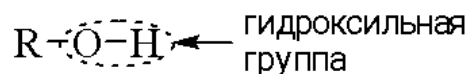


Тема № 4. Спирты и фенолы

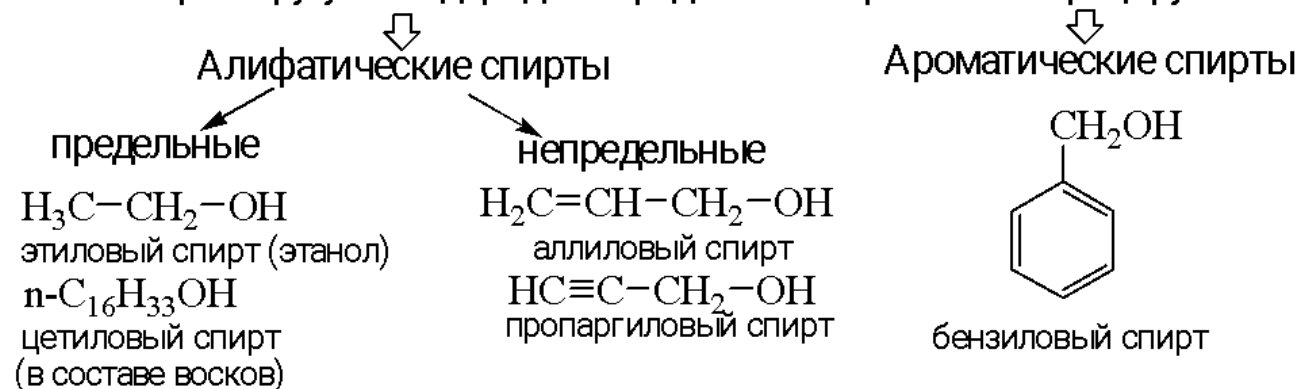
- это два класса кислородсодержащих органических соединений, имеющих гидроксильную функциональную группу.

Гидроксильная группа в молекулах спиртов связана с неароматическим С-атомом, а в молекулах фенолов - непосредственно с бензольным кольцом.



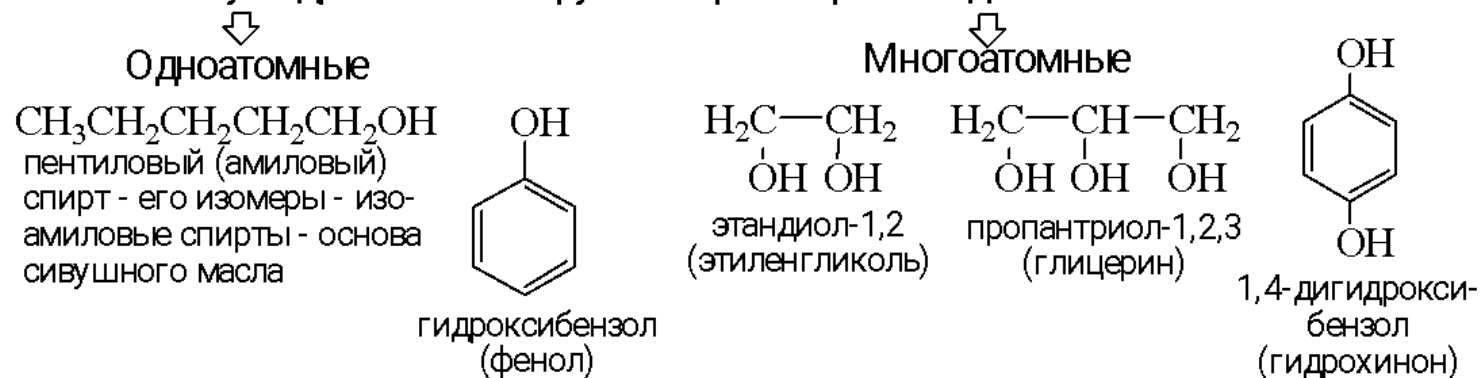
Классификации:

I. По характеру углеводородного радикала спирты классифицируют на:



N.B. Фенолы - это всегда ароматические соединения!

II. По числу гидроксильных групп спирты и фенолы делят на:



Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$; фенолов – $C_nH_{2n-6}OH$.

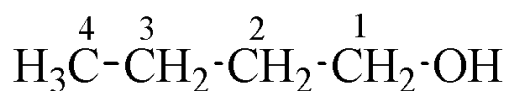
Номенклатура. Спирты называют от соответствующих углеводородов с окончанием «ол». Цифрой указывают номер С-атома, при котором находится ОН-группа. Главную цепь нумеруют с конца, ближайшего к ОН-группе.

В фенолах атомы кольца нумеруют от ОН-группы к ближайшему заместителю. Цифрами указывают положение заместителей, затем сами заместители и прибавляют слово «фенол»: 4-метилфенол.

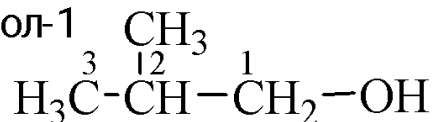
Изомерия спиртов (структурная). Например, брутто-формуле $C_4H_{10}O$ соответствуют 4 спирта 2 простых эфира:

1. Спирты ($C_4H_{10}O$)

а) первичные

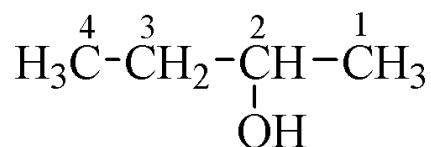


бутанол-1



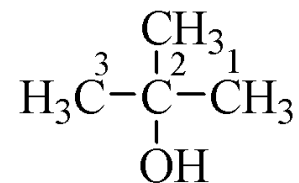
2-метилпропанол-1

б) вторичные



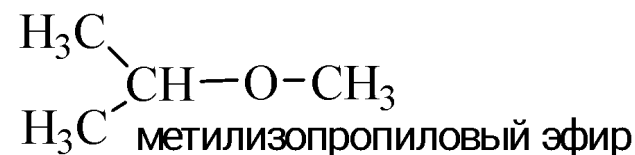
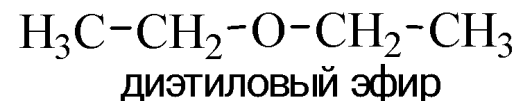
бутанол-2

в) третичные



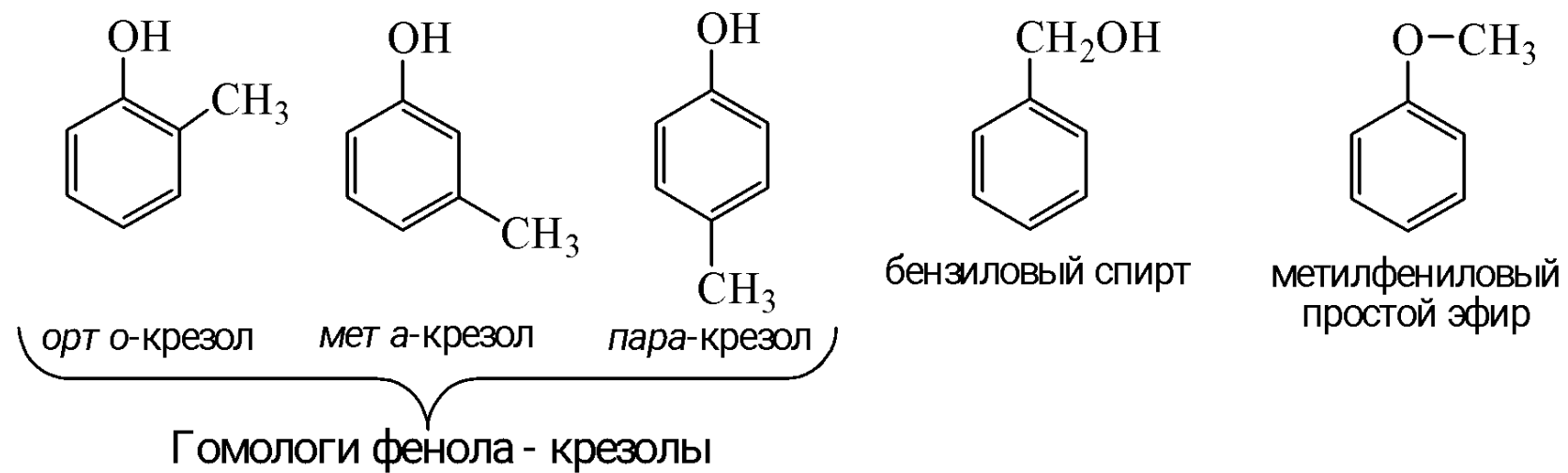
2-метилпропанол-2

2. Простые эфиры ($C_4H_{10}O$):



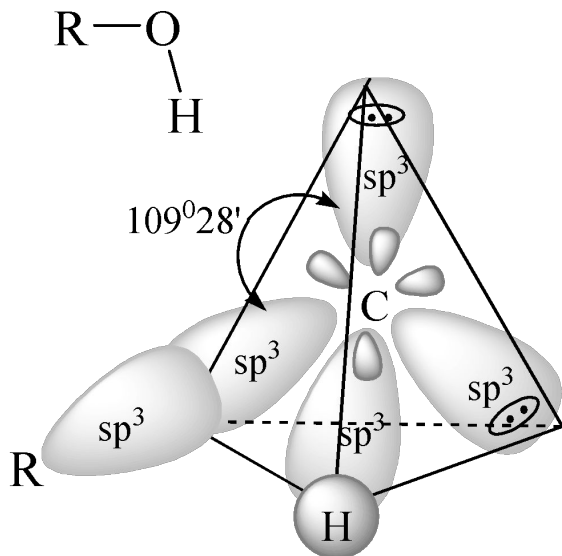
Спирты и простые эфиры – это межклассовые изомеры.

Изомерия фенолов (структурная). Например, брутто-формуле C_7H_7OH соответствуют 3 фенола, 1 ароматический спирт и 1 ароматический простой эфир:

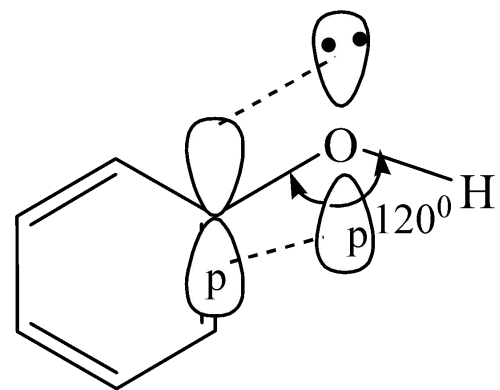


Фенолы, ароматические спирты и ароматические простые эфиры – это межклассовые изомеры.

Строение молекул спирта (метанола при $R = \text{CH}_3$) и фенола



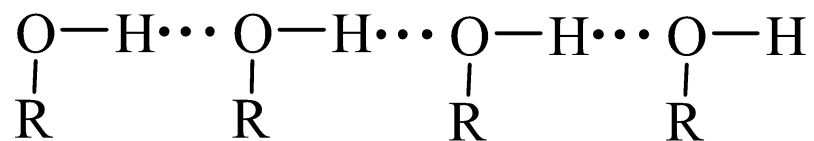
О-атом гидроксила sp^3 -гибридизован, поэтому молекула спирта тетраэдрическая. Валентные углы близки к $109^\circ 28'$. Наличие двух неподелённых е-пар на О-атоме обуславливает высокую полярность молекулы.



О-атом гидроксила sp^2 -гибридизован, поэтому молекула фенола плоскостная. Валентные углы близки к 120° . Одна из двух неподелённых пар, расположенная на р-орбитали О-атома находится в сопряжении с ароматической системой бензольного кольца. Из-за наличия бензольного кольца молекула слабополярная.

Физические свойства.

Спирты (C_1 - C_{11}) – жидкости, начиная с C_{12} – кристаллические вещества. Фенол и его низшие гомологи – низкоплавкие б/ц крист. вещества (искл. м-крезол – это жидкость). С увеличением С-цепи растут Т. кип. и Т. пл. У спиртов и фенолов Т. кип. и Т. пл. выше, чем у соответствующих им углеводородов. Причина в том, что между их молекулами присутствуют водородные связи.



Спирты C_1 – C_3 и все фенолы ядовиты и имеют характерные запахи. Фенол имеет резкий запах (им пахнет гуашь, т.к. фенол добавляют в гуашь в качестве антисептика). Многоатомные фенолы не пахнут.

Спирты неограниченно растворяются в воде. С увеличением С-цепи (неполярной части молекулы) растворимость в воде уменьшается. Так, цетиловый спирт в воде не растворяется. Ароматические спирты и фенолы плохо растворимы в воде, из-за наличия в их молекулах неполярного бензольного кольца. 40%-ный водный раствор фенола – это карболовая кислота («карболка»), которую используют для дезинфекции поверхностей. Многоатомные фенолы растворяются в воде лучше одноатомных из-за дополнительных водородных связей.

ТОЛЬКО ФАКТЫ

40%
случаев

алкоголь
прово-
цирует
болезни
печени.



У мужчин проблемы вызывает употреб-
ление 40-80 г этанола (чистого спирта)

Это соответствует:

водка



100-200 мл

сухое вино



400-800 мл

пиво



800-1600 мл



Для женщин допустимая доза -
20 г этанола в день.



Употребление алкоголя в дозах, превышающих максимально
допустимые, уже **через несколько дней** может привести
к **накоплению жира в печени**, который нарушает её работу.

Алкогольный гепатит - у каждого
пятого, злоупотребляющего алкоголем.



Цирроз печени - у каждого
четвёртого.

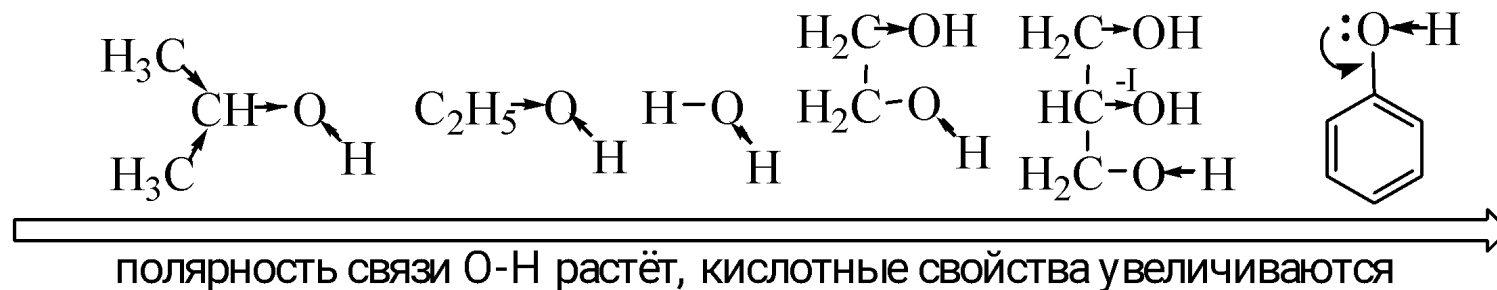


Химические свойства.

Спирты - амфотерные соединения, так как могут проявлять как свойства кислот,

так и свойства оснований. Фенолы – это органические кислоты.

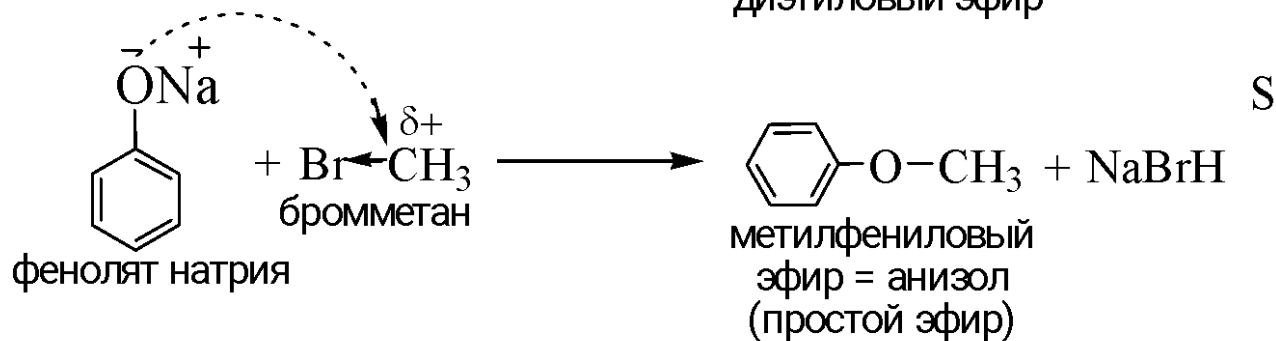
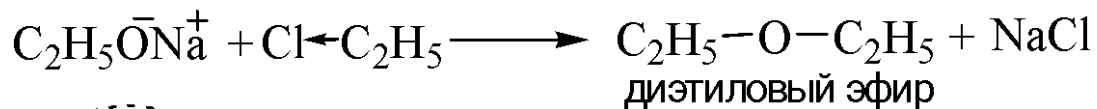
Сравним их кислотные свойства в следующем ряду:



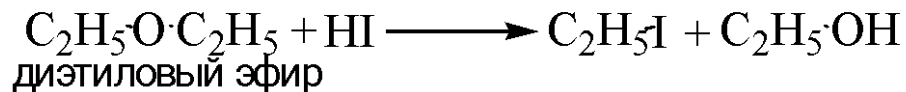
Кислотные свойства тем выше, чем выше полярность связи O-H. Донорные радикалы уменьшают полярность связи O-H и кислотные свойства, а акцепторные, наоборот, увеличивают. В молекуле фенола неподелённая пара электронов O-атома находится в сопряжении с π -электронами бензольного кольца. Поэтому электронная плотность смещается в сторону бензольного кольца, что повышает полярность связи $-\text{O}\leftarrow\text{H}$ и увеличивает кислотные свойства. Кислотные свойства у фенолов выражены сильнее, чем у воды и спиртов!

N.B. Растворы фенолов не изменяют окраски индикаторов, т.к. они слабее угольной кислоты. Поэтому действием даже такой слабой кислоты как угольная на фенолят натрия можно регенерировать фенол.

Алколяты и феноляты используются для синтеза простых эфиров (по Вильямсону):

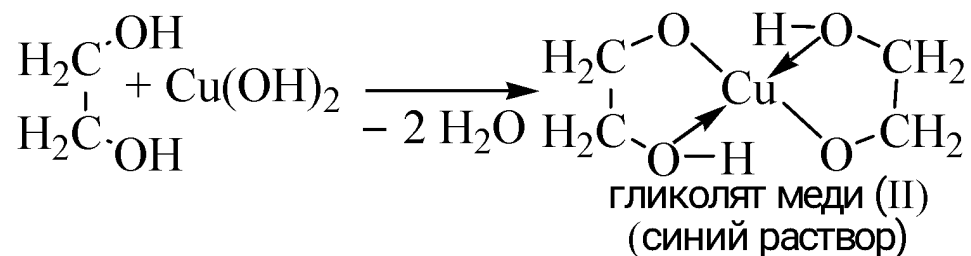


Простые эфиры разлагаются при действии на них конц. H_2SO_4 или HI :



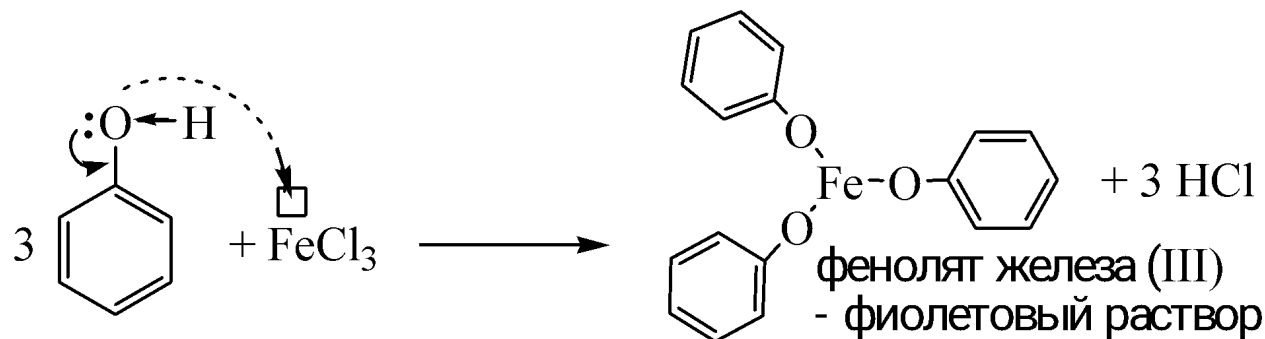
3. Образование комплексных солей

А) многоатомные спирты образуют комплексные соли меди при взаимодействии с $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Образование ярко-синих растворов комплексных солей меди является качественной реакцией на многоатомные спирты:



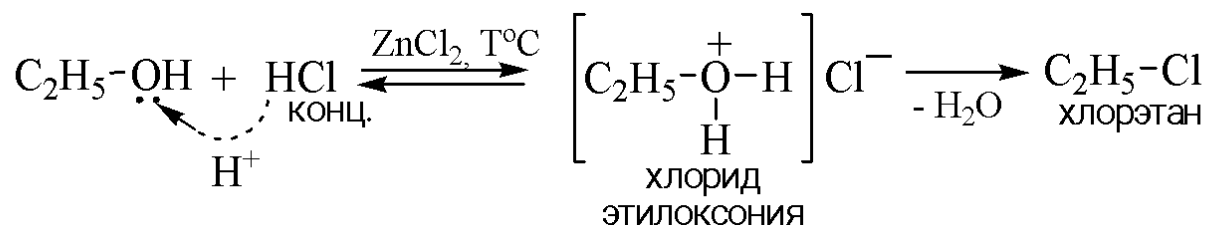
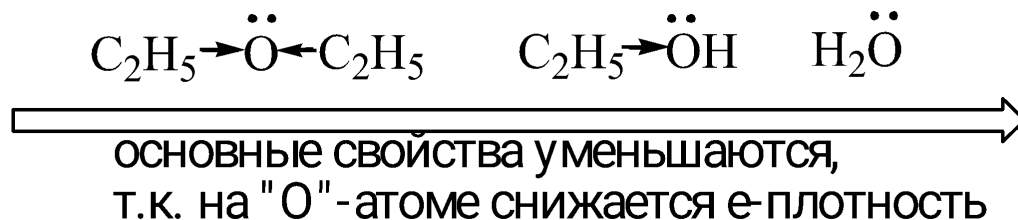
Это качественная реакция на многоатомные спирты!

Б) фенолы образуют комплексные соли с галогенидами Fe и Al. Реакция фенола с жёлтым раствором FeCl_3 – качественная на фенольный гидроксил:

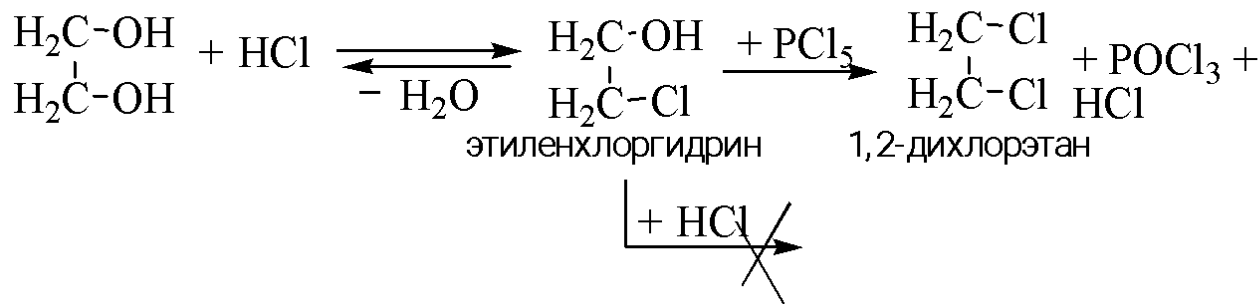
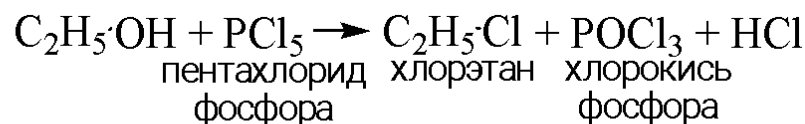


II. Реакции с галогенводородами (основные свойства).

Основность – способность замещать OH-группу на анион неорганической кислоты:



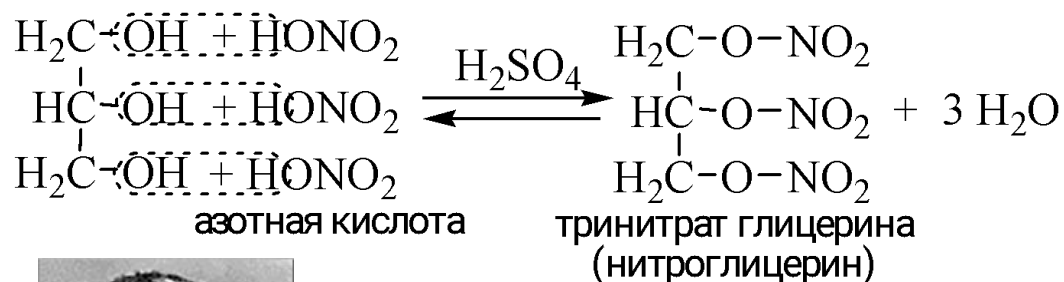
N.B. При действии более сильных галогенирующих агентов реакция протекает необратимо:



- для фенолов реакции с галогенводородами не характерны.

III. Этерификация спиртов неорганическими и органическими кислотами:

А) спирт + кислородсодержащая неорганическая кислота



Пропитывая нитроглицерином разные наполнители, получают динамит (изобрёл А. Нобель). Раствор нитроглицерина используют как лекарственный препарат для лечения болезней сердца.



А. Нобель
(1833 - 1896)

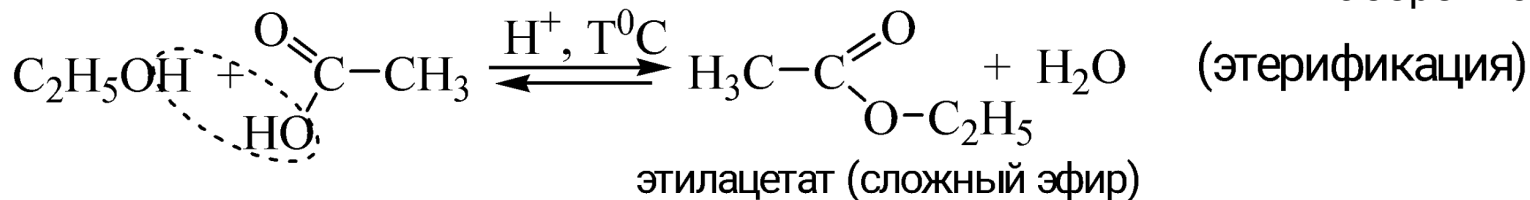
Из письма А. Нобеля:

«Разве не ирония судьбы, что мне прописали принимать нитроглицерин?».



Памятник А. Нобелю
на Петроградской
набережной СПб

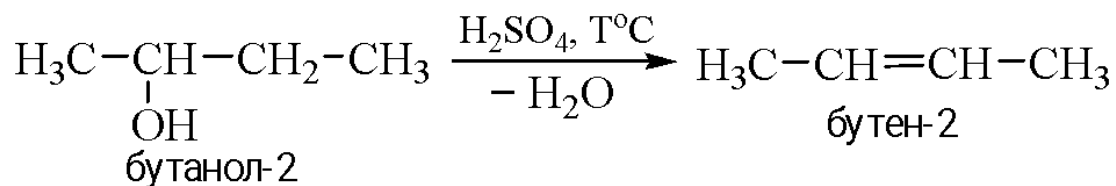
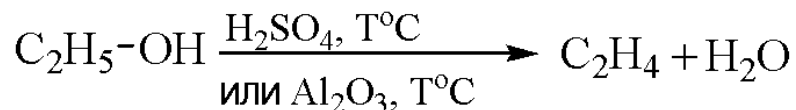
Б) спирт + карбоновая кислота



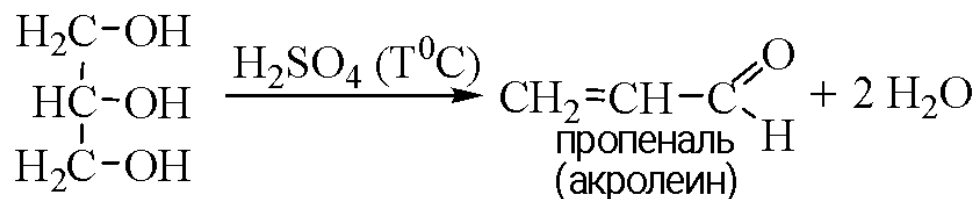
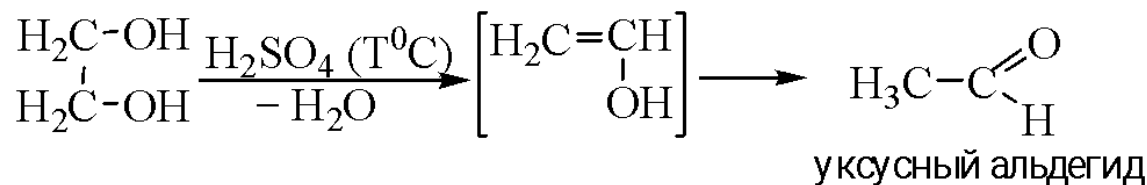
- фенолы с карбоновыми кислотами не реагируют

IV. Реакции дегидратации спиртов

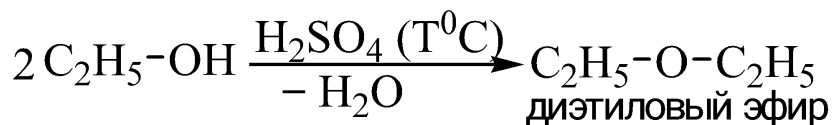
а) внутримолекулярная дегидратация



Дегидратация спиртов идёт по правилу Зайцева: H-атом отщепляется от наименее гидрированного C-атома.



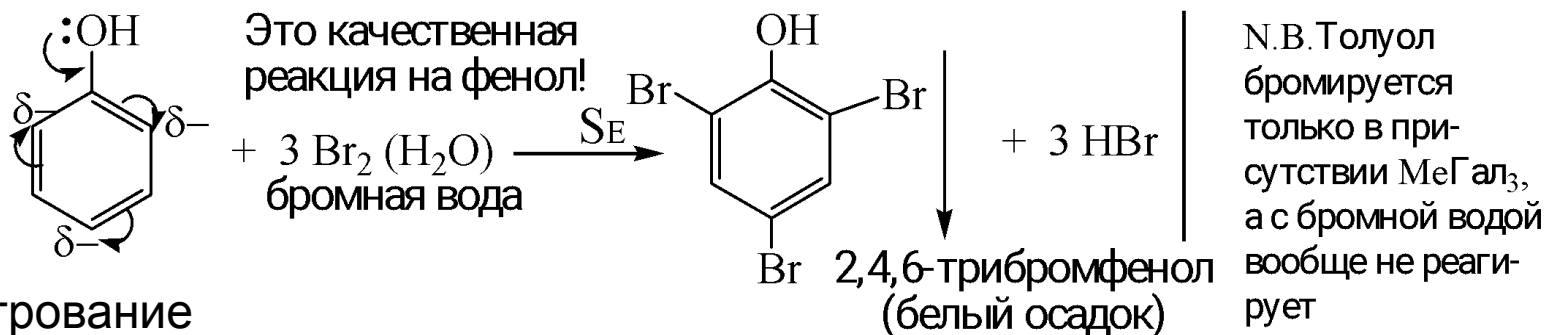
б) межмолекулярная дегидратация



V. Реакции замещения в бензольном кольце фенолов.

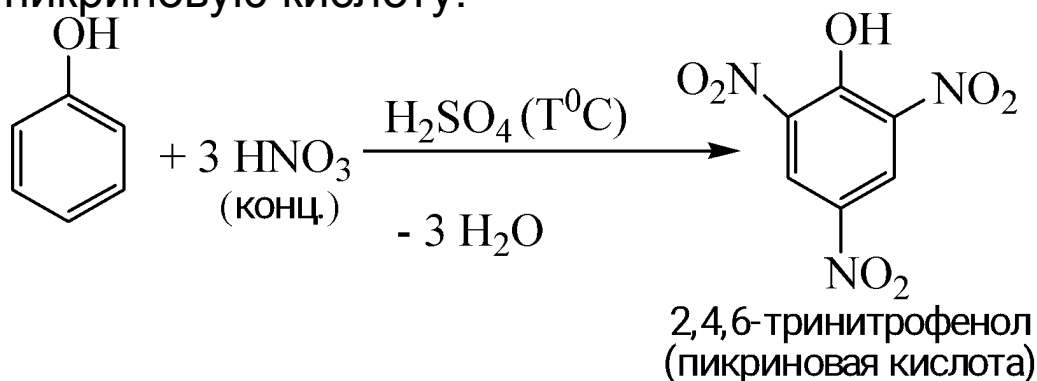
ОН-группа данирует е-плотность в бензольное кольцо и облегчает протекание реакций замещения по сравнению с бензолом! Как заместитель I рода ОН-группа направляет последующие заместители в о- и п- положения (т.к. в этих положениях кольца е-плотность становится максимальной).

1. Галогенирование:



2. Нитрование

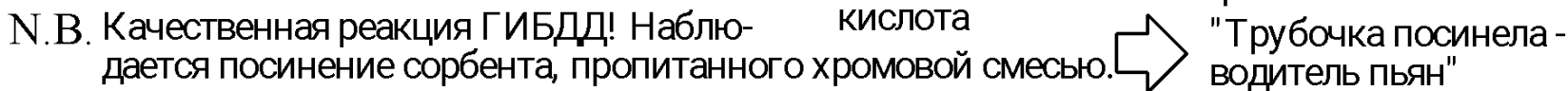
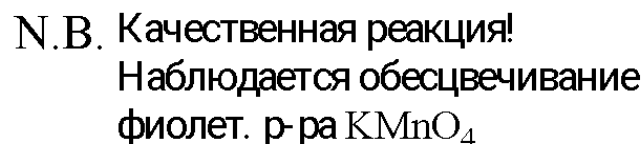
- нитрованием фенола в присутствии серной кислоты получают взрывчатое соединение - пикриновую кислоту:



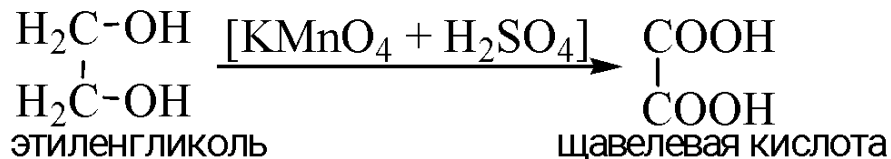
N.B. Пикриновая кислота обладает более сильными кислотными свойствами, чем фенол и окрашивает лакмус в красный цвет!

-по продуктам окисления спирта можно сделать вывод о его строении:

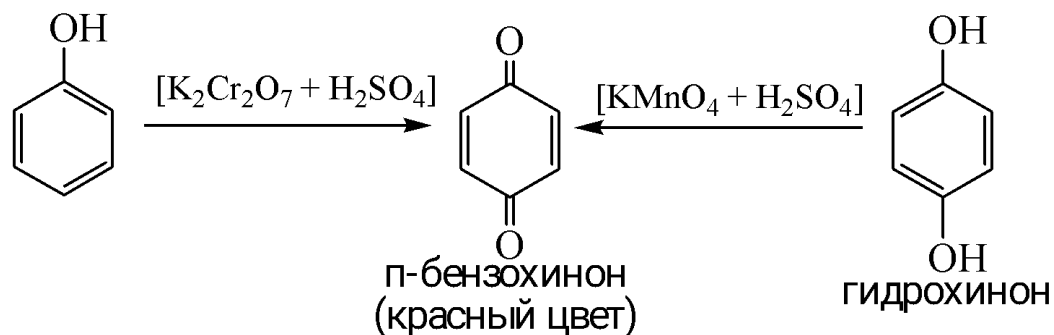
При действии более сильных окислителей возможно окисление первичных спиртов до карбоновых кислот (вторичные спирты и в этом случае окислятся до кетонов):



При окислении диолов образуются двухосновные карбоновые кислоты:

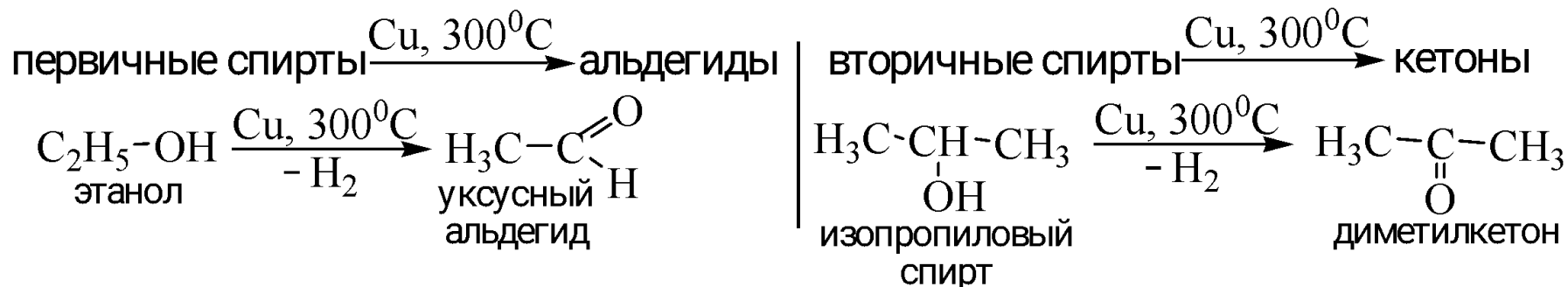


- фенолы легко окисляются из-за донорного влияния ОН-группы



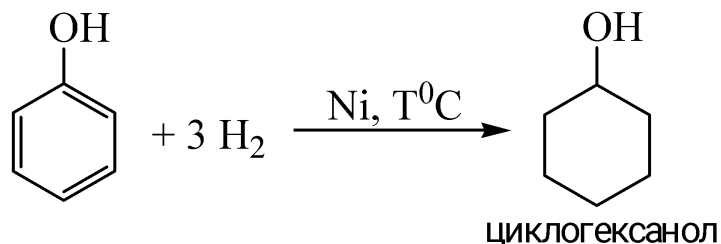
При окислении фенола перманганатом калия изменения окраски раствора не наблюдается, т.к. продукт также окрашен. Поэтому эта реакция не является качественной на фенолы!

VII. Каталитическое дегидрирование спиртов

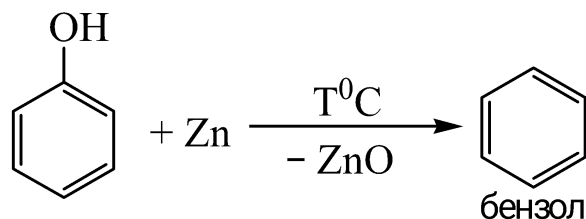


VIII. Восстановление фенолов

1. Гидрирование на никеле



2. Перегонка фенола с цинковой пылью сопровождается восстановлением С-атома при ОН-группе с образованием бензола:



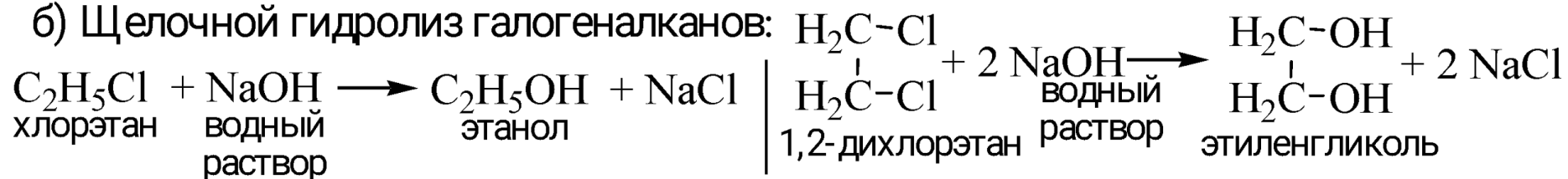
Получение и применение спиртов и фенолов.

I. Получение спиртов

1. Общие способы получения

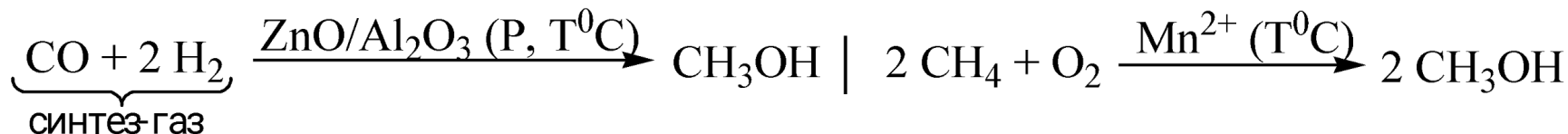
а) Гидратация алкенов (см. тему «Алкены»).

б) Щелочной гидролиз галогеналканов:

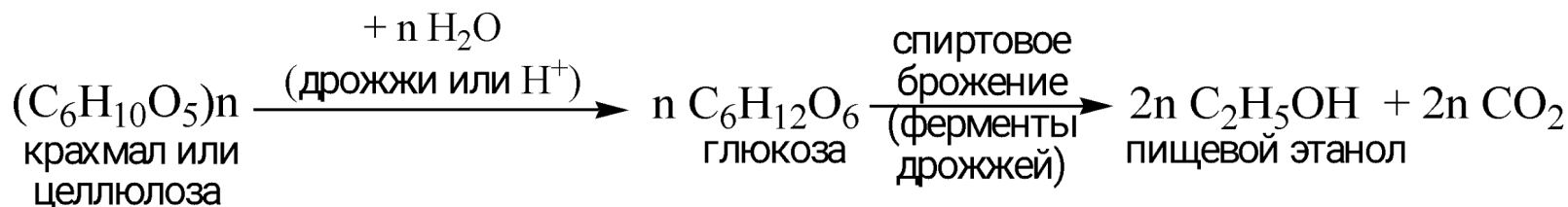


2. Частные способы получения.

а) Метанол получают из синтез-газа или в результате неполного окисления метана:



б) Этанол может быть получен в результате ферментативного гидролиза крахмала (брожение) или смешанного гидролиза целлюлозы:



г) Этиленгликоль получают окислением этилена (см. тему «Алкены и диеновые углеводороды»)

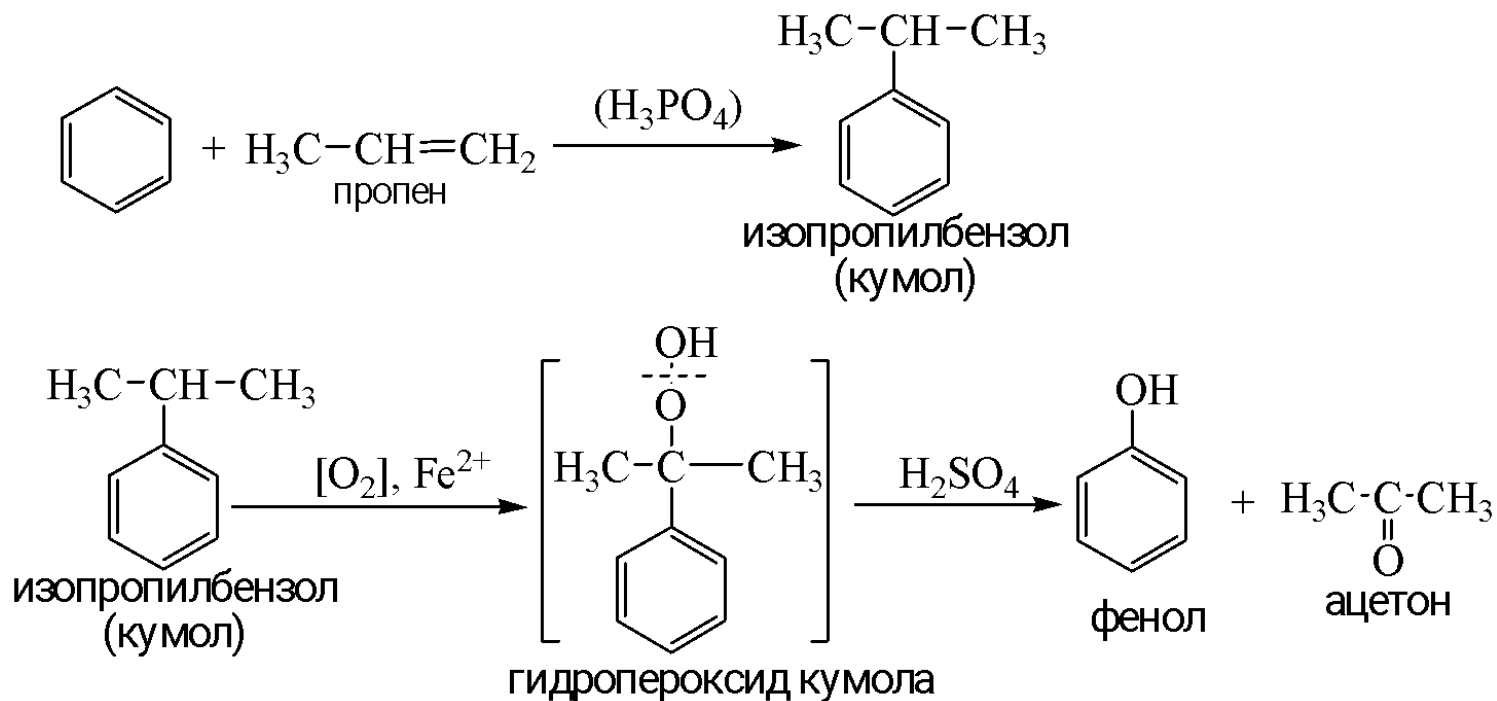
CC1=CC=CC=C1.ClCl>hv>ClC1=CC=CC=C1.Cl[OH]>[NaOH]>OCC1=CC=CC=C1

Получение фенола.

I. В промышленности

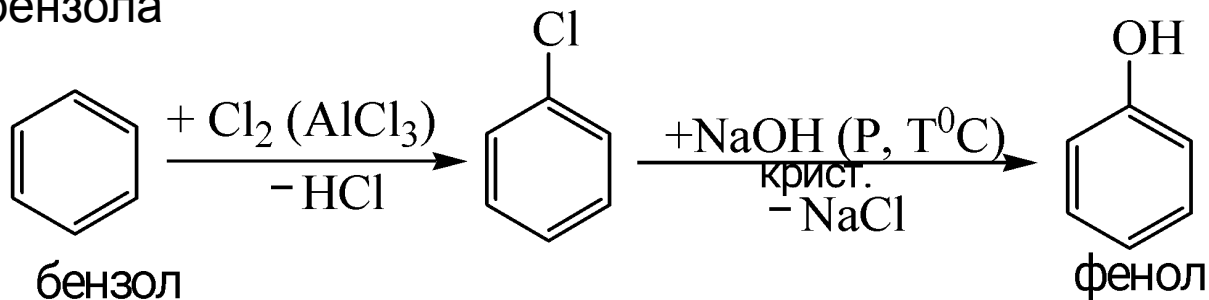
А) Коксохимическое производство - ректификацией каменноугольной смолы (среднее масло 170-230°C).

Б) Кумольный способ (окисление кумола кислородом на металлических катализаторах):

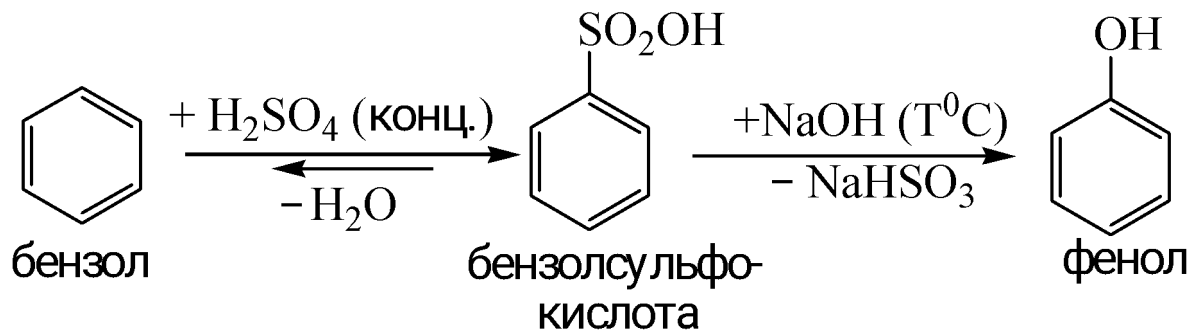


Способ очень выгоден, т.к. помимо фенола получается ценный растворитель – ацетон.

II. В лаборатории
А) из хлорбензола



Б) Из бензола через бензолсульфокислоту.



Применение спиртов и фенолов.

Одноатомные спирты используют как растворители, добавки, улучшающих свойства бензина, сырьё в орг. синтезе. Так, этанол – основное сырьё при производстве каучука (см. тему «Алкены и диены»), уксусной кислоты, алкогольных напитков. Двухатомный спирт этиленгликоль - антифриз и исходное вещество для получения искусственных волокон (лавсан). Глицерин применяется в пищевой промышленности, парфюмерии и медицине. На его основе получают взрывчатые и лекарственные вещества.

Фенол – один из ключевых синтонов для получения красителей (см. тему «Амины»), взрывчатых веществ (пикриновая кислота), фенолформальдегидных смол, полиамидных синтетических волокон (капрон и нейлон) (см. тему «Волокна»), салициловой кислоты и лекарственных препаратов на её основе (аспирин).

Роль спиртов и фенолов в природе.

Производные спиртов входят в состав жиров (глицерин), липидов клеточных мембран, нейромедиаторов (холин).