

СПИРТЫ и ФЕНОЛЫ

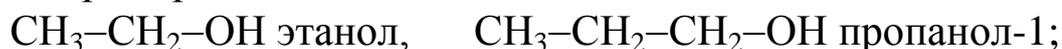
Спирты – это производные углеводородов, в молекулах которых гидроксильная группа –ОН является заместителем атома водорода в главной углеродной цепи. **Фенолами** называют производные ароматических углеводородов, в которые гидроксильная группа связана непосредственно с бензольным кольцом.

Классификация спиртов

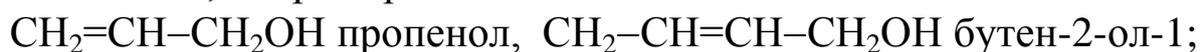
Спирты можно классифицировать по разным признакам.

1. По строению углеводородного радикала:

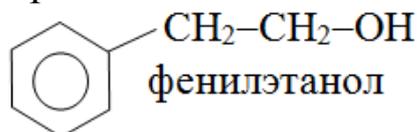
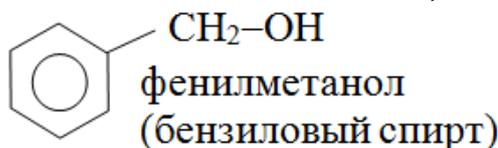
- *предельные*, содержащие предельные углеводородные радикалы, например:



- *непредельные*, содержащие непредельные углеводородные радикалы, например:



- *ароматические*, содержащие ароматические углеводородные радикалы в главной цепи, например:



2. По числу гидроксильных групп (атомности):

- *одноатомные*, содержащие одну функциональную группу, например: $\text{CH}_3\text{--OH}$ метанол, $\text{CH}_2\text{=CH--CH}_2\text{OH}$ пропенол;
- *многоатомные*, содержащие две и более функциональные группы, например: $\text{HOCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH}$ пропандиол-1,3, $\text{HOCH}_2\text{--CHOH--CH}_2\text{OH}$ пропантриол-1,2,3.

3. По расположению гидроксильной группы в углеродной цепи:

- *первичные*, когда гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода, например $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$ этанол;
- *вторичные*, когда гидроксильная группа связана с вторичным атомом углерода, например $\text{CH}_3\text{--CHOH--CH}_3$ пропанол-2
- *третичные*, когда гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода, например 2-метилпропанол-2.

Номенклатура, изомерия и гомологические ряды одноатомных спиртов

Систематические названия спиртов образуются от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса *-ол* и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо). Нумерацию цепи начинают с того края, к которому ближе расположена гидроксильная группа. В таблице приведены названия первых представителей гомологических рядов одноатомных спиртов и их изомеров.

Таблица 1. Систематические и тривиальные названия спиртов

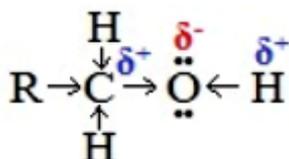
<i>Систематическое название</i>	<i>Тривиальное название</i>	<i>Формула</i>
Предельные спирты		
метанол	метиловый спирт	$\text{CH}_3\text{—OH}$
этанол	этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
пропанол-1	н-пропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
пропанол-2	изопропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$
бутанол-1	н-бутиловый спирт	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
бутанол-2	изобутиловый спирт	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHOH—CH}_3$
2-метилпропанол-1		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{—} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Непредельные спирты		
пропен-2-ол-1	аллиловый спирт	$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—OH}$
бутен-2-ол-1		$\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—OH}$
бутен-3-ол-1		$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
бутен-3-ол-2		$\text{CH}_2\text{=CH—CHOH—CH}_3$
2-метилпропен-2-ол-1		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{—} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Следует отметить, что расположение у одного атома углерода двойной связи и гидроксильной группы, а также двух гидроксильных групп приводит к формированию неустойчивых структур. Например, виниловый спирт $\text{CH}_2\text{=CH—OH}$ легко превращается в ацетальдегид. Поэтому такие вещества в свободном состоянии в природе не встречаются. Гомологический ряд непредельных спиртов начинается с пропенола (см. табл.1).

Для предельных спиртов характерны два вида изомерии: структурная изомерия углеродной цепи и изомерия положения гидроксильной группы. Если в углеводородном радикале появляются двойные связи, то возникает изомерия положения кратной связи и возможность существования пространственных *цис*- и *транс*- изомеров. Примеры изомеров приведены в таблице 1.

Реакционная способность гидроксильной группы

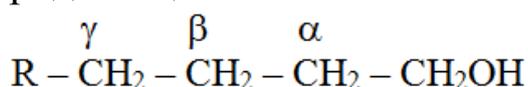
Свойства спиртов и фенолов определяются: строением гидроксильной группы, строением углеводородных радикалов, а также их взаимным влиянием. Появление в структуре углеводородной цепи функциональной группы, содержащей атом кислорода, приводит к перераспределению электронной плотности:



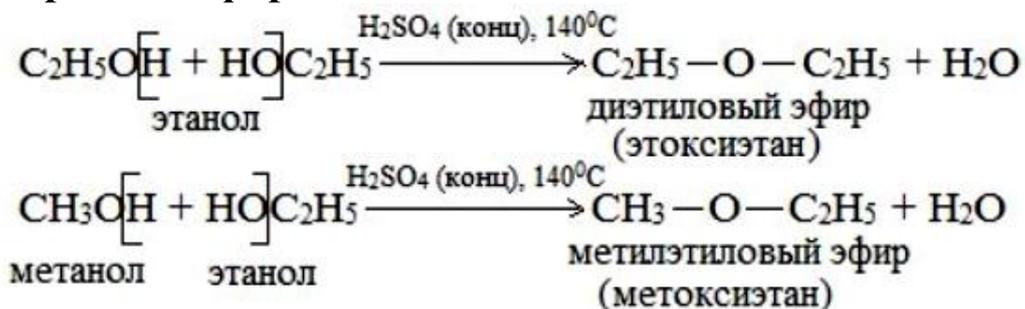
В результате происходит существенная поляризация ковалентных связей С–О, О–Н, и локализация отрицательного заряда на атоме кислорода. В связи с этим для спиртов характерны реакции:

- с **разрывом связи О–Н** и отщеплением водорода, в которых проявляются кислотные свойства спиртов;
- с **разрывом связи С–ОН** и отщеплением ОН-группы, в которых проявляются свойства оснований;
- **реакции окисления и дегидрирования** приводят к образованию карбонильных соединений: альдегидов и кетонов.

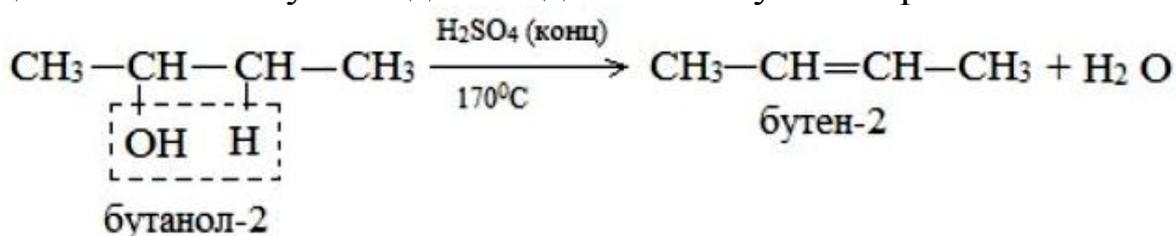
Углеводородные радикалы в составе спиртов сохраняют свои свойства. Влияние гидроксильной группы проявляется в том, что реакции замещения в углеводородном радикале спиртов наиболее активно протекают на ближайшем к спиртовой группе атоме углерода, это положение в углеродной цепи называют α -положением.



Межмолекулярная дегидратация спиртов протекает с образованием **простых эфиров R-O-R'**:



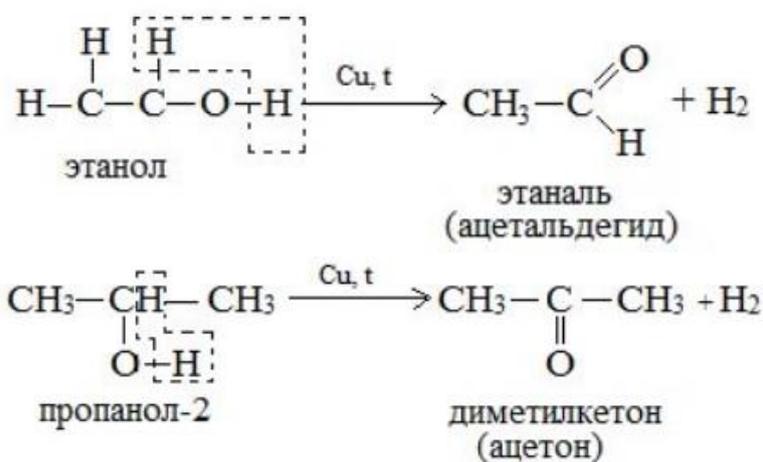
Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием **алкенов**. Протекает при более высокой температуре. В отличие от межмолекулярной дегидратации в процессе этих реакций происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта:



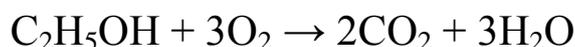
Такие реакции отщепления называются реакциями **элиминирования**. Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит по правилу Зайцева: *атом водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода*.

3. Окисление и дегидрирование спиртов.

- Дегидрирование первичных спиртов приводит к образованию альдегидов, вторичных – кетонов:



- Горение или полное окисление:

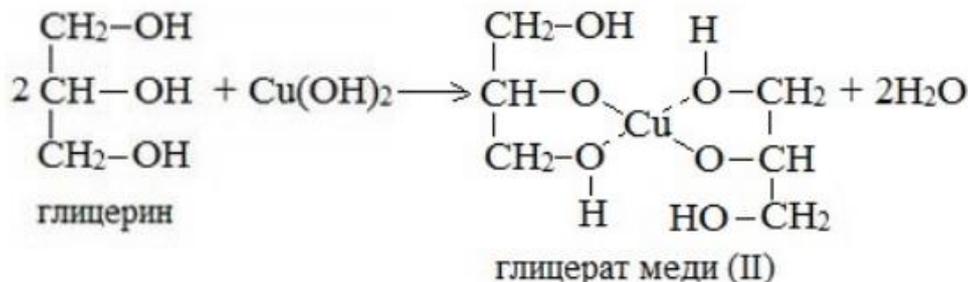


- Неполное окисление под действием KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приводит к образованию карбонильных соединений:



Особенности химических свойств многоатомных спиртов

Многоатомные спирты по химическим свойствам сходны с одноатомными спиртами. В реакции с разрывом связи O-H они вступают более активно, поэтому могут вступать в реакции с гидроксидами тяжелых металлов (например $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Реакция с гидроксидом меди (II) является качественной на многоатомные спирты:

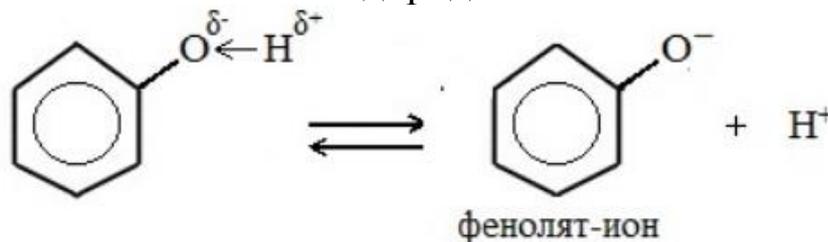


Образующийся в реакции глицерат меди (II) обладает интенсивной синей окраской.

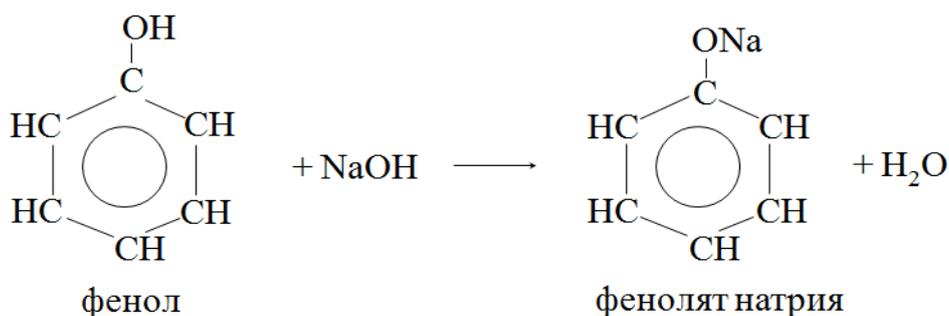
Многоатомные спирты взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров. Глицерин образует с высшими жирными кислотами сложные эфиры, которые представляют собой **жиры и масла**. При взаимодействии глицерина с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты образуется нитроглицерин, который используют в медицине как сердечнососудистый препарат, а также при производстве бездымного пороха.

Особенности химических свойств фенолов

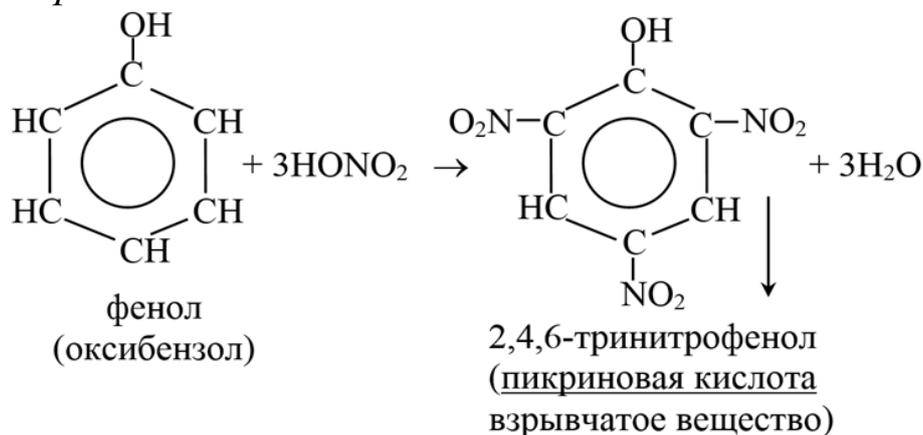
Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, т.к. за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается. В водной среде фенолы диссоциируют с образованием катиона водорода:



Реакции с участием гидроксильной группы для фенолов протекают более активно, чем у спиртов. Они легко взаимодействуют со щелочами:



Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто*- и *пара*-положениях:



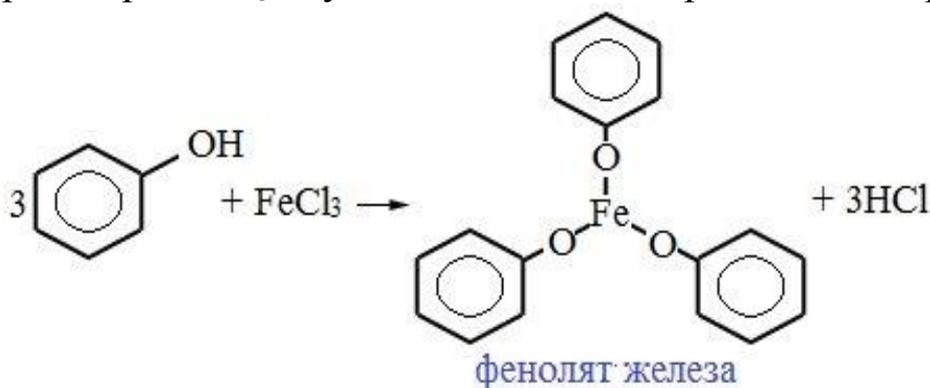
Для фенолов реакции по связям C–O не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца

Раздел 3. СПИРТЫ и ФЕНОЛЫ

за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. При стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет.

Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое синефиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа. Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl_3 служит качественной реакцией на фенол:



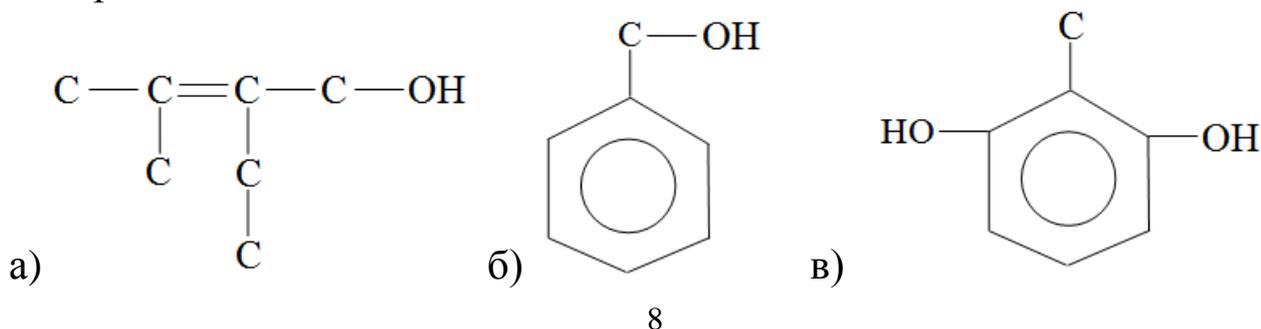
Контрольные вопросы

1. Сформулируйте, какие соединения называют спиртами. В чем различие между спиртами и фенолами?

2. По каким признакам можно классифицировать спирты? Приведите классификацию спиртов.

3. К каким группам спиртов относятся соединения: 2-метилпропанол-1, бутен-2-диол-1,4, 2-фенилпропанол-2, 2-метилфенол, 3-фенилбутен-2-ол-1? Составьте их структурные формулы.

4. В чем особенности номенклатуры спиртов? Расставьте атомы водорода и назовите соединения:



Раздел 3. СПИРТЫ и ФЕНОЛЫ

5. Назовите виды изомерии, характерные для спиртов. Приведите примеры изомеров для соединения: 1-фенилбутен-2-ол-1.

6. В чем особенности реакционной способности гидроксильной группы? Назовите типы взаимодействий характерные для спиртов.

7. Составьте схемы реакций, протекающих с разрывом связи RO–H в гидроксильной группе на примерах: а) взаимодействие пропилового спирта с натрием, б) этерификация изопропанола и метановой кислоты.

8. Составьте схемы реакций, протекающих с разрывом связи RC–OH между атомом углерода и гидроксильной группой спирта на примерах: а) взаимодействие глицерина с HCl, б) межмолекулярная дегидратация этанола, в) внутримолекулярная дегидратация пропанола-1.

9. Приведите примеры реакций окисления и дегидрирования для бутанола-2.

10. Какие реакции используют для обнаружения многоатомных спиртов и фенола?

11. Назовите спирты, имеющие применение в пищевых технологиях.