

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ)

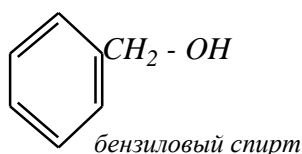
СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА

Спирты и фенолы относятся к кислородсодержащим органическим соединениям.

1. *Спирты* – производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на *гидроксильные группы* (-OH). Общая формула алифатических спиртов $R-OH$.

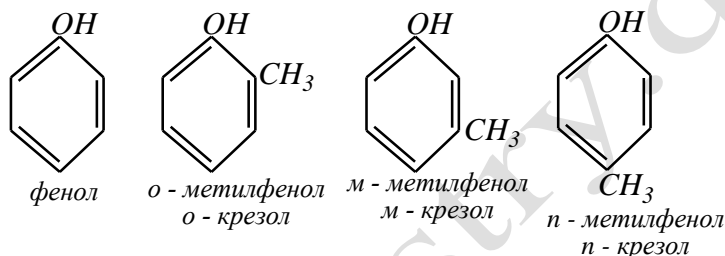
2. *Ароматические спирты* – производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильную группу в боковой цепи.

Например:



3. *Фенолы* – ароматические соединения, у которых гидроксильная группа находится в ядре.

Например:



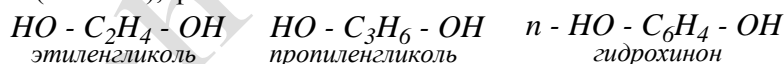
4. В зависимости от числа гидроксильных групп спирты и фенолы могут быть *одно-*, *двух-*, *трехатомные* или *многоатомные*.

Например:

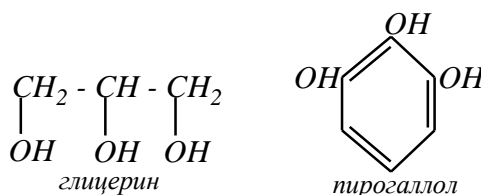
одноатомные



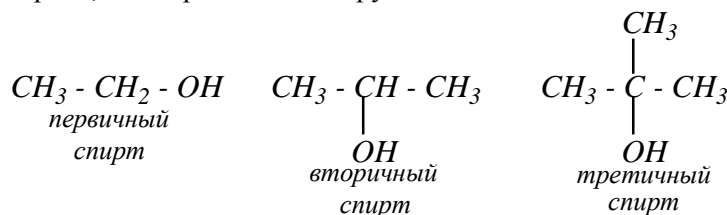
двухатомные спирты (гликоли), фенолы



трехатомные



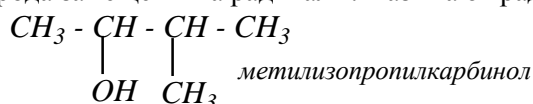
5. Как и все производные углеводородов, спирты могут быть *первичные*, *вторичные*, *третичные*, в зависимости от атома углерода, с которым связана группа –OH.



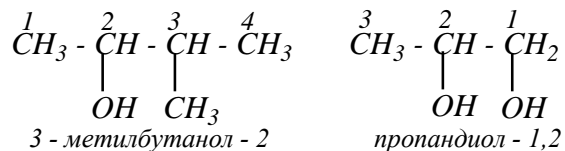
6. Спирты называют как соответствующий радикал с окончанием –*овый* в сочетании со словом спирт.



По рациональной номенклатуре их рассматривают как родоначальник ряда $CH_3 - OH$, называемый карбинол, у которого атомы водорода замещены на радикалы. Называют радикалы, затем слово карбинол.

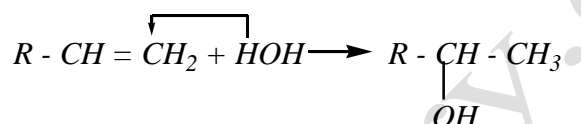


По систематической номенклатуре спирты называют как соответствующий углеводород с добавлением окончания *-ол* и цифры, указывающей место гидроксильной группы. Нумерация с того конца, ближе к которому группа $-OH$.



Способы получения спиртов

7. Гидратация олефинов в присутствии серной кислоты (сернокислотный метод) или *прямая гидратация*, заключающаяся в пропускании смеси олефина с водяным паром над фосфатным катализатором.

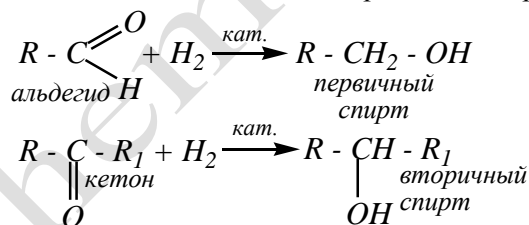


Присоединение идет по правилу Марковникова.

8. Гидролиз галогенопроизводных



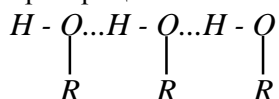
9. Восстановление карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) в присутствии катализаторов (*Ni, Pt, Co*). Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные:



10. Взаимодействие магнийорганических соединений (*реактива Гриньяра*) с карбонильными соединениями.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

11. В гомологическом ряду спиртов наблюдаются общие с углеводородами закономерности изменения свойств с возрастанием числа углеродных атомов. Однако у спиртов, как и у воды, есть одна особенность: *аномально высокие температуры кипения*. Это объясняется тем, что молекулы спиртов, как и воды, *ассоциированы* (объединены друг с другом) за счет *водородных связей* между водородом гидроксильной группы одной молекулы и кислородом (электроотрицательным атомом) другой молекулы:

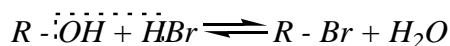


12. Химические свойства спиртов обусловлены функциональной группой $-OH$, которая содержит только σ -связи, поэтому наиболее характерный тип реакции – замещения, а кроме этого – отщепления.

13. Связи углерод – кислород и кислород – водород $C^{\delta+} - O^{\delta-} - H^{\delta+}$ поляризованы, причем отрицательным концом диполя является кислород, поэтому спирты склонны к гетеролитическому разрыву связей $C - O$ и $O - H$.

Реакции с разрывом связи $C - O$

14. Замещение группы $-OH$ идет по *нуклеофильному механизму*, т.к. к углероду подходит отрицательная частица (нуклеофил).

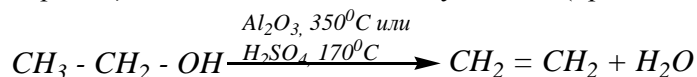


При добавлении серной кислоты равновесие смещается вправо. В этой реакции спирт проявляет слабые *основные свойства*.

15. К реакциям с разрывом связи C – O относится также реакция *отщепления – дегидратации спиртов*, которая может быть *внутримолекулярной* и *межмолекулярной*, что зависит от условий реакций.

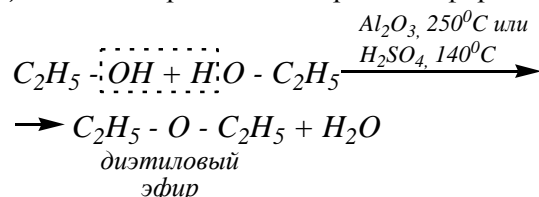
В качестве водоотнимающих средств используются концентрированные серная или фосфорная кислоты или пропускают пары спирта над нагретым твердым катализатором, например оксидом алюминия.

Внутримолекулярная дегидратация идет в более жестких условиях (при более высокой температуре).



Дегидратация идет по правилу Зайцева (С. 10).

Межмолекулярная дегидратация идет с образованием простых эфиров.



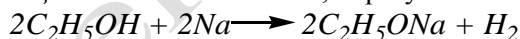
Реакции с разрывом связи O – H

16. *Кислотные свойства спиртов. Образование алкоголятов*. Спирты – практически нейтральные вещества, но в определенных реакциях они проявляют слабые кислотные и основные свойства, т.е. *амфотерность*.

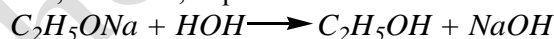
Кислотные свойства спиртов обусловлены подвижностью атома водорода гидроксильной группы, за счет того, что кислород, как более электроотрицательный атом оттягивает в свою сторону электронную плотность, способствуя поляризации связи O – H:



Кислотные свойства у спиртов выражены слабее, чем у воды, которая тоже проявляет амфотерность (С.18). Проявляя очень слабые кислотные свойства, спирты взаимодействуют в обычных условиях с сильными основными реагентами – *щелочными металлами*, образуя *алкоголяты* (соли спиртов):



Алкоголяты легко гидролизуются, как соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием:

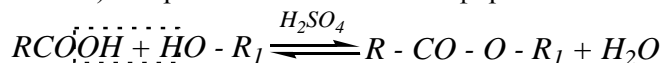


Эта реакция доказывает, что спирты – *более слабые кислоты, чем вода*.

17. *Образование эфиров*. Простые эфиры получают реакцией межмолекулярной дегидратации, а также взаимодействием алкоголятов с галогеналкилами, например:

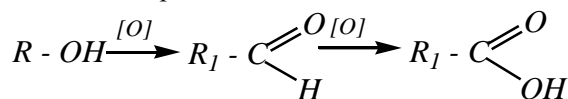


Сложные эфиры получают реакцией *этерификации* – взаимодействие спирта с кислотами (органическими и неорганическими) с образованием сложного эфира.



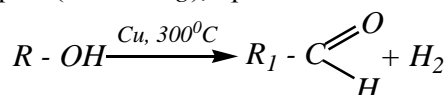
Серная кислота (катализатор) способствует смещению реакции вправо.

18. *Окисление спиртов* осуществляется такими окислителями как дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или перманганат калия (KMnO_4). При окислении образуются карбонильные соединения: *альдегиды* – при окислении *первичных* спиртов, *кетоны* – *вторичных*.



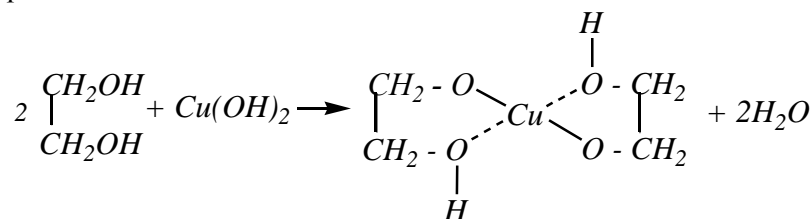
Третичные спирты окисляются в жестких условиях с образованием смеси кислот.

19. *Дегидрирование* спиртов также приводит к образованию карбонильных соединений. Пары спирта пропускают над твердым катализатором (Cu или Ag), при 300°C .



20. *Многоатомные спирты* вступают в те же реакции, что и одноатомные, с участием одной или нескольких гидроксильных групп, образуя неполные и полные производные. *Отличие* многоатомных спиртов в том, что кислотные свойства у них проявляются сильнее, из-за взаимного влияния гидроксильных групп, поэтому они взаимодействуют в обычных условиях не только со щелочами, но и с другими гидроксидами.

Качественной реакцией на многоатомные спирты является ярко - синее окрашивание при действии свежеосажденного гидроксида меди:

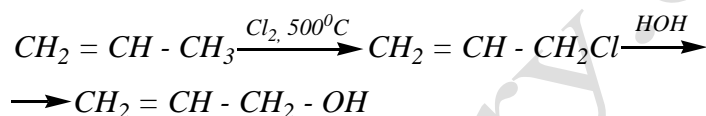


Цвет раствора обусловлен образованием *комплексного гликолята* меди.

21. *Ненасыщенные спирты* содержат в углеродной цепи двойную, тройную связи. Представители: *виниловый спирт* – $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ неустойчив (правило Эльтекова), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ - *аллиловый спирт*, *пропаргиловый спирт* – $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Пропаргиловый спирт получают конденсацией ацетилена с формальдегидом.

Аллиловый спирт получают из пропилена высокотемпературным хлорированием и последующим гидролизом:



Этот спирт – промежуточный продукт при синтезе глицерина.

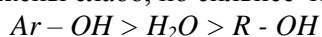
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

22. *Фенолы* – кристаллические вещества, или высококипящие жидкости с плотностью около единицы. Они образуют более прочные водородные связи, чем спирты; имеют более высокие температуры кипения, большую растворимость в воде, чем циклические спирты, что объясняется более сильными кислотными свойствами.

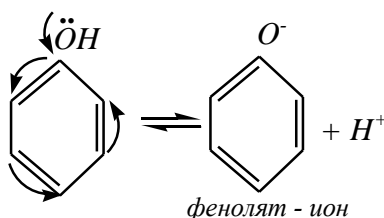
23. Для фенолов характерны реакции двух видов: реакции *гидроксильной группы* и реакции *бензольного ядра*. Гидроксильная группа фенолов и бензольное ядро оказывают сильное влияние друг на друга, что обуславливает специфичность свойств фенолов.

Реакции гидроксильной группы

24. *Кислотные свойства* фенолов выражены слабо, но сильнее чем у спиртов и воды:

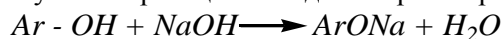


Более сильный кислотный характер фенолов по сравнению со спиртами, объясняется влиянием бензольного ядра: неподеленная электронная пара кислорода за счет эффекта сопряжения смещается к бензольному ядру, увеличивая электронную плотность в орто – и пара – положениях, а электронная пара связи О-Н смещается сильнее в сторону кислорода, поляризуя эту связь и, следовательно, облегчая отщепление водорода в виде протона:

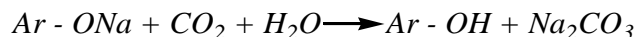


Введение в бензольное ядро электроакцепторных заместителей (нитрогруппы, сульфогруппы и т.д.) приводит к увеличению кислотных свойств фенола, а электронодонорных – к уменьшению.

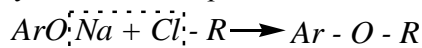
В отличие от спиртов, фенолы вступают в реакцию с водными растворами щелочей, образуя феноляты:



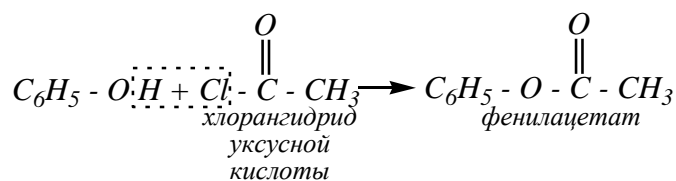
Кислотные свойства фенола слабее, чем угольной кислоты, поэтому феноляты разлагаются угольной кислотой:



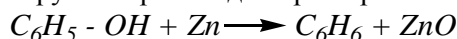
25. Образование простых эфиров осуществляется при взаимодействии фенолятов с галогеналкилами:



26. Образование сложных эфиров происходит при взаимодействии фенолята с ангидридами или галогенангидридами кислот:

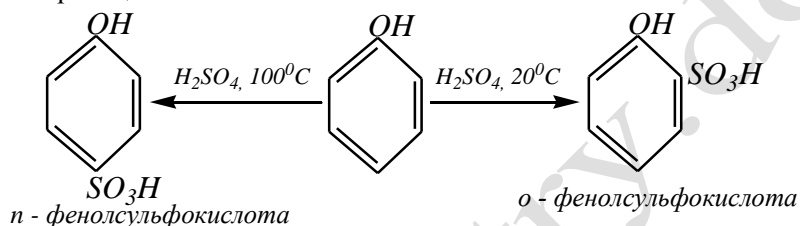


27. Восстановление гидроксильной группы происходит при перегонке фенола с цинковой пылью:



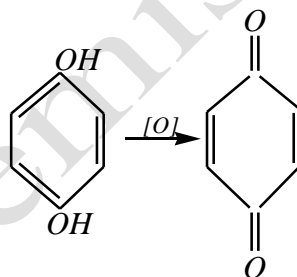
Реакции бензольного ядра

28. Реакции электрофильного замещения водорода в бензольном ядре для фенолов протекают значительно легче, чем для бензола, т.к. гидроксильная группа, являясь заместителем первого ряда, облегчает протекание этих реакций.



Аналогично протекают реакции галогенирования, нитрования, алкилирования.

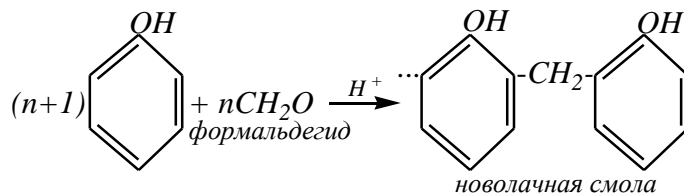
29. Окисление фенолов происходит легче, чем бензола из-за присутствия гидроксильной группы. При окислении хромовой смесью образуется п – бензохинон:



При хранении с доступом воздуха фенолы окрашиваются, что связано с промежуточным образованием хинонов. С хлорным железом фенол дает синее окрашивание – качественная реакция на фенол, его гомологи тоже окрашиваются.

30. Конденсация фенола с альдегидами протекает как в кислой, так и в щелочной среде. В зависимости от соотношения компонентов получают различные продукты, которые лежат в основе получения важных пластмасс и лаковых основ.

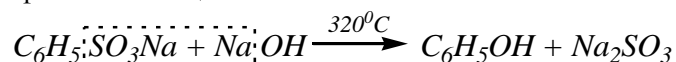
Например, при небольшом избытке фенола в кислой среде получается новолачная смола линейного строения:



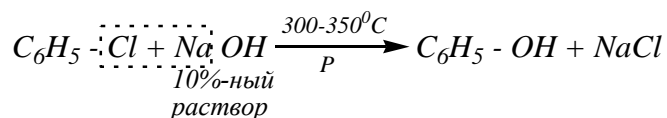
При избытке формальдегида в щелочной среде получают смолы резольные и резитовые.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА

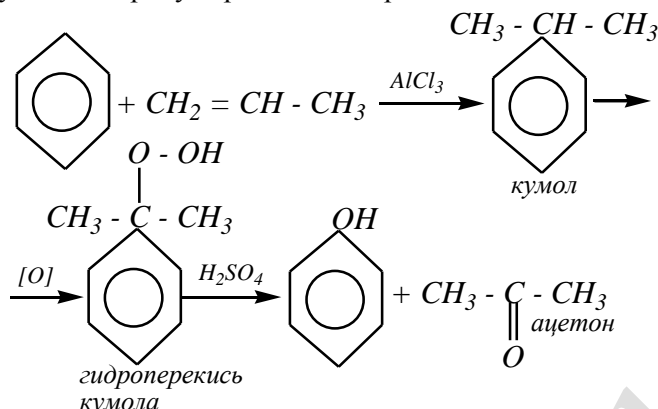
31. Сплавление солей сульфокислот со щелочами:



32. Гидролиз галогенопроизводных:



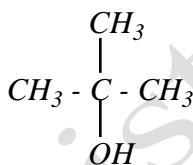
33. Кумольный способ заключается в получении кумола (изопропилбензола) из бензола и пропилена, далее кумол окисляют и полученный продукт разлагают серной кислотой:



Этот метод экономически выгоден, т.к. получаются два ценных продукта – фенол и ацетон.

Пример 1

Охарактеризуйте и назовите указанное соединение по всем номенклатурам.

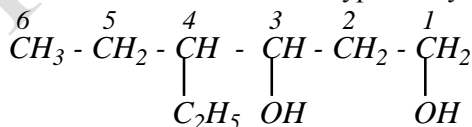


Решение:

Данное соединение – предельный спирт ациклического ряда. Спирт одноатомный, третичный – *трет. бутиловый спирт*; по рациональной номенклатуре – триметилкарбинол; по систематической номенклатуре – 2-метилпропанол-2.

Пример 2

Охарактеризуйте и назовите по систематической номенклатуре следующее соединение:



Решение:

Данное соединение предельный двухатомный спирт ациклического ряда. Чтобы его назвать по систематической номенклатуре, необходимо пронумеровать с того конца, ближе к которому гидроксильная группа, т.е. справа. Называем его как углеводород с прибавлением окончания –диол, т.к. две гидроксильные группы. Название: 4-этилгександиол-1,3.

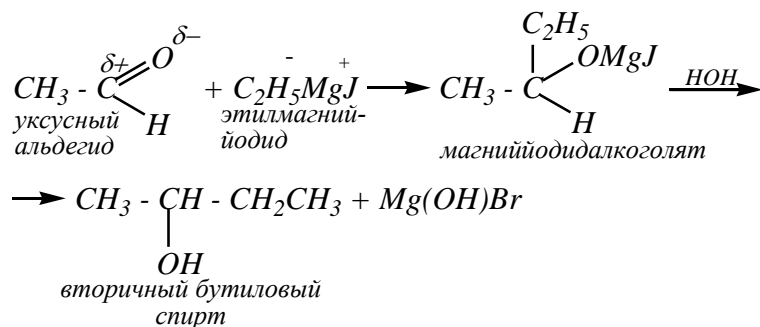
Пример 3

Какой магнийгалогеналкил необходимо использовать для получения вторичного бутилового спирта из уксусного альдегида?

Решение:

Вторичный бутиловый спирт содержит четыре атома углерода, а уксусный альдегид ($CH_3 - CHO$) содержит в своем составе два атома углерода, поэтому алкильный радикал в магнийгалогеналкиле должен содержать недостающие два атома углерода, т.е. это C_2H_5MgBr .

Схема реакций:

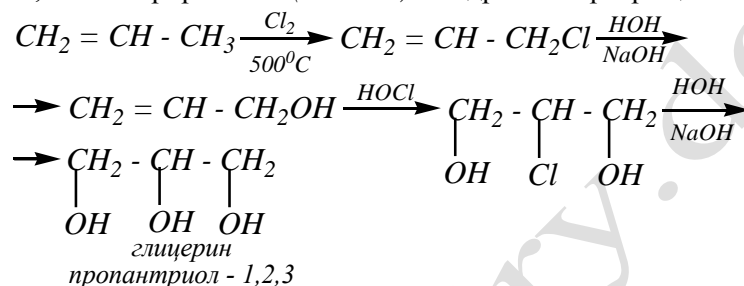


Пример 4

Напишите схему получения глицерина из пропилена.

Решение:

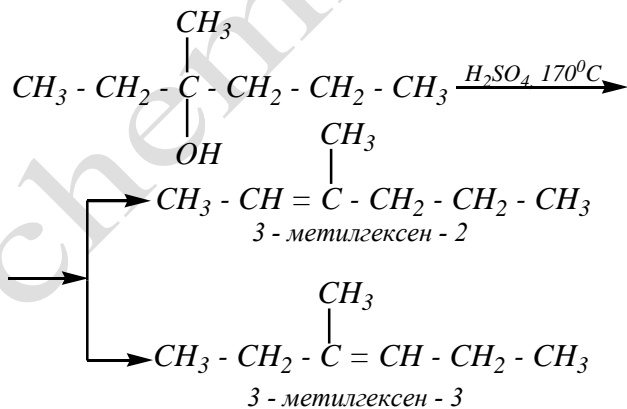
При высокотемпературном (500°C) хлорировании из пропилена получается хлористый аллил, который при дальнейшем гидролизе, гипохлорировании (+ HOCl) и гидролизе превращается в глицерин по схеме:



Пример 5

Какие непредельные соединения получатся при дегидратации метилэтилпропилкарбинола? Напишите реакцию.

Решение:

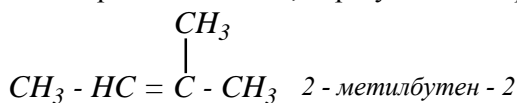


Пример 6

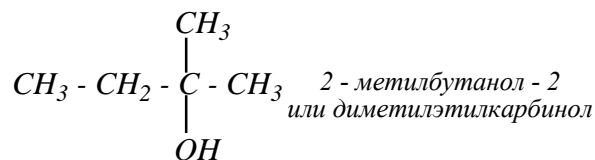
Спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ дает при окислении кетон, а при дегидратации алкен, который, окисляясь, образует смесь кетона и кислоты. Определите строение спирта.

Решение:

Исходный спирт вторичный, т.к. при окислении образуется кетон. По продуктам окисления можно судить о положении двойной связи алкена: наличие кетона говорит о том, что двойная связь находится при углероде, у которого есть алкильный радикал. Алкен, образующийся при дегидратации спирта:



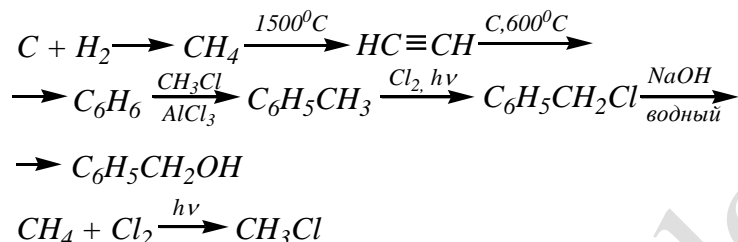
следовательно, исходный спирт имеет строение:



Пример 7

Напишите последовательность реакций синтеза бензилового спирта $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$ только из неорганических веществ.

Решение:

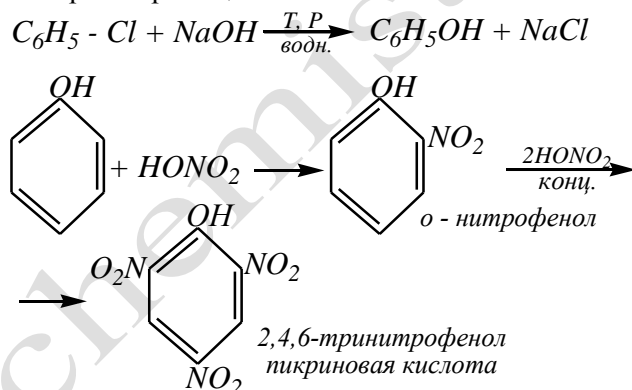


Пример 8

Напишите схему получения пикриновой кислоты из хлорбензола. Объясните условия реакций.

Решение:

В хлорбензоле связь с бензольным ядром прочная за счет эффекта сопряжения, поэтому замена хлора на гидроксильную группу проходит в жестких условиях ($300 - 350^\circ\text{C}$ и повышенном давлении) при действии на хлорбензол 10%-ным раствором щелочи.



Фенол нитруется разбавленной азотной кислотой, т.к. гидроксильная группа как заместитель I рода облегчает реакцию нуклеофильного замещения. Дальнейшее нитрование нитрофенола осуществляется концентрированной азотной кислотой, т.к. появившаяся в ядре нитрогруппа как заместитель II рода затрудняет вхождение следующих нитрогрупп.

Пример 9

Напишите структурную формулу соединения $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, если оно дает окрашивание с хлорным железом, реагирует со щелочью, а при окислении образует *p*-гидроксибензойную кислоту.

Решение:

Окрашивание с хлорным железом и взаимодействие со щелочью свидетельствует о том, что данное соединение является гомологом фенола. В пара-положении имеется алкильный радикал ($-\text{C}_2\text{H}_5$), который при окислении превращается в карбоксильную ($-\text{COOH}$) группу.

Структурная формула соединения:

