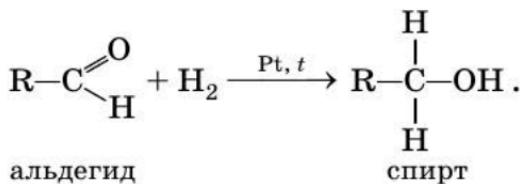
Гидратация алkenов. Присоединение воды по π -связи молекулы алкена — уже знакомая вам реакция:



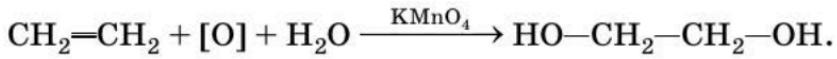
Гидратация пропена приводит в соответствии с правилом Марковникова к образованию вторичного спирта — пропанола-2:



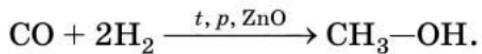
Гидрирование альдегидов и кетонов. Вы уже знаете, что окисление спиртов в мягких условиях приводит к образованию альдегидов или кетонов. Очевидно, что спирты могут быть получены при гидрировании (восстановлении водородом, присоединении водорода) альдегидов и кетонов:



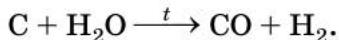
Окисление алканов. Гликоли, как уже отмечалось (см. § 11), могут быть получены при окислении алканов водным раствором перманганата калия. Например, этиленгликоль (этандиол-1,2) образуется при окислении этилена (этена) на холода:



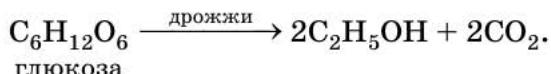
Специфические способы получения спиртов. Некоторые спирты получают характерными только для них способами. Так, метанол в промышленности получают при взаимодействии водорода с оксидом углерода (II) (угарным газом) при повышенном давлении и высокой температуре на поверхности катализатора (оксида цинка):



Необходимую для этой реакции смесь угарного газа и водорода, называемую также (подумайте почему!) синтез-газ, получают при пропускании паров воды над раскалённым углем:



Брожение глюкозы. Этот способ получения этилового (винного) спирта известен человеку с древнейших времён:



Отдельные представители спиртов и их значение

Метанол (метиловый спирт CH_3OH) — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения $64,7^\circ\text{C}$. Горит чуть голубоватым пламенем. Историческое название метанола — древесный спирт — объясняется одним из способов его получения — перегонкой твёрдых пород дерева (от греч. *methy* — вино, опьянять; *hule* — вещества, древесина).

Метанол очень ядовит, поэтому требует осторожного обращения при работе с ним. Под действием фермента алкогольдегидрогеназы он превращается в организме в формальдегид и муравьиную кислоту, которые повреждают сетчатку глаза, вызывают гибель зрительного нерва и полную потерю зрения. Попадание в организм более 50 мл метанола вызывает смерть.

Этанол (этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения $78,3^\circ\text{C}$. Горюч. Смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрацию (крепость) спирта обычно выражают в объёмных процентах. Медицинским спиртом называют продукт, полученный из пищевого сырья и содержащий 96% (по объёму) этанола и 4% (по объёму) воды. Для получения безводного этанола — «абсолютного спирта» этот продукт обрабатывают веществами, химически связывающими воду (оксид кальция, безводный сульфат меди (II) и др.).

Чтобы сделать спирт, используемый в технических целях, непригодным для питья, в него добавляют небольшие количества трудноотделимых ядовитых, плохо пахнущих и имеющих отвратительный вкус веществ и подкрашивают. Содержащий такие добавки спирт называют денатурированным или денатуратом.

Этанол используется в промышленности (рис. 41) для производства синтетического каучука, лекарственных препаратов, применяется как растворитель, входит в состав лаков и красок, парфюмерных средств. В медицине этиловый спирт — важнейшее дезинфицирующее средство.

Этанол используется для приготовления алкогольных напитков. Небольшие количества этилового спирта при попадании в организм человека снижают бо-



Рис. 41. Применение этанола: 1 — производство уксусной кислоты; 2 — косметика и парфюмерия; 3 — медицинские препараты; 4 — лекарственные средства; 5 — производство сложных эфиров; 6 — лаки; 7, 8 — синтетические каучуки



левую чувствительность и блокируют процессы торможения в коре головного мозга, вызывая состояние опьянения. Кроме того, этанол вызывает расширение кровеносных сосудов. Усиление потока крови в кожных капиллярах приводит к покраснению кожи и ощущению теплоты. В больших количествах этанол угнетает деятельность головного мозга (стадия торможения), вызывает нарушение координации движений. Промежуточный продукт окисления этанола в организме — ацетальдегид — крайне ядовит и вызывает тяжёлое отравление.

Систематическое употребление этилового спирта и содержащих его напитков приводят к стойкому снижению продуктивности работы головного мозга, гибели клеток печени и замене их соединительной тканью — циррозу печени.

Этандиол-1,2 (этиленгликоль) — бесцветная вязкая жидкость. Ядовит. Неограниченно растворим в воде. Водные растворы не кристаллизуются при температурах значительно ниже 0 °C, что позволяет применять его как компонент незамерзающих охлаждающих жидкостей — антифризов для двигателей внутреннего сгорания.

Пропантриол-1,2,3 (глицерин) — вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус. Неограниченно растворим в воде. Нелетуч. В качестве составной части сложных эфиров входит в состав жиров и масел. Широко используется в косметике, фармацевтической и пищевой промышленности. В косметических средствах глицерин играет роль смягчающего и успокаивающего средства. Его добавляют к зубной пасте, чтобы предотвратить её высыхание. К кондитерским изделиям глицерин добавляют для предотвращения их кристаллизации. Им опрыскивают табак, в этом случае он действует как увлажнитель, предотвращающий высыхание и ломкость табачных листьев до переработки. Глицерин добавляют к kleям, чтобы предохранить их от слишком быстрого высыхания, и к пластикам, особенно к целлофану. В последнем случае он выполняет функцию пластификатора, действуя наподобие смазки между полимерными молекулами, придавая пластмассам необходимую гибкость и эластичность.



- 1 Какие вещества называются спиртами? По каким признакам классифицируют спирты? К каким спиртам следует отнести бутанол-2; бутен-3-ол-1; пентен-4-диол-1,2? Составьте структурные формулы перечисленных спиртов.
- 2 Сколько спиртов имеют молекулярную формулу $C_5H_{12}O$? Составьте структурные формулы этих веществ и назовите их. Только ли спиртам может соответствовать эта формула? Составьте структурные формулы двух веществ, имеющих формулу $C_5H_{12}O$ и не относящихся к спиртам.
- 3 Назовите вещества, структурные формулы которых приведены ниже.
- a) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; г) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$;
- б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$; д)
- в) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$;
- 4 Напишите структурную и эмпирическую формулы вещества, название которого 5-метилгексен-4-ин-1-ол-3. Сравните число атомов водорода в молекуле этого спирта с числом атомов водорода в молекуле алкана с таким же числом атомов углерода. Чем объясняется это различие?
- 5 Какой из спиртов — метанол или 2-метилпропанол-2 — будет активнее реагировать с натрием? Объясните свой ответ. Составьте уравнения соответствующих реакций.
- 6 Составьте уравнения реакций пропанола-2 (изопропилового спирта) с натрием и бромоводородом. Назовите продукты реакций и укажите условия их осуществления.
- 7 Смесь паров пропанола-1 и пропанола-2 пропустили над нагретым оксидом меди (II). Составьте уравнения реакции, которые могли произойти при этом. К каким классам органических соединений относятся их продукты?
- 8 Какие продукты могут образоваться при гидролизе 1,2-дихлорпропана? Составьте уравнения соответствующих реакций. Назовите продукты этих реакций.

9 Составьте уравнения реакций гидрирования, гидратации, галогенирования и гидрогалогенирования пропен-2-ола-1. Назовите продукты всех реакций.

10 Составьте уравнения взаимодействия глицерина с одним, двумя и тремя молями уксусной кислоты. Напишите уравнение гидролиза сложного эфира — продукта этерификации 1 моль глицерина и 3 моль уксусной кислоты.

11 При взаимодействии первичного предельного одноатомного спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется алкен массой 56 г. Установите все возможные структурные формулы спирта.

12 Объём углекислого газа, выделившегося при сжигании предельного одноатомного спирта, в 8 раз превосходит объём водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Установите строение спирта, если известно, что при его окислении образуется кетон.

13 Найдите в Интернете видеозапись реакции дегидратации этанола в присутствии концентрированной серной кислоты. Каким образом достигается равномерное кипение реакционной смеси? Как доказать, что продуктом реакции является этилен? Почему при поджигании газа у газоотводной трубки экспериментатор делает вывод, что горит этилен, а не пары кипящего спирта?

14 Верны ли следующие суждения о свойствах спиртов?
А. Алканолы проявляют более слабые кислотные свойства по сравнению с водой.
Б. Вторичные спирты окисляются легче, чем первичные.
1) верно только А
2) верно только Б
3) верны оба суждения
4) оба суждения неверны

15 Соотнесите название спирта и его молекулярную формулу.

НАЗВАНИЕ СПИРТА

- А) 2-метилпропанол-2
Б) бутандиол-1,2
В) бутен-2-ол-1
Г) пропанол-2

ФОРМУЛА СПИРТА

- 1) C_4H_8O
2) $C_4H_{10}O_2$
3) C_3H_8O
4) $C_4H_{10}O$
5) C_3H_6O
6) $C_4H_8O_2$