



Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет им. акад. И. П. Павлова
Кафедра общей и биоорганической химии

Спирты

Спирты и фенолы

Спирты - производные углеводородов, в молекулах которых есть одна или несколько гидроксильных групп **ОН**.

Общая формула предельных одноатомных спиртов и простых эфиров:



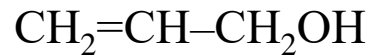
где **R** – углеводородный радикал; **ОН** – гидроксигруппа.

КЛАССИФИКАЦИЯ

1. По характеру радикала R: насыщенные и ненасыщенные:

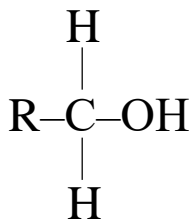


этиловый спирт

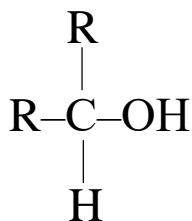


проп-2-ен-1-ол

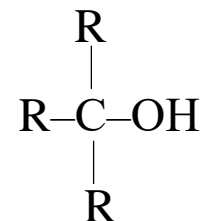
2. По характеру углерода, с которым соединена OH – группа: первичные, вторичные и третичные спирты:



первичный



вторичный

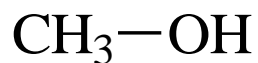


третичный

КЛАССИФИКАЦИЯ

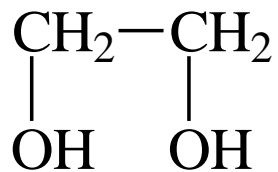
3. По числу гидроксильных групп в молекуле: одноатомные, двухатомные, трёхатомные и т.д.

Одноатомные



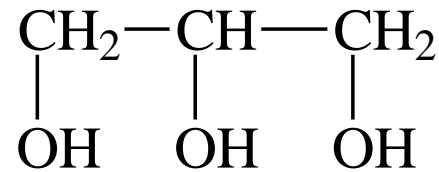
Метанол

Двухатомные

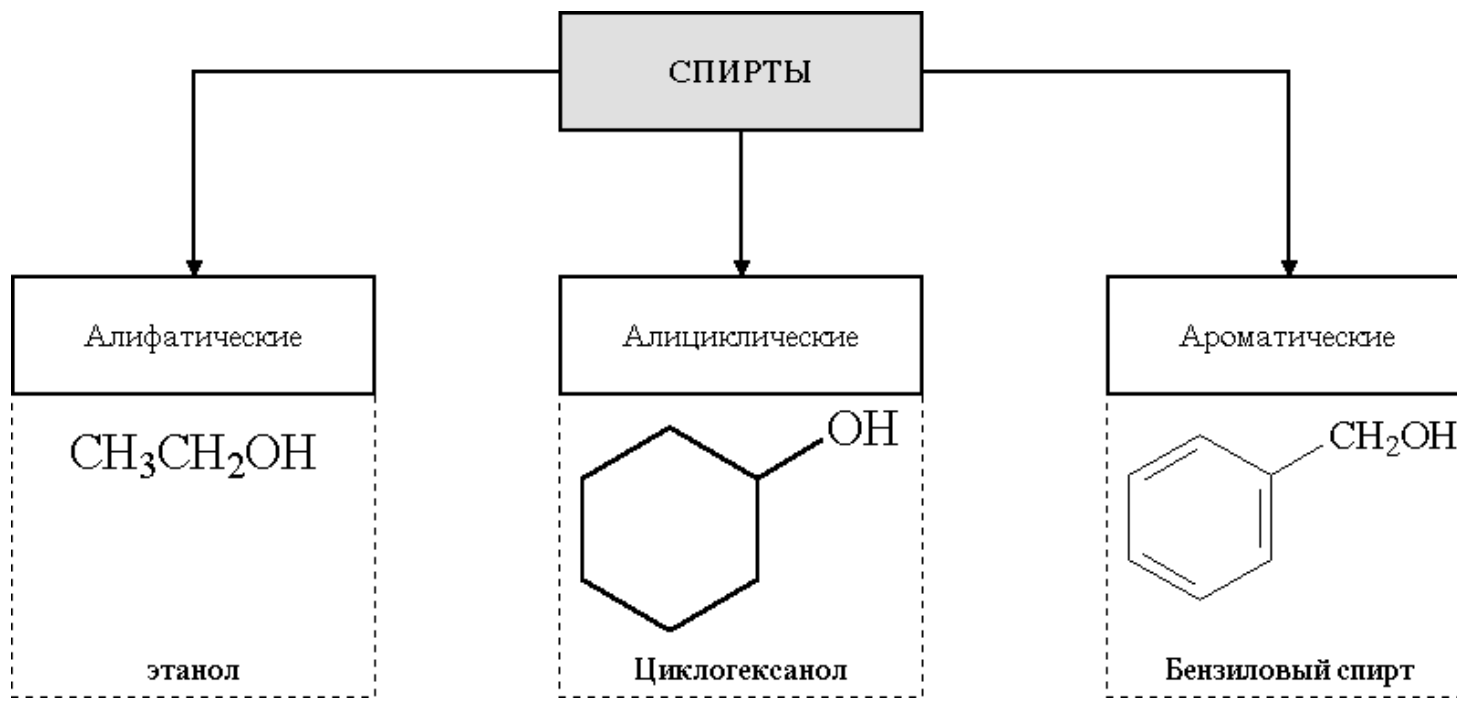


Этан-1,2-диол
(этиленгликоль)

Трёхатомные

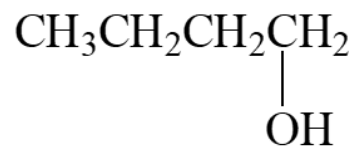


Пропан-1,2,3-триол
(глицерин)

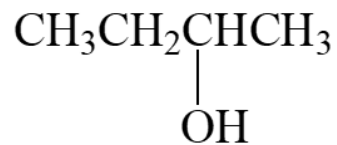


Изомерия

Изомерия положения OH-группы

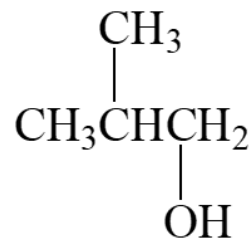


бутанол-1

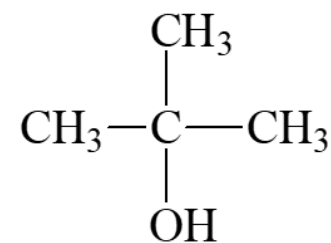


бутанол-2

Изомерия углеродного скелета



2-метилпропанол-1



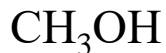
2-метилпропанол-2

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов

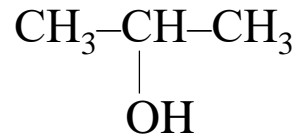
Формула	Название (МСН)	T кип, °C	Историческое название
CH_3OH	метанол	64,7	метиловый (древесный) спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	этанол	78,3	этиловый, винный (медицинский) спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	пропанол	97,2	пропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	бутанол	118	бутиловый спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	пентанол	137,8	амиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	гексанол	155,7	гексиловый спирт

НОМЕНКЛАТУРА

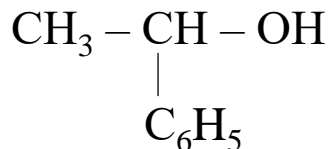
1. Рациональная номенклатура: спирты называют по радикалу, связанному с OH – группой:



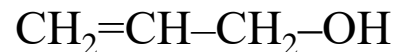
метилловый спирт



изопропиловый спирт

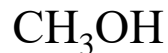


α -фенилэтиловый спирт

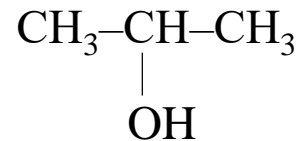


аллиловый спирт

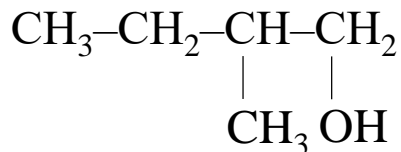
2. Заместительная номенклатура: названия спиртов образуются прибавлением суффикса *ол* к названиям соответствующих углеводородов:



метанол



пропан-2-ол



2-метилбутан-1-ол

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие спирты (до C_{15}) — жидкости, высшие — твердые вещества. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях.

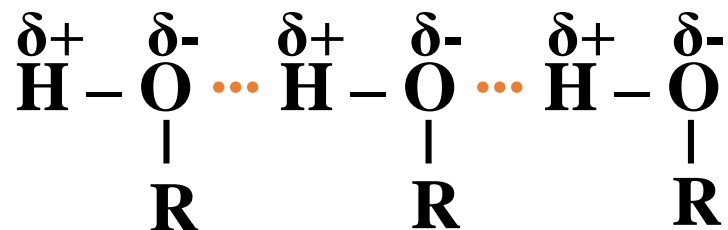
С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает.

По сравнению с соответствующими углеводородами, спирты имеют высокие температуры плавления и кипения, что объясняется ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования водородных связей .

Водородная связь

Атом водорода служит мостиком между двумя электроотрицательными атомами, причем с одним из них он связан ковалентной связью, а с другим – электростатическими силами притяжения. Межмолекулярные водородные связи повышают температуру кипения спиртов, а также их растворимость в воде. Условия образования водородной связи: для образования водородной связи необходимо, чтобы электроотрицательными атомами были F, O, N.

Водородные связи изображают тремя точками:

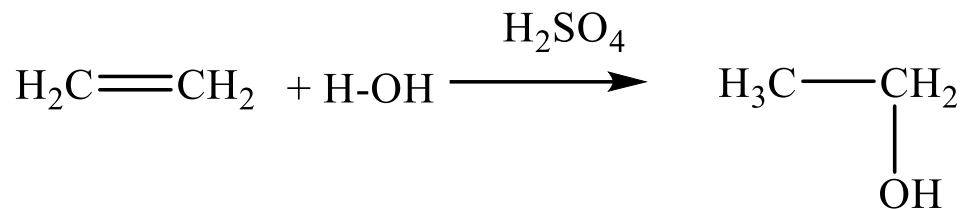


Способы получения одноатомных спиртов

1. Щелочной гидролиз галогеналканов (лабораторный способ):

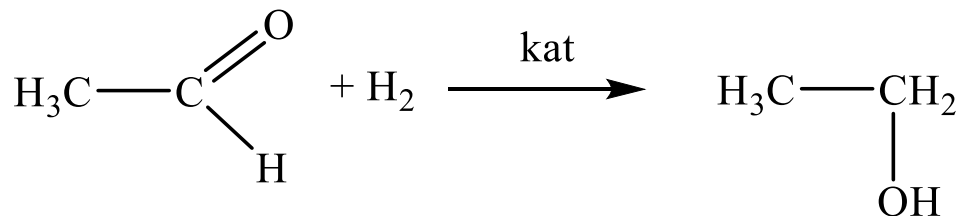


2. Гидратация алкенов (промышленный способ). Присоединение воды к несимметричным алкенам протекает по правилу Марковникова: преимущественно (90%) водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому ;

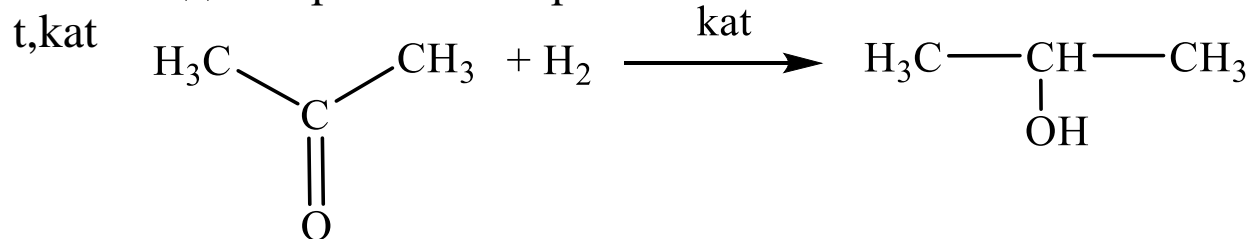


3. Восстановление (гидрирование) карбонильных соединений.

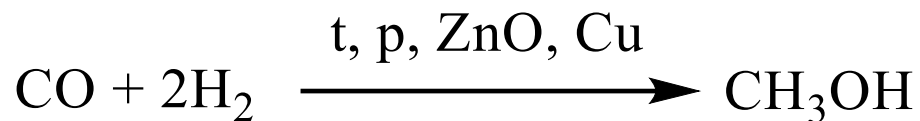
альдегидов до первичных спиртов (кат. Pt, Pd, Co, Ni)



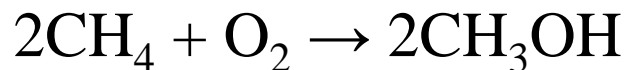
кетонов до вторичных спиртов:



4. Получение метанола из синтез-газа:



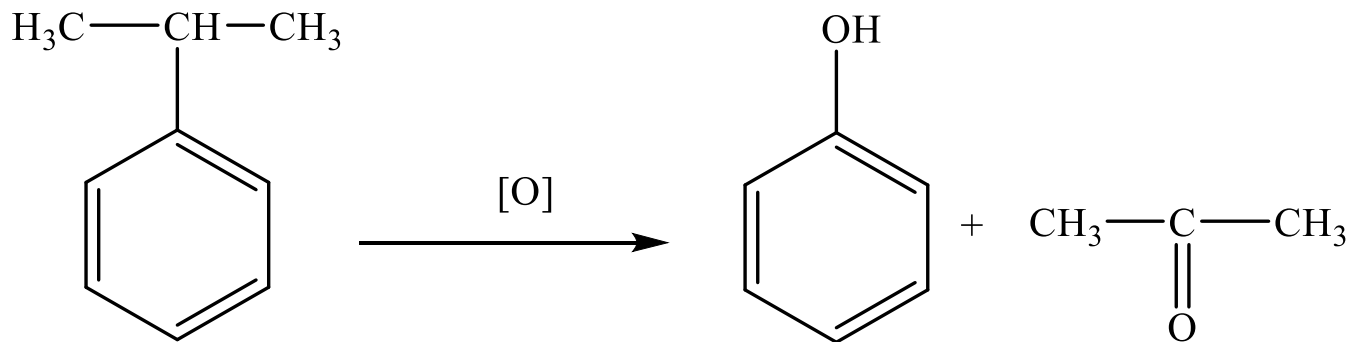
5. Получение метанола окислением избытка метана:



6. Брожением глюкозы получают этанол для медицины и алкогольной промышленности



7. Фенол получают из каменноугольной смолы или окислением кумола

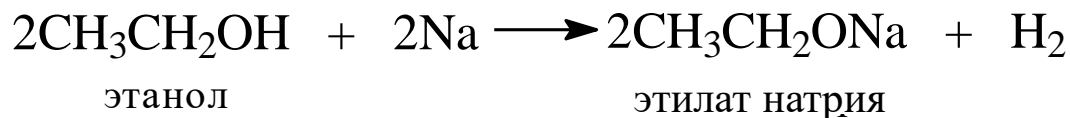


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

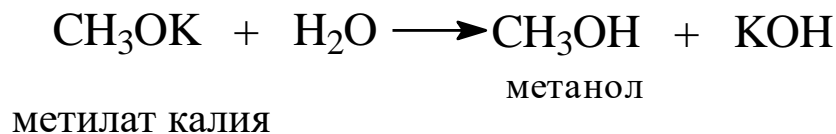
Кислотно-основные свойства

Химия спиртов и фенолов определяется их функциональной группой – **гидроксильной группой ОН**.

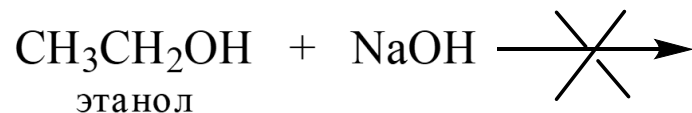
Кислотные свойства (реакции электрофильного замещения; идет с активными металлами (Na, K, Mg, Al)):



Вода обладает более сильными кислотными свойствами, чем предельные спирты

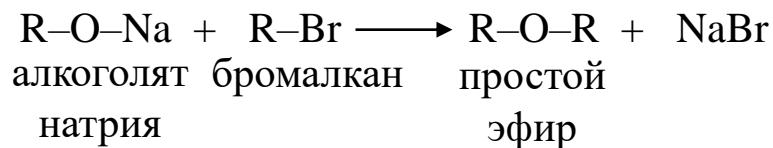


Спирты не могут взаимодействовать с щелочами, так как не обладают достаточной кислотностью



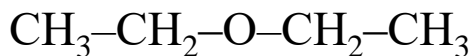
2. Образование простых эфиров R–O–R'

При взаимодействии алкоголятов с алкилгалогенидами получают простые эфиры:

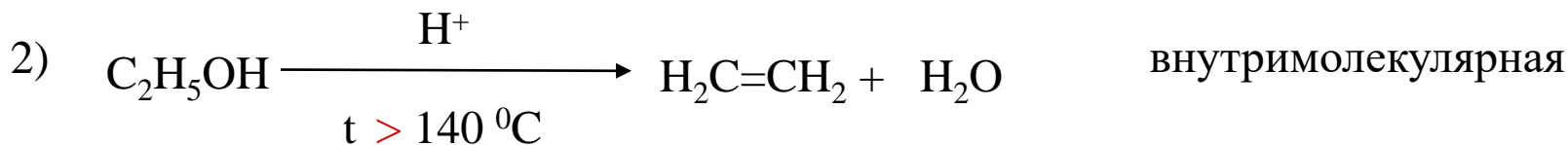
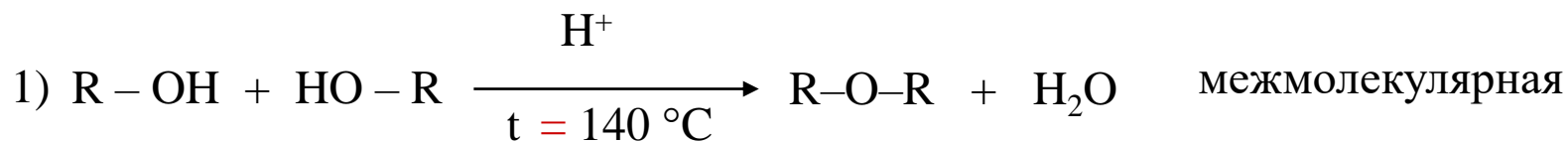


Простые эфиры – химически малоактивные соединения. Разбавленные кислоты, щелочи, Na, на холоду на них не действуют. Но многие из них подвергаются самоокислению (аутоокислению) при контакте с воздухом с образованием взрывоопасных пероксидных соединений. Важнейшим представителем простых эфиров является диэтиловый эфир, который применяется в медицине и как растворитель органических веществ.

3. Дегидратация спиртов:

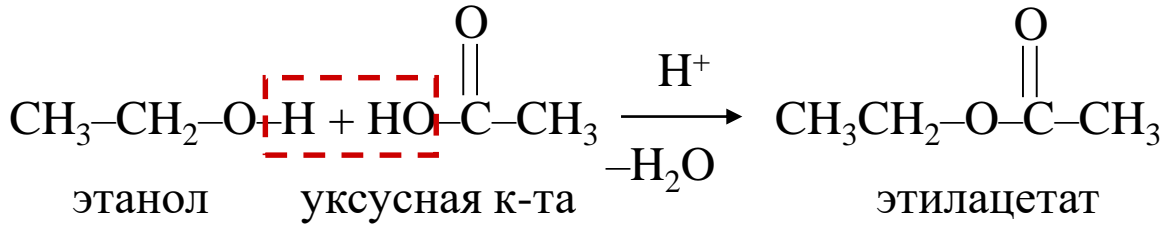
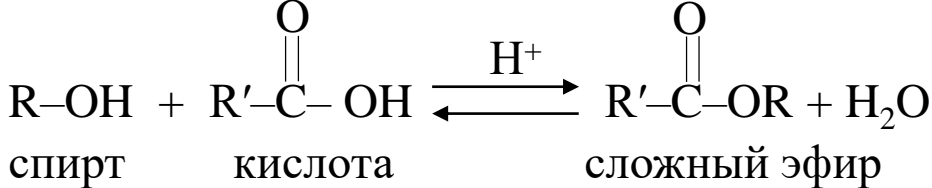


При действии на спирты водоотнимающих средств (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.) происходит межмолекулярное или внутримолекулярное отщепление воды:

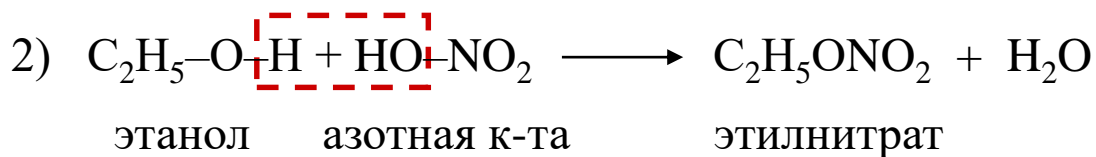
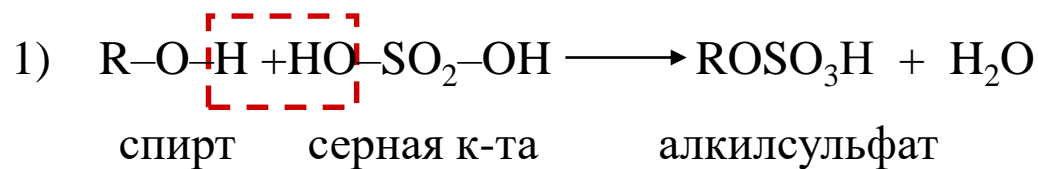


3. Образование сложных эфиров

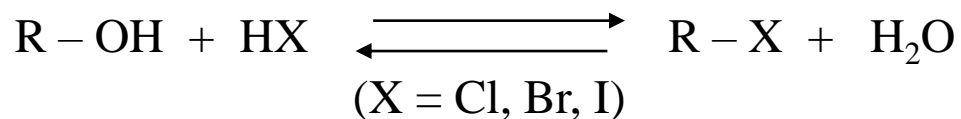
Для спиртов характерна реакция с кислотами с образованием сложных эфиров (реакция этерификации).



Образование сложных эфиров минеральных кислот

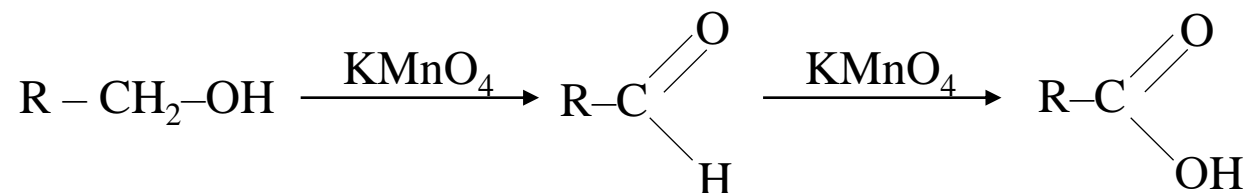


Реакция с галогеноводородами

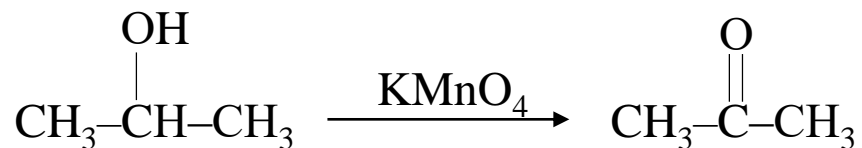


Окисление спиртов:

Спирты легко окисляются при действии обычных лабораторных окислителей: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

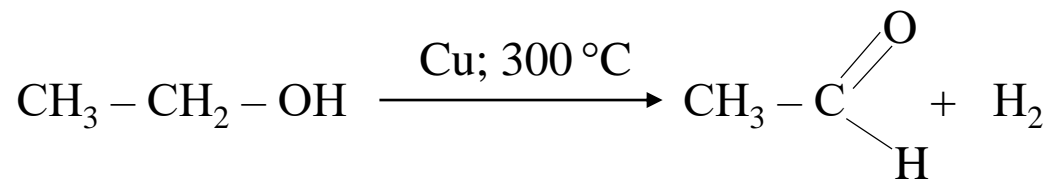


Вторичные спирты образуют кетоны



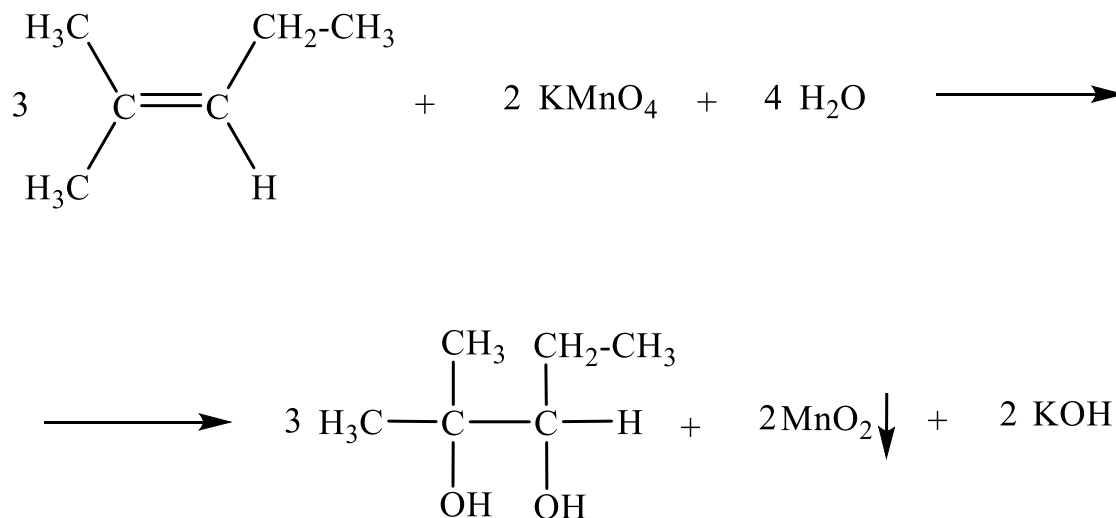
Третичные спирты устойчивы к окислению, но в жестких условиях происходит разрыв углерод-углеродной связи с образованием кетонов и кислот, содержащих меньшее число атомов углерода, чем исходный спирт.

Окисление этанола на медном катализаторе



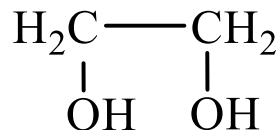
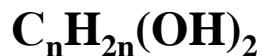
Способы получения диолов

Наряду со способами аналогичными способам получения одноатомных спиртов, двухатомные спирты могут быть получены путём окисления алкенов (реакция Вагнера), например:



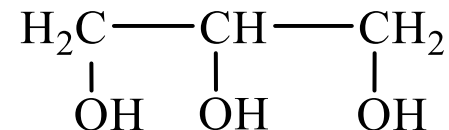
Многоатомные спирты

Диолы



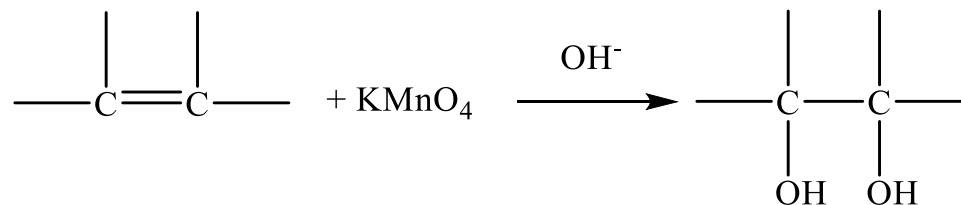
Этиленгликоль
этандиол-1,2

Триолы



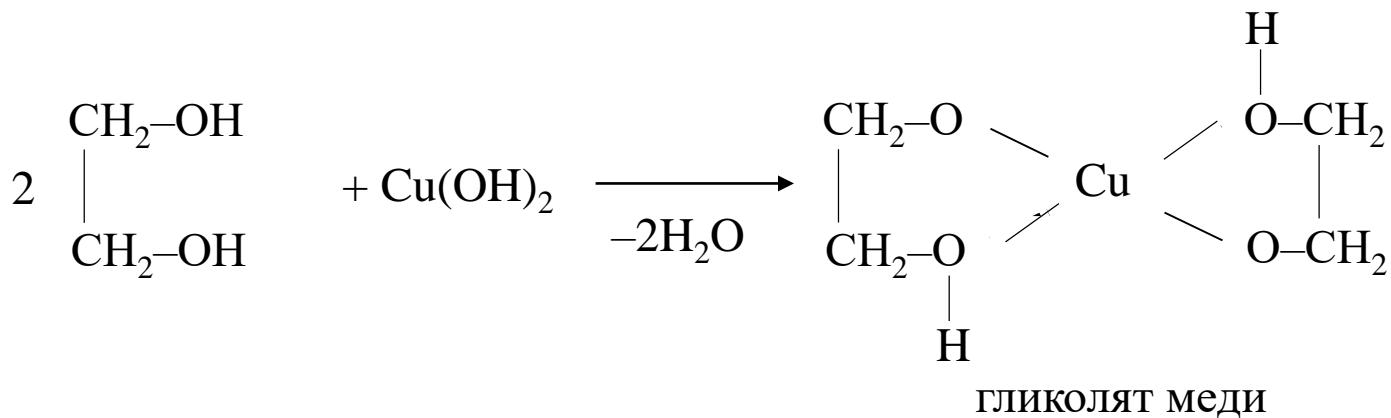
Глицерин
пропантриол-1,2,3

Гликоли получают способами, аналогичными получению одноатомных спиртов (например, щелочной гидролиз галогеналканов), а также мягким окислением алкенов.

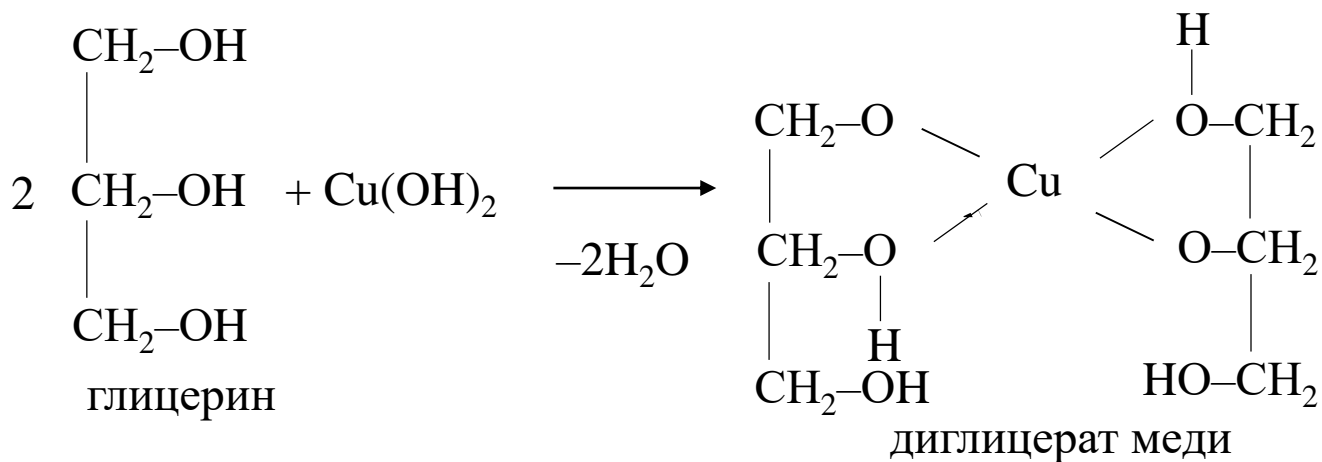


Многоатомные спирты хорошо растворимы в воде, но плохо — в органических растворителях; они имеют высокие температуры кипения.

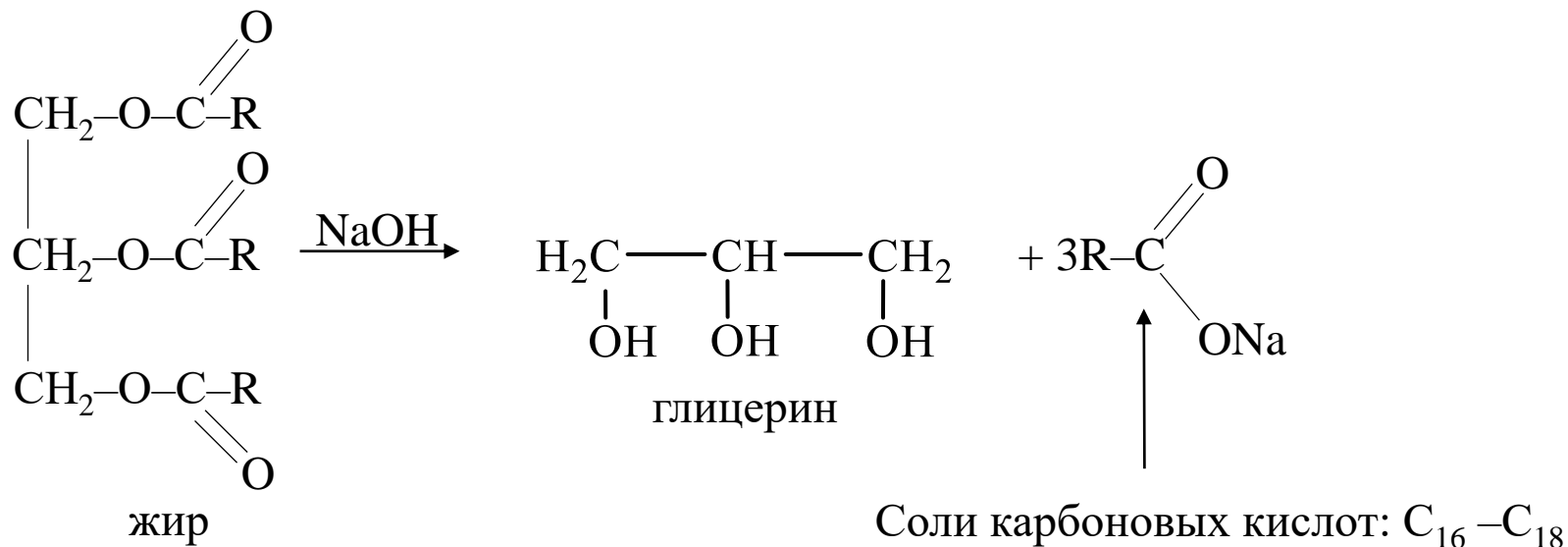
Химические свойства гликолей аналогичны свойствам одноатомных спиртов. Кислотные свойства гликолей выражены сильнее: они дают гликоляты не только со щелочными металлами, но и с $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



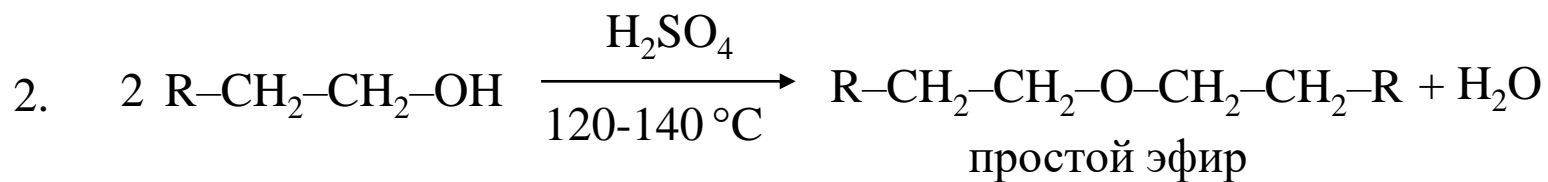
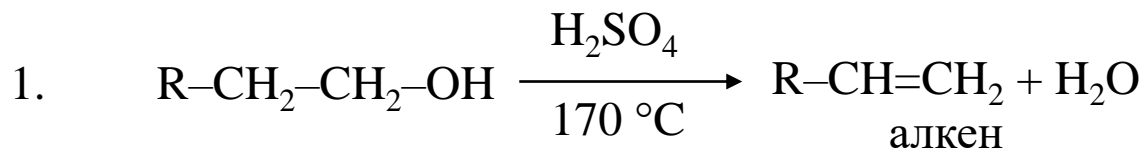
Образование глицератов



Гидролизом жиров можно получить глицерин (пропантриол-1,2,3)

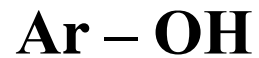


Химические реакции, характерные для спиртов

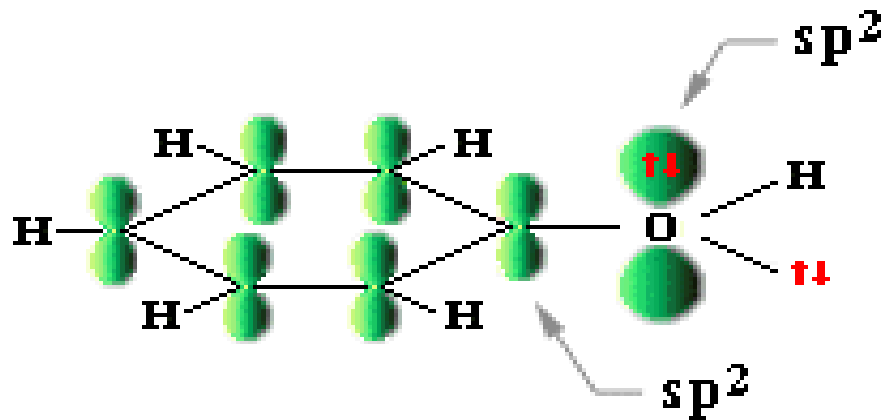


Фенолы

Соединения, в которых **ОН** – группа связана с ароматическим радикалом, называются **фенолами**:



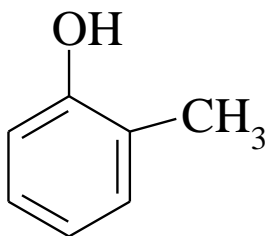
Строение фенола



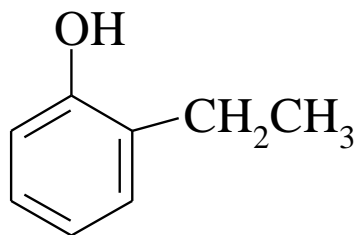
Гомологи фенола различаются по положению углеводородного радикала:

орто-производные, мета-производные, пара-производные. Например,

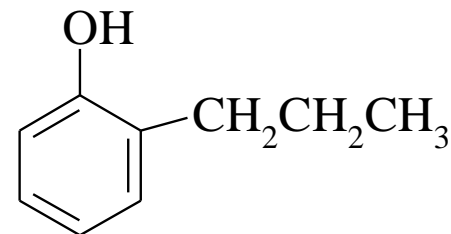
гомологический ряд орто-гомологов фенола начинается так:



орто-метилфенол
о-крезол



орто-этилфенол



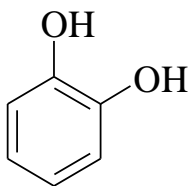
орто-пропилфенол

Изомерия фенолов.

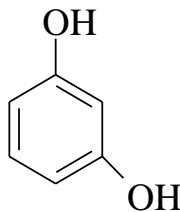
1. Изомерия взаимоположения заместителей в бензольном кольце.

Такой вид изомерии возможен для **дизамещенного** бензола, например:

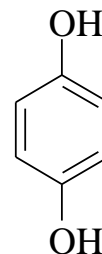
а) дигидроксибензола



орто-дигидроксибензол

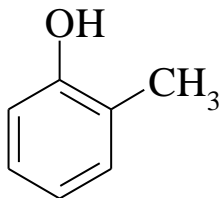


мета-дигидроксибензол

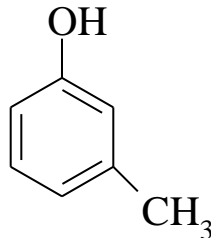


пара-дигидроксибензол

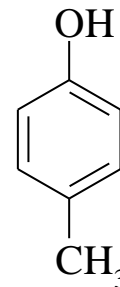
б) крезол



орто-крезол

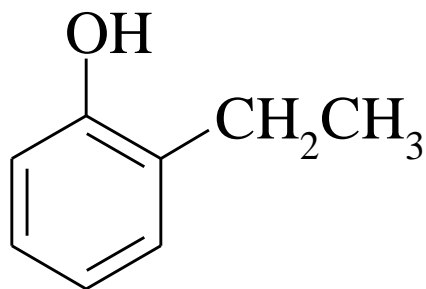


мета-крезол

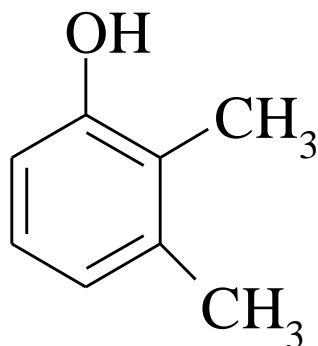


пара-крезол

Изомерия углеводородного радикала. Такой вид изомерии возможен для гомологов фенолов, начиная с **этилфенола**:



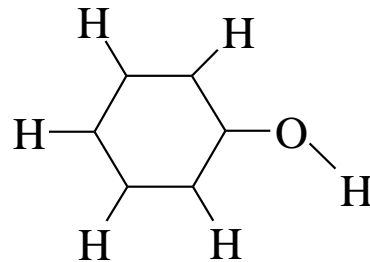
2-этилфенол



2,3-диметилфенол

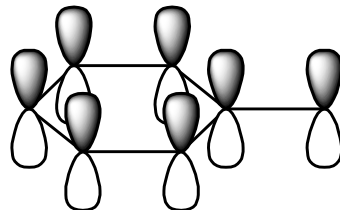
Все атомы углерода и атом кислорода в феноле в состоянии sp^2 -гибридизации валентных орбиталей; располагаются в одной плоскости, образуя σ -скелет молекулы:

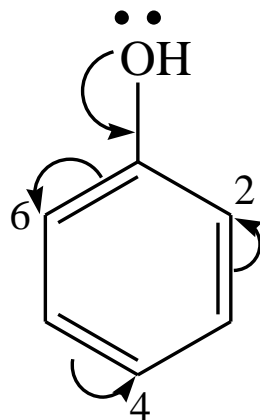
СХЕМА σ -скелета молекулы фенола



Негибридные p -орбитали располагаются перпендикулярно плоскости σ -скелета; взаимно перекрываясь они образуют систему p - π -сопряжения с делокализованной электронной плотностью:

СХЕМА π -системы молекулы фенола





В положениях 2,4,6 возникает частичный отрицательный заряд, который обозначается δ^- (дельта минус) -I +M

Физические свойства фенола.

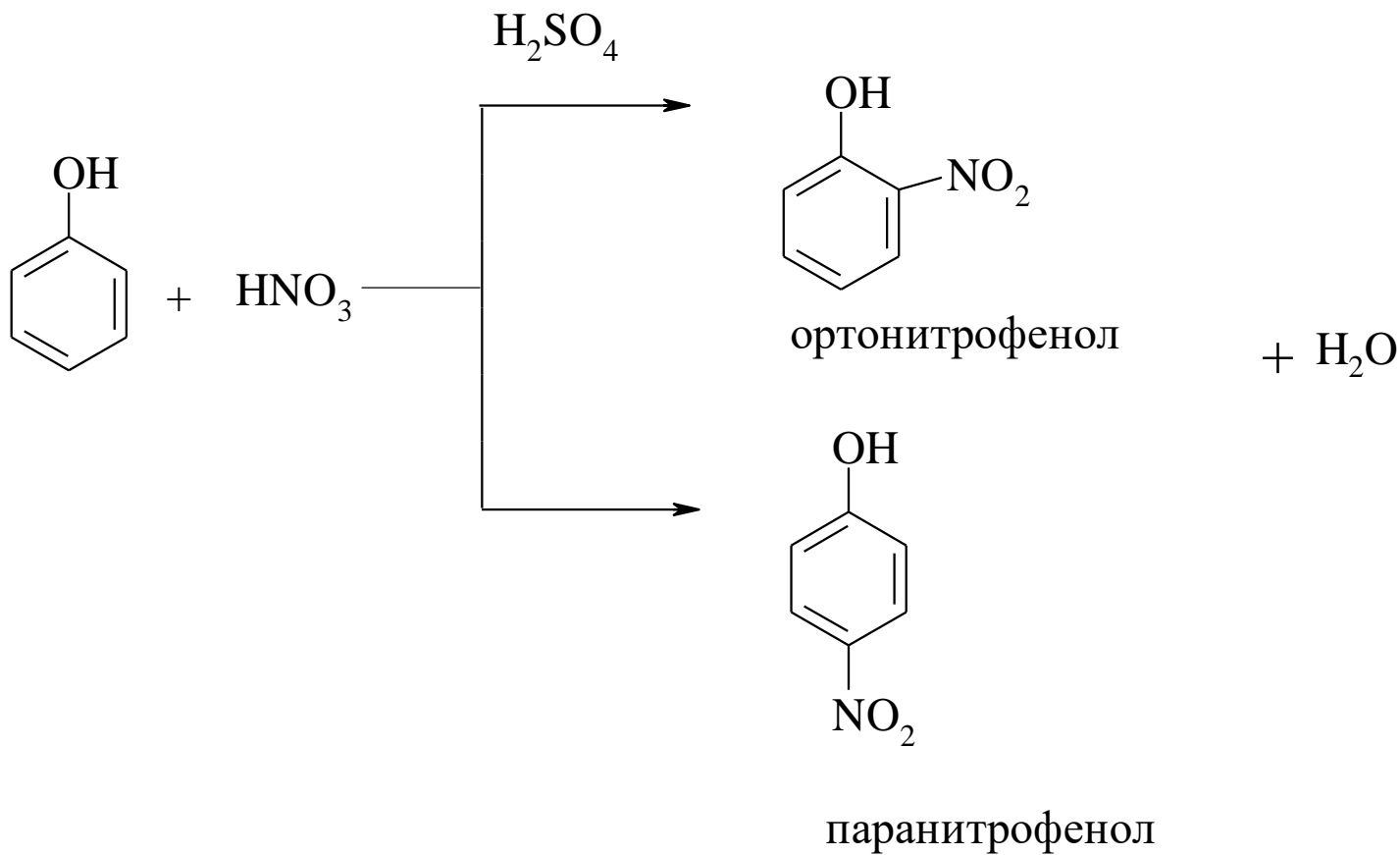
Фенол – при обычных условиях твердое кристаллическое вещество с сильным запахом. t° плавления фенола – 43°C . Фенол плохо растворим в воде, хорошо растворяется в спирте и эфире.

Химические свойства фенола.

1. Свойства фенола, как ароматического соединения.

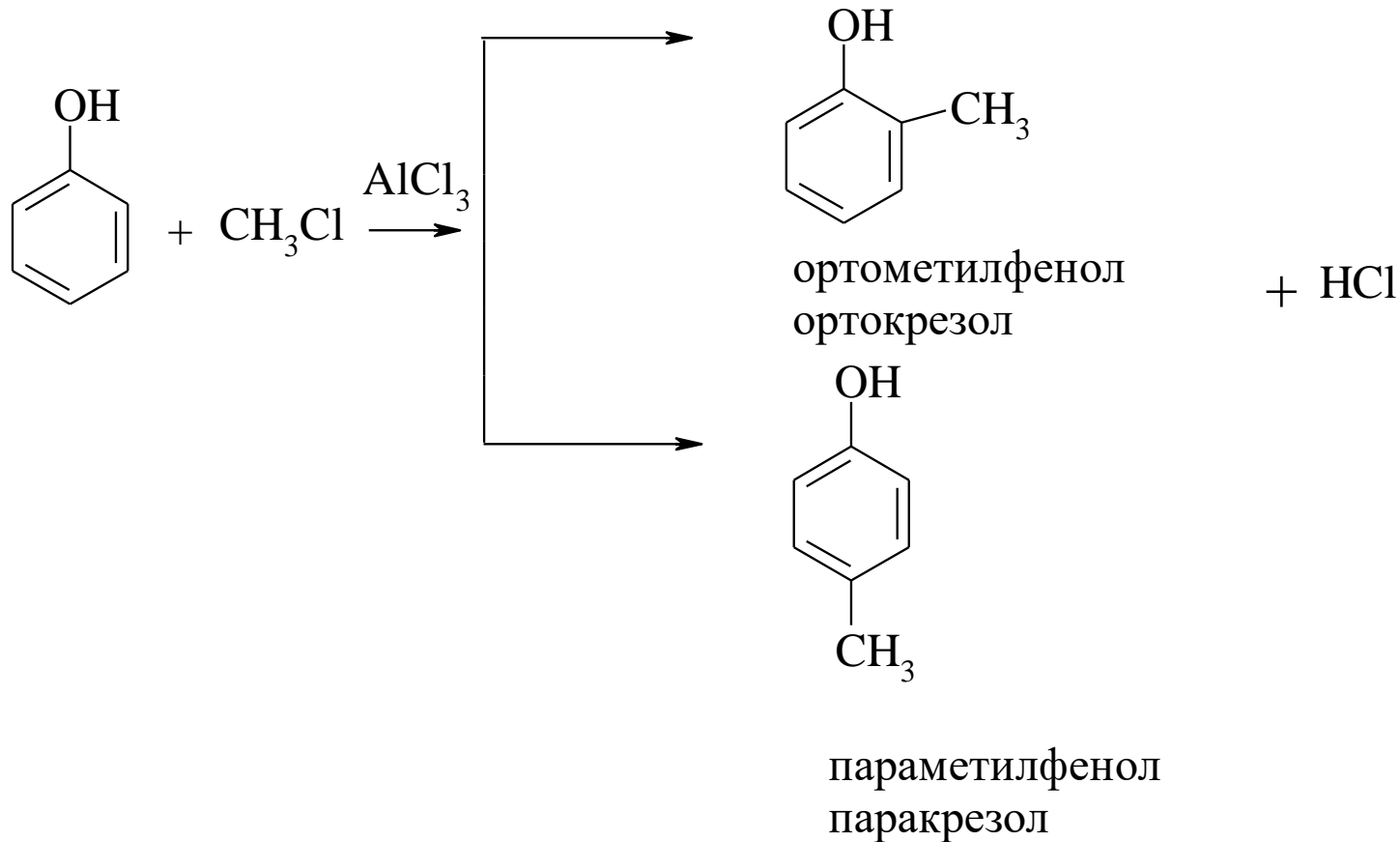
а) Реакции электрофильного замещения атомов водорода.

1) Реакция нитрования:

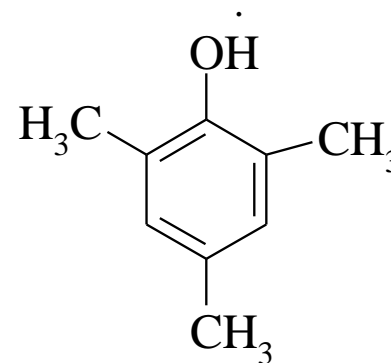


2) Реакция алкилирования (реакция Фриделя – Крафтса):

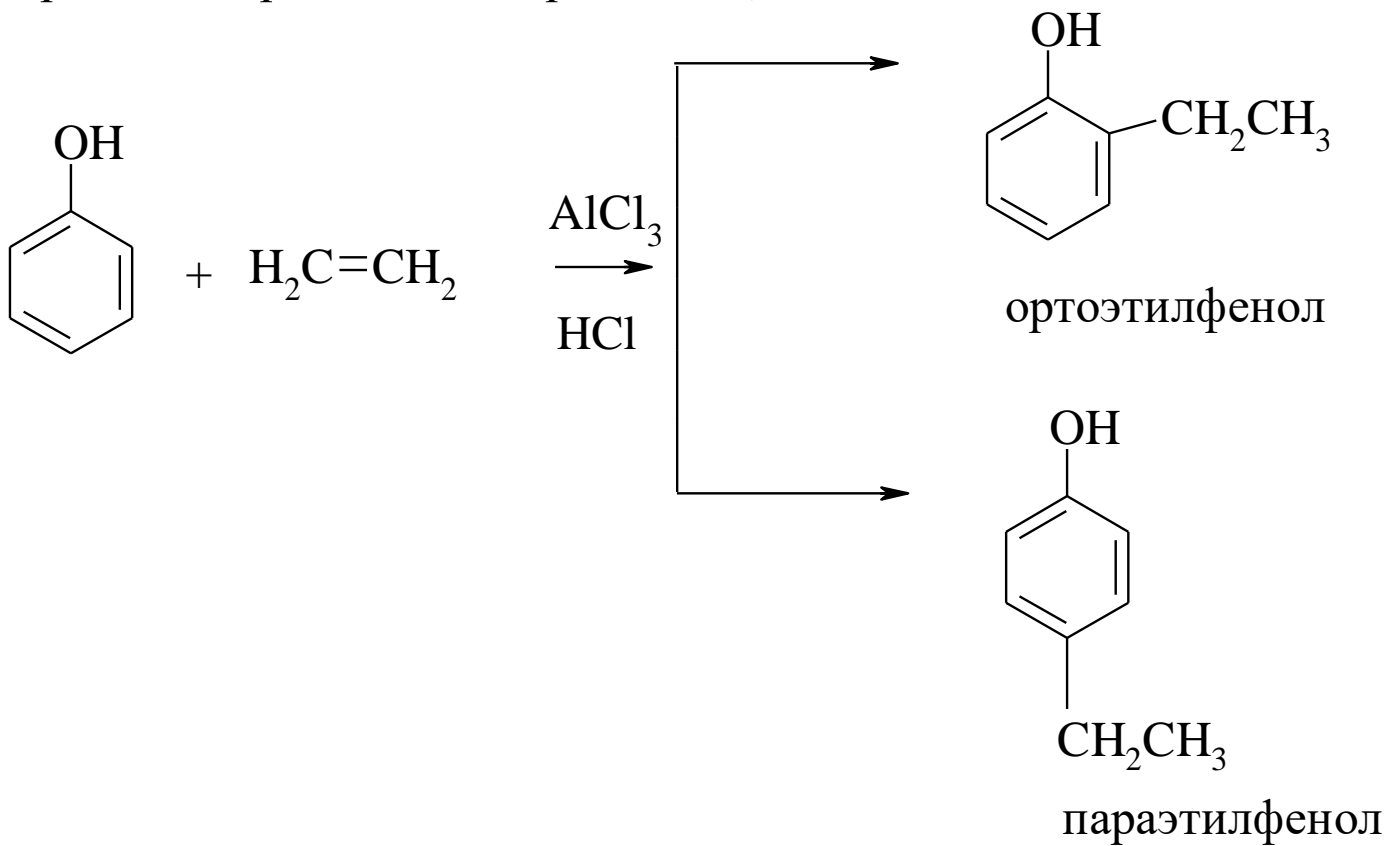
при взаимодействии с галогеналканами образуются гомологи фенола:



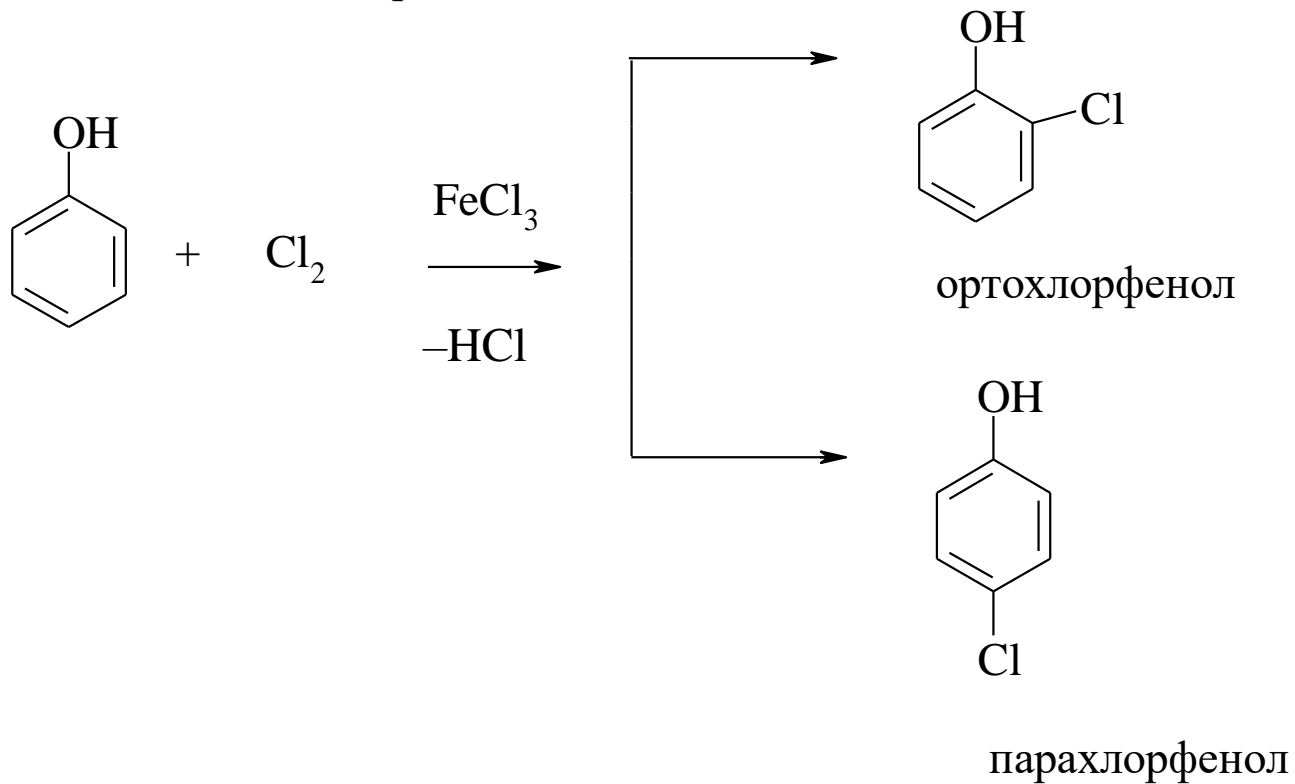
В избытке галогеналкана образуется 2,4,6-триметилфенол:



Алкилирование можно проводить, используя алкен (а также спирты, главным образом, вторичные или третичные):

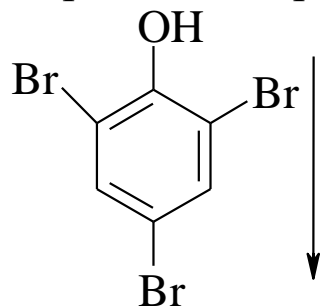


3) Реакция галогенирования:



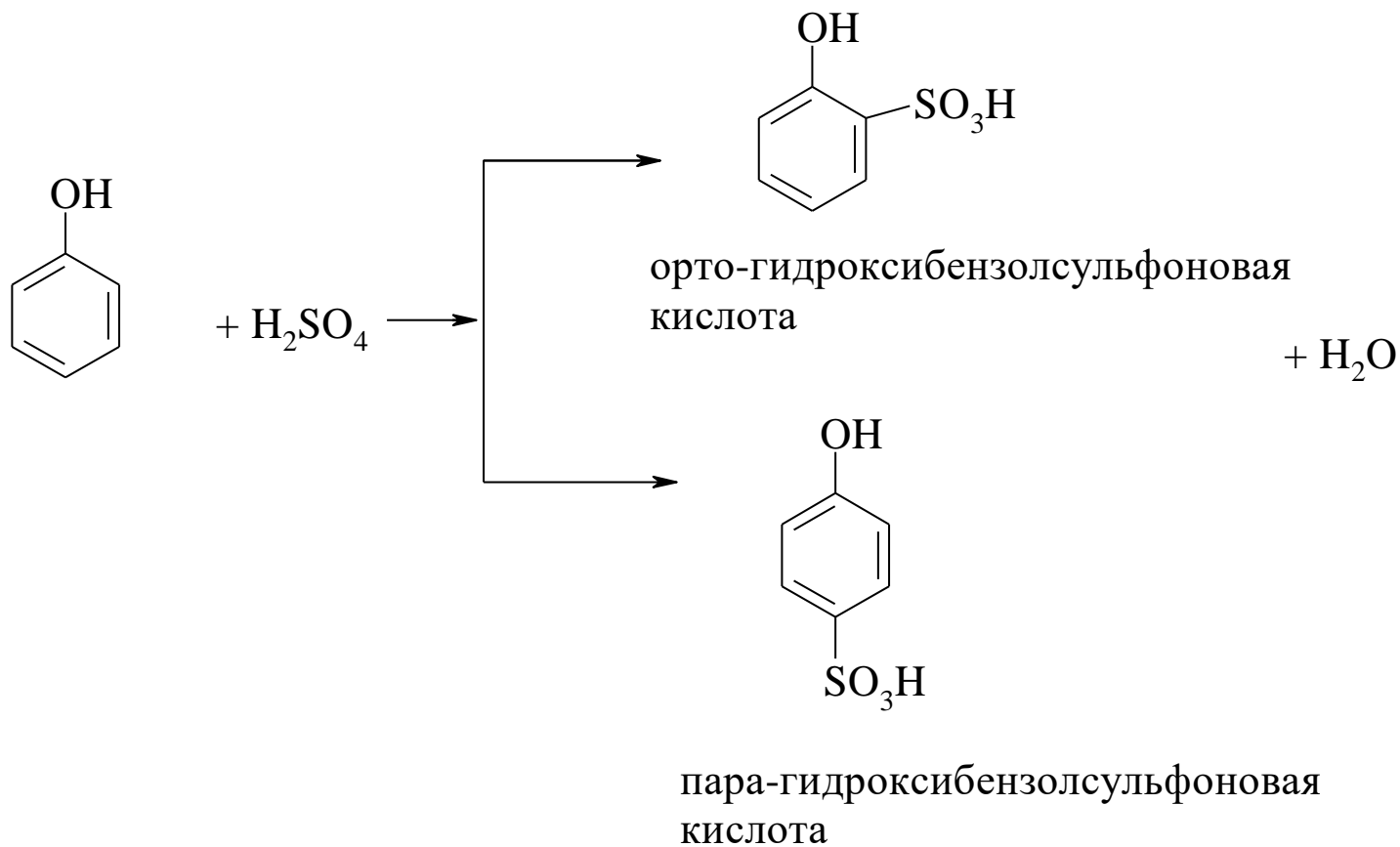
В избытке галогена образуется 2,4,6 – трихлорфенол.

Образование трибромфенола:

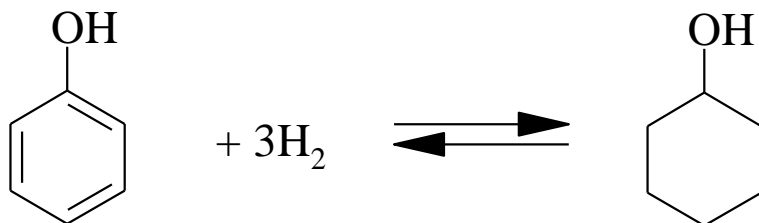


– обесцвечивание раствора брома – бромной воды – и выпадение осадка белого цвета – качественная реакция на фенол.

4) Реакция сульфирования:



б) Реакции присоединения. Каталитическое гидрирование фенолов можно осуществить в газовой фазе при нагревании до 180°C над никелевым катализатором (метод Сабатье и Сандерана), либо в жидкой фазе под давлением:



Реакции фенола как гидроксилсодержащего соединения – реакции с участием OH- группы.

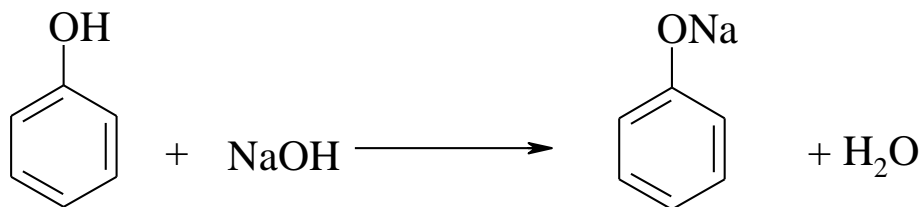
а) Кислотные свойства. Фенол является слабой кислотой, однако, его кислотные свойства выше кислотных свойств спиртов.

1) Реакция с активными металлами. Щелочные и щелочноземельные металлы вытесняют водород из состава фенола.



фенолят натрия

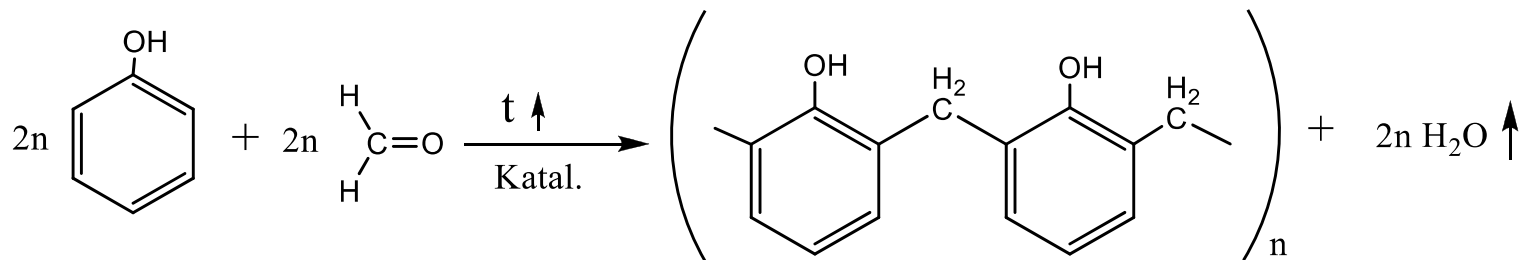
2) Реакции со щелочами. Фенолы растворяются в водных растворах щелочей, образуя феноляты:



Фенол, несмотря на слабые нуклеофильные свойства, образует комплексы с катионами металлов. В частности, взаимодействие фенола с хлоридом железа (III) приводит к образованию ярко-фиолетового комплекса – качественная реакция на фенол.

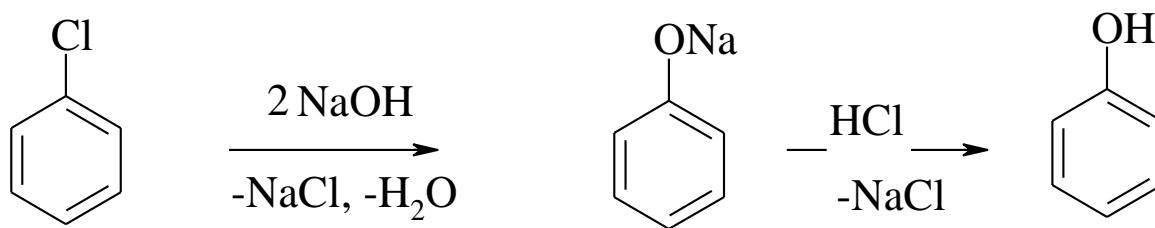
В присутствии малых количеств разбавленных кислот при низкой температуре эти продукты могут реагировать со следующей молекулой фенола.

В упрощённом виде получение ФФС записывают так:

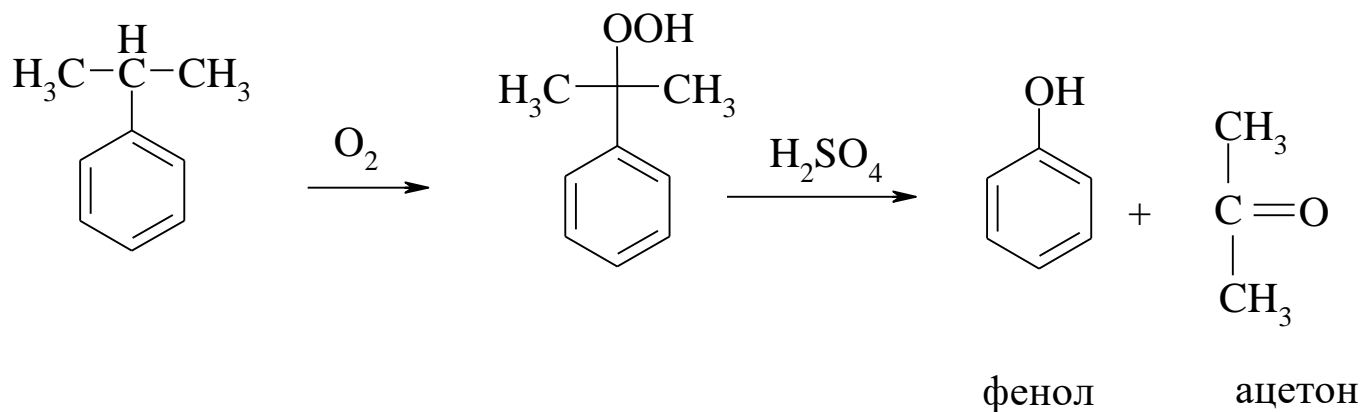


Получение фенола.

1. Щелочной гидролиз галогенбензола. Гидролиз хлорбензола лежит в основе непрерывного промышленного способа получения фенола: хлорбензол и раствор гидроксида натрия пропускают через систему стальных труб длиной 1,5 км, нагретых до 300°C под давлением 150-200 атм:



2. Окисление изопропилбензола (кумола) кислородом, с последующим гидролизом гидропероксида кумола:

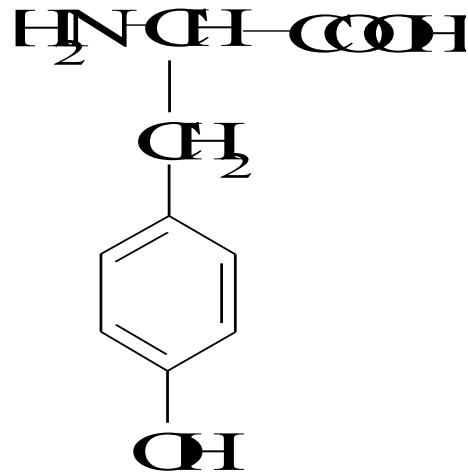


Природными источниками фенола и его гомологов – крезолов являются каменноугольная смола, смола бурых углей и древесный деготь, получаемый при перегонке дерева. Фенолы извлекаются из смол растворением в щелочи (гидроксиде натрия) и последующим осаждением кислотами. Различные фенолы разделяются затем перегонкой.

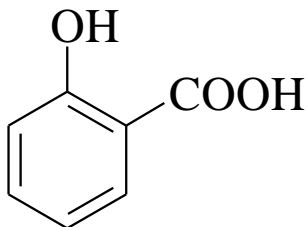
Биологическое значение и применение фенолов.

Фенол является токсичным веществом.

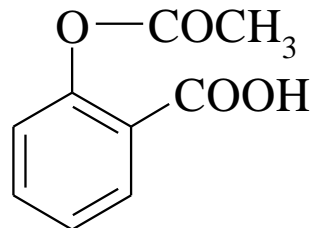
В организме фенольный фрагмент встречается в структуре многих важных соединений – например, аминокислоты тирозина:



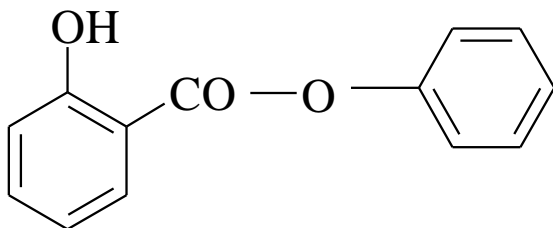
Из фенола получают лекарственные препараты, например:



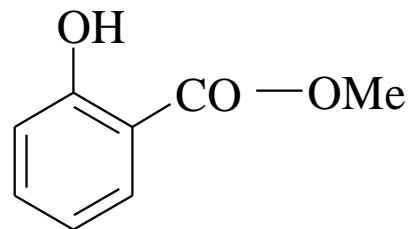
салициловая
кислота



ацетилсалициловая
кислота
(аспирин)



фенилсалицилат
(салол)



метилсалицилат