

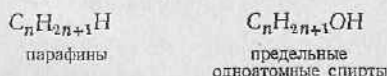
СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ И МЕРКАПТАНЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

Спиртами* называются производные углеводородов, содержащие группу —ОН, называемую гидроксильной группой или гидроксилом.

По числу гидроксильных групп, содержащихся в молекуле, спирты делятся на одноатомные (с одним гидроксилом), двухатомные (с двумя гидроксильными), трехатомные (с тремя гидроксильными) и многоатомные.

Подобно предельным углеводородам, одноатомные спирты образуют закономерно построенный ряд гомологов:



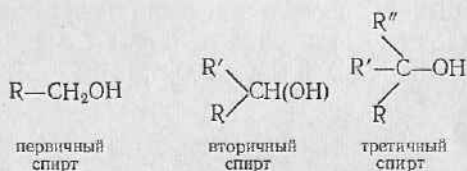
Как и в других гомологических рядах, каждый член ряда спиртов отличается по составу от предыдущего и последующего членов на гомологическую разность ($-CH_2-$).

При переходе от низших членов ряда к высшим процентное содержание кислорода резко уменьшается, а углерода увеличивается.

В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. В молекулах первичных спиртов содержится группа $-CH_2OH$, связанная с одним радикалом (гидроксил при первичном атоме углерода).

Для вторичных спиртов характерна группа $>CHOH$, связанная с двумя радикалами (гидроксил при вторичном атоме углерода). В молекулах третичных спиртов имеется группа $>C-OH$, связанная с тремя радикалами (гидроксил при третичном атоме углерода).

Обозначая радикал через R, можно написать формулы этих спиртов в общем виде:

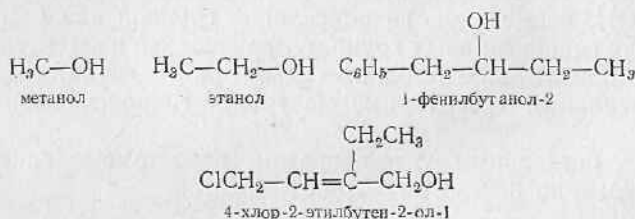


По числу и характеру изомеров спирты общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$ подобны алкилгалогенидам общей формулы $C_nH_{2n+1}Hal$.

В соответствии с номенклатурой ЮПАК при построении названия одноатомного спирта к названию родоначального углеводорода до-

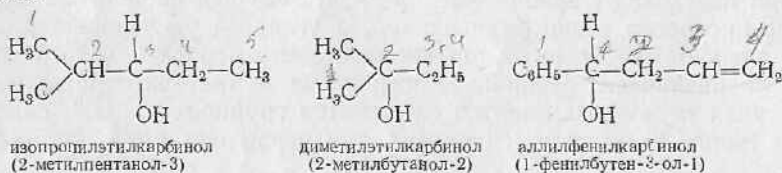
* В старой литературе для одноатомных спиртов применялось название «алкоголи».

бавляется окончание *-ол*. В качестве такого углеводорода выбирается наиболее длинная неразветвленная цепь углеродных атомов, в состав которой входит атом углерода, связанный с гидроксильной группой; если соединение является ненасыщенным, то в эту цепь включается также и кратная связь. Следует заметить, что при определении начала нумерации гидроксильная функция обычно имеет преимущество перед галогеном, двойной связью и алкилом. Нумерацию начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена гидроксильная группа:



Простейшие спирты называют по наименованию радикалов, с которыми соединена гидроксильная группа: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ — *изопропиловый спирт*, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — *трет-бутиловый спирт*.

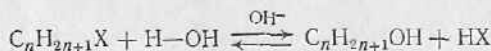
Часто употребляется еще одна номенклатура спиртов. Согласно этой номенклатуре, спирты рассматриваются как производные метилового спирта — *карбинола*:



Эта система удобна в тех случаях, когда название радикала является простым и легко конструируемым.

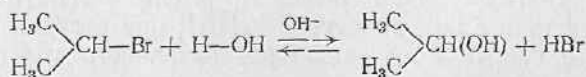
2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Одним из общих способов введения гидроксильной группы в молекулы органических соединений является гидролиз моногалогенопроизводных водными растворами щелочей:



где X — галоген (Cl, Br, I).

Например:



Щелочи ускоряют процесс и, нейтрализуя образующуюся кислоту, делают его необратимым. При этом углеродный скелет молекулы ос-

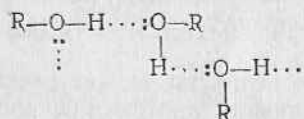
имеют более высокие температуры плавления и лучше растворимы в воде, чем соответствующие углеводороды; однако различие уменьшается по мере возрастания молекулярного веса (см. табл. 19).

Таблица 19

Физические свойства спиртов и фенолов

Спирт	Формула	Т. кип., °С	Т. пл., °С	d_4^{20}
Метанол	CH_3OH	65	— 98	0,7924
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78	—117	0,7891
Пропанол-1	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97	—127	0,8044
Пропанол-2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	82	— 88	0,7849
Бутанол-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118	— 89	0,8096
Бутанол-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	100	— 89	0,8078
2-Метилпропанол-1	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	108	—108	0,8008
2-Метилпропанол-2	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	83	25	0,7882
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	197	— 17	1,1155
Глицерин	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	290	17	—
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	182	41	—
o-Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	192	30	—
m-Крезол	»	203	11	—
p-Крезол	»	202	36	—
Пирокатехин	$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	245	105	—
Резорцин	$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	277	110	—
Гидрохинон	$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	286	171	—
Пирогаллол	$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	(Разл.)	133	—
Флороглюцин	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	(Разл.)	219	—

Разница в физических свойствах связана с высокой полярностью гидроксильной группы, которая приводит к ассоциации молекул спирта вследствие взаимодействия подвижного атома водорода одной гидроксильной группы со свободной электронной парой атома кислорода другой гидроксильной группы:



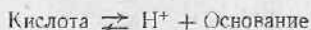
Этот тип ассоциации называется ассоциацией за счет водородной связи и, хотя прочность такой связи гораздо меньше, чем прочность большинства обычных химических связей, она все же довольно существенна (3—8 ккал). Таким образом, более высокие температуры кипения спиртов по сравнению с температурами кипения соответствующих алкилгалогенидов, простых эфиров или углеводородов обусловлены необходимостью разрыва водородных связей при переходе молекул в газовую фазу, для чего требуется дополнительная энергия. С другой стороны, такого типа ассоциация приводит как бы к увеличению молекулярного веса, что, естественно, обуславливает уменьшение летучести.

Спирты с низким молекулярным весом хорошо растворимы в воде; это понятно, если учесть возможность образования водородных связей с молекулами воды (сама вода ассоциирована в очень большой степени). В метиловом спирте гидроксильная группа составляет почти половину веса молекулы; не удивительно поэтому, что метанол смешивается с водой во всех отношениях. По мере увеличения размера углеводородной цепи в спирте влияние гидроксильной группы на свойства спиртов уменьшается — соответственно понижается растворимость веществ в воде и увеличивается их растворимость в углеводородах. Физические свойства одноатомных спиртов с высоким молекулярным весом оказываются уже очень сходными со свойствами соответствующих углеводородов.

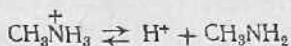
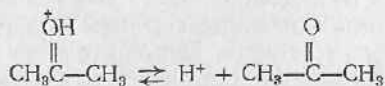
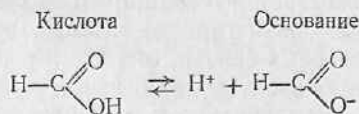
При качественной оценке растворимости органических соединений различных классов друг в друге и в воде удобно пользоваться принципом «подобное растворяется в подобном». Так, метиловый спирт или муравьиная кислота, довольно «подобные» воде, смешиваются с ней в любых соотношениях, в то же время оба эти соединения практически нерастворимы в алканах (например, в бензине). Однако уже гексильный спирт $C_6H_{11}OH$ и капроновая кислота $C_5H_{11}COOH$ хорошо растворяются в алканах и практически нерастворимы в воде. В этом случае алкановые остатки спирта и кислоты «подобны» бензину, а роль функциональной группы значительно снижена.

4. КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

По классическому определению, кислотой называется вещество, диссоциирующее с образованием протона (H^+), а основанием — вещество, связывающее протон в малодиссоциирующую молекулу. Существует несколько подходов к определению понятий «кислота» и «основание». Так, по Бренстеду, любое вещество может рассматриваться как потенциальная кислота, с отщеплением протона превращающаяся в сопряженное данной кислоте основание:

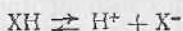


Точно так же любое вещество может рассматриваться и как основание, после присоединения протона превращающееся в сопряженную данному основанию кислоту. Например:





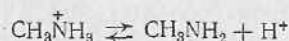
Для диссоциации слабых электролитов в разбавленных водных растворах мерой кислотности является положение равновесия в реакции



Константа равновесия для этой реакции $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$.

Эта величина, как правило, много меньше единицы (даже для CH_3COOH $K_a = 0,0000176 = 1,76 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,75}$). Для большего удобства вводят понятие величины $\text{p}K_a = -\lg K_a$. Чем меньше $\text{p}K_a$, тем больше кислотность соединения по Бренстеду. Так, у метана $\text{p}K_a = 40$, а у метанола — 16, у воды — 14, у фенола — 9,8, у уксусной кислоты — 4,7, у соляной кислоты — меньше 1.

Основность соединений оценивают по величине $\text{p}K_a$ сопряженных с ними кислот. Например, для метиламина CH_3NH_2 оценивают величину $\text{p}K_a$ сопряженной с ним кислоты:

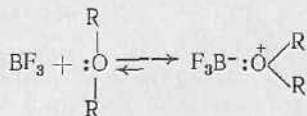
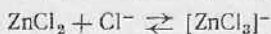
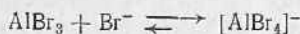


Чем больше величина $\text{p}K_a$ сопряженной кислоты, тем больше основность соединения. Для оценки основности иногда используют и величину $\text{p}K_b$:

$$\text{p}K_b = \text{p}K_{\text{нон}} - \text{p}K_a,$$

где $\text{p}K_{\text{нон}} = 14$. Тогда, если $\text{p}K_a$ уксусной кислоты равно 4,7, то основность сопряженного основания — ацетат-иона — равна $14 - 4,7 = 9,3$.

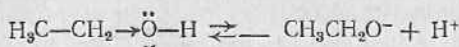
Довольно часто в органической химии используется понятие «кислота Льюиса». В соответствии с этим понятием кислотами называются соединения, не имеющие собственных протонов, способных к отщеплению при диссоциации, но стремящиеся дополнить свою электронную оболочку парой электронов, т. е. «связать» анион или нуклеофильную частицу:



5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Спирты не обладают ярко выраженными кислотными или основными свойствами; как сами спирты, так и их водные растворы не проводят электрического тока в заметной степени. Так как алкильная

группа является донором электронов, то электронная плотность на атоме кислорода повышена и диссоциация связи O — H проходит еще в меньшей степени, чем в воде ($pK_a \approx 18$):



Благодаря доступности и способности вступать в многочисленные химические реакции спирты играют громадную роль в различных, в том числе и промышленных, синтезах.

Реакции, в которые вступают спирты, можно разбить на следующие группы:

I. Реакции, идущие с участием только атома водорода гидроксильной группы.

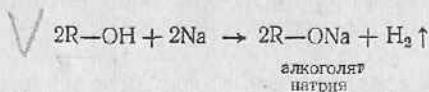
II. Реакции, происходящие с участием всей гидроксильной группы.

III. Реакции окисления, в которых одновременно принимают участие как гидроксил, так и атомы водорода радикала, а в некоторых случаях и атомы углерода (у третичных спиртов).

I. РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С УЧАСТИЕМ АТОМА ВОДОРОДА ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Атом водорода гидроксила обладает определенной подвижностью и способен к легкому замещению.

1. Замещение атома водорода в гидроксиде металлом. Вещества, получающиеся в результате такого замещения, называются *алкоголятами*:



Алкоколяты, образуемые метиловым спиртом, называют *метилатами*, а образуемые этиловым спиртом — *этилатами*.

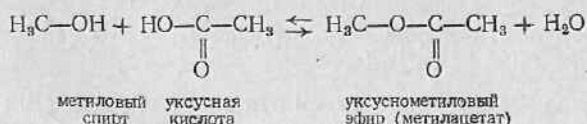
Алкоколяты — твердые вещества, легко растворимые в спирте. Алкоколяты натрия — нестойкие соединения, быстро темнеют (осмоляются) на воздухе, особенно при нагревании. Наиболее устойчив метилат натрия. В присутствии следов влаги алкоколяты натрия разлагаются, и вновь образуется спирт:



Реакция образования алкоколята иллюстрирует сходство спиртов с водой. Как известно, из воды при действии металлического натрия также бурно выделяется водород. Низшие спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) реагируют с натрием бурно, средние — слабее, а высшие реагируют лишь при нагревании. Алкоколяты образуются при действии на спирты и других металлов, например магния, алюминия.

В реакции образования алкоколята спирт проявляет свойства слабой кислоты.

2. Замещение атома водорода в гидроксиле радикалом ацилом с образованием сложных эфиров. При взаимодействии спиртов с органическими кислотами получаются *сложные эфиры*:



Реакция образования сложных эфиров носит название *реакции этерификации*. Реакция этерификации обратима: вода в присутствии кислот или щелочей разлагает сложные эфиры с образованием исходных веществ — кислоты и спирта. Такое гидролитическое разложение сложных эфиров называется *реакцией омыления* (гидролиза). Механизм этой реакции разобран в гл. III.

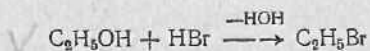
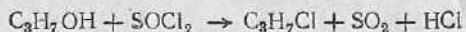
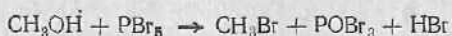
Реакция этерификации, а также образующиеся в результате ее эфиры имеют очень важное промышленное значение.

Для получения сложных эфиров часто используют не карбоновые кислоты, а их хлорангидриды или ангидриды (см. гл. XVII).

II. РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С УЧАСТИЕМ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

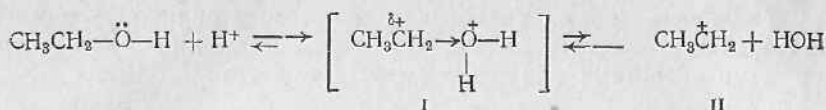
Гидроксильная группа спирта в некоторых реакциях обладает известной подвижностью и может замещаться или отщепляться.

VI. Замещение гидроксила на галоген с образованием галогенопроизводных углеводов. Обычно реакция осуществляется при действии на спирты галогенопроизводных фосфора или серы, а также галогеноводородов:



Реакция взаимодействия спирта с галогеноводородными кислотами обратима. Чтобы добиться большего выхода, т. е. сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять из реакционной смеси воду. Поэтому реакцию ведут в присутствии водоотнимающих веществ, например концентрированной H_2SO_4 , или же в безводный спирт пропускают газообразный галогеноводород. Чтобы уменьшить количество присутствующей воды, удобнее брать не галогеноводородную кислоту, а ее соль и выделять из нее сухой галогеноводород действием концентрированной серной кислоты.

В общих чертах механизм этой реакции таков. Протон присоединяется к свободной электронной паре атома кислорода, образует промежуточный комплекс I с очень большим δ^- на атоме углерода. Этот комплекс находится в равновесии с карбкатионом II:



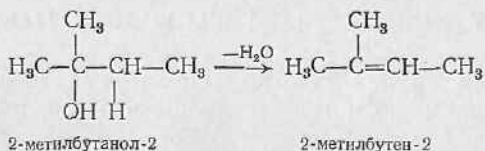
В результате атаки нуклеофила — Br^- на карбкатион (II) или промежуточный комплекс I образуется $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.

2. **Образование олефинов путем отщепления воды.** При нагревании спирта с большим количеством крепкой серной кислоты или хлористым цинком, а также при пропускании паров спирта при $350-500^\circ\text{C}$ через трубку с окисью алюминия происходит реакция дегидратации (отнятие воды) и образуются этиленовые углеводороды. Так, например, из этилового спирта получается этилен:

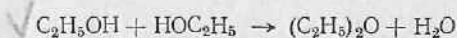


Образование молекулы воды происходит за счет гидроксильной группы и атома водорода у соседнего атома углерода.

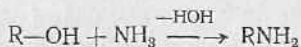
Легче всего дегидратируются третичные, затем вторичные и первичные спирты (правило Зайцева):



3. **Межмолекулярная дегидратация.** При нагревании избытка спирта с серной кислотой или при пропускании паров спирта через порошкообразный безводный сернокислый алюминий при 200°C наряду с этиленовыми углеводородами получают и простые эфиры:



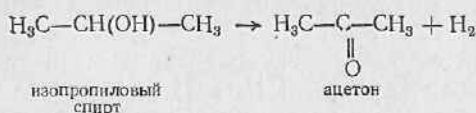
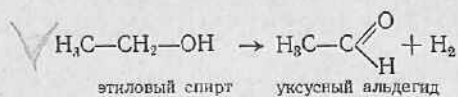
4. **Замена гидроксильной группы на аминогруппу.** В жестких условиях (300°C , окись алюминия) гидроксильная группа спиртов может быть заменена на аминогруппу:



Реакция осложняется образованием вторичных (R_2NH) и третичных (R_3N) аминов в результате взаимодействия спирта с уже образовавшимися аминами.

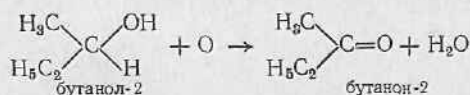
III. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

1. **Отщепление водорода (дегидрогенизация, дегидрирование).** При пропускании паров спирта при $200-300^\circ\text{C}$ над мелко раздробленной медью первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны. Реакция идет с выделением водорода:

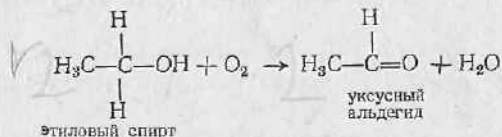


2. Окисление спиртов обычно производят сильными окислителями, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. При окислении спиртов действие окислителя направляется на тот углеродный атом, который уже связан с гидроксильной группой. Следовательно, в зависимости от того, какой спирт окисляется — первичный, вторичный или третичный, получаются различные продукты окисления.

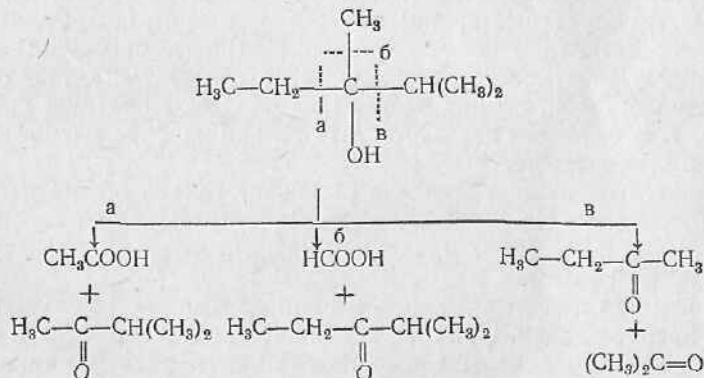
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



Окисление первичных спиртов происходит аналогично, но так как в первичных спиртах у углеродного атома, связанного с гидроксильной группой, на один атом водорода больше, чем во вторичных, то продуктами окисления в этом случае являются альдегиды:



При окислении третичного спирта, идущем в более жестких условиях, происходит разрыв по α -углерод-углеродным связям и обычно получается несколько кислородсодержащих соединений с меньшим, чем в исходном спирте, числом атомов углерода в молекуле:



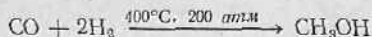
Разрыв всех α -связей происходит одновременно и с приблизительно равной вероятностью.

6. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СПИРТОВ

Метанол. Еще сравнительно недавно метиловый спирт получали почти исключительно сухой перегонкой дерева. Поэтому его называли также древесным спиртом.

При сухой перегонке дерева образуется горючий газ, состоящий главным образом из CO , CO_2 , CH_4 и H_2 , древесный уголь и жидкие продукты, разделяющиеся на два слоя: верхний — смола, или деготь, и водный — подсмольная (или надсмольная) вода, в которой растворены метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и ряд других веществ. Эту смесь обрабатывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, разделяют на фракции перегонкой в специальных аппаратах и получают метиловый спирт, содержащий незначительное количество воды и летучих примесей.

В настоящее время метиловый спирт получают преимущественно синтетически, пропуская смесь водорода и окиси углерода при высокой температуре и большом давлении над катализатором (окись цинка и окись хрома):

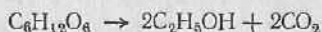


Этиловый спирт. В настоящее время этиловый спирт в громадных количествах синтезируют из этилена, получаемого из газов нефтепереработки и попутных газов. Этот метод более экономичен по сравнению со всеми другими методами.

Значительное количество этилового спирта получают из отходов лесной промышленности.

Спиртовое брожение сахаристых веществ вызывается дрожжевыми грибами. Для брожения наиболее благоприятна температура 25—30° С.

Сущность спиртового брожения заключается в том, что виноградный сахар (глюкоза) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ расщепляется на спирт и двуокись углерода:



Вещества, вызывающие брожение, по типу действия относятся к группе веществ, называемых *энзимами* или *ферментами*. Энзимы представляют собой весьма эффективные органические катализаторы, вырабатываемые живыми организмами. В отличие от обычных катализаторов энзимы чаще всего обладают большой специфичностью, т. е. способны воздействовать только на определенные формы органических веществ.

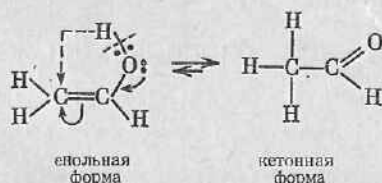
Приведенное выше уравнение выражает только общий итог спиртового брожения. На самом деле брожение представляет собой весьма сложный ряд химических процессов, каждый из этих процессов вызывается особым энзимом.

Сырьем для получения пищевого спирта чаще всего служат картофель и хлебные злаки. При сбраживании белковые вещества, входящие в состав этих продуктов, также подвергаются расщеплению и дают ряд примесей. Из перебродившей массы (бражки) отгоняют спирт — «сырец», содержащий кроме этилового спирта в основном летучие высшие спирты — *сивушные масла*.

Спирт-сырец подвергают дополнительной перегонке. В результате получается спирт-ректификат, содержащий 96,4% C_2H_5OH . Остатком от перегонки является сивушное масло — маслянистая жидкость, состоящая главным образом из пропилового, изобутилового и двух изоамиловых спиртов.

7. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

Простейший непредельный спирт — виниловый спирт $CH_2=CHOH$ не способен к существованию и, образовавшись, тут же перегруппировывается в ацетальдегид:



Соединения, содержащие гидроксил у двойной связи, называются виниловыми спиртами. Они, как правило, не устойчивы и тут же перегруппировываются в карбонильные соединения (*правило Эльтекова*):

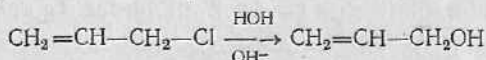


Виниловые спирты можно рассматривать как енольные формы кетонов или альдегидов, а так как в случае кетонов и альдегидов жирного ряда кето-форма выгоднее енольной на 14 ккал/моль (расчет по методу ЛКАО МО), то равновесие сдвинуто практически нацело в сторону кето-формы (подробнее кето-енольная таутомерия будет обсуждена в гл. XIX).

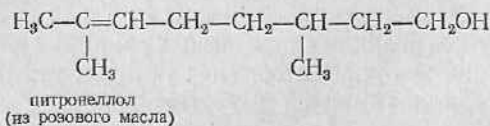
Несмотря на неустойчивость виниловых спиртов, их эфиры $CH_2=CH-OR$ (где R — алкил или ацил) — вполне устойчивые вещества.

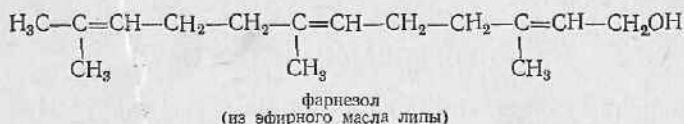
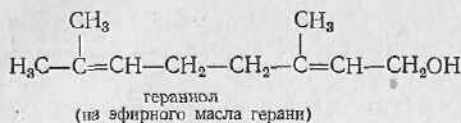
Если двойная связь удалена от гидроксильной группы, молекула проявляет свойства бифункционального соединения, т. е. и двойная связь и гидроксильная группа реагируют самостоятельно.

Гидролизом хлористого аллила легко может быть получен *аллиловый спирт* — простейший спирт этого типа:

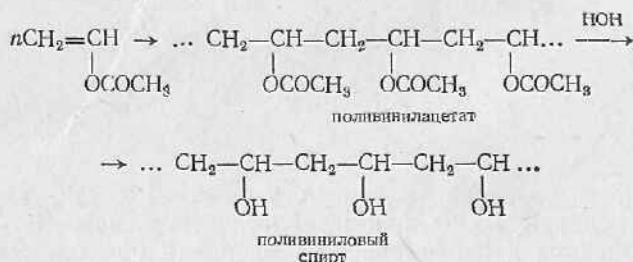


Из эфирных масел растений был выделен ряд непредельных спиртов с изопреноидным скелетом:





Очень важное значение имеют некоторые полимеры, созданные на базе виниловых эфиров (см. стр. 130):

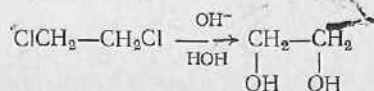


Полимеры типа поливинилового спирта прозрачны и растворимы в воде, что иногда оказывается очень ценным качеством.

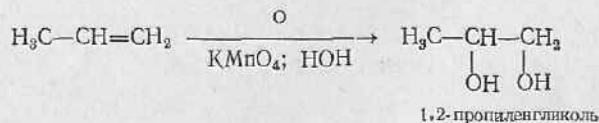
8. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Двухатомные спирты или гликоли. Если в углеводородах заместить два атома водорода у разных углеродных атомов на гидроксильные группы, образуются двухатомные спирты, или *гликоли*. Наиболее часто встречаются и применяются 1,2-гликоли.

Первый представитель этой группы двухатомных спиртов — *этиленгликоль* — был получен гидролизом дихлорэтана:



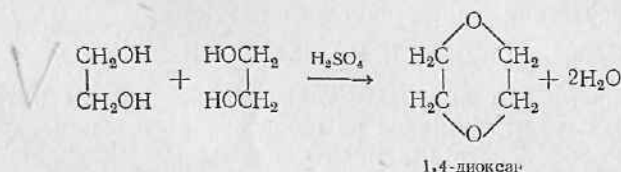
Общим методом синтеза гликолей является окисление олефинов перманганатом в нейтральной среде:



Гликоли дают все реакции одноатомных спиртов с тем лишь различием, что в реакции могут участвовать как одна, так и две спиртовые группы. Поэтому для гликолей известны два ряда производных —

полные и неполные. Так, при действии на гликоль металлического натрия получаются гликоляты $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{ONa})$ и $\text{CH}_2(\text{ONa}) - \text{CH}_2(\text{ONa})$. Следует отметить, что в гликолях водород замещается легче, чем в спиртах, что объясняется несколько большей кислотностью гликолей. Особенно легко идет замещение на атомы тяжелых металлов в результате образования хелатных соединений (см. стр. 347).

Фаворский показал, что при нагревании этиленгликоля с небольшим количеством серной кислоты выделяется две молекулы воды из двух молекул гликоля и образуется циклический эфир — *диоксан*:



Диоксан — жидкость, кипящая при 101°C ; он обладает высокой растворяющей способностью, хорошо смешивается с водой и углеводородами. Его практическое применение в качестве растворителя ограничено вследствие токсичности.

Этиленгликоль (по номенклатуре ЮПАК, этандиол-1,2, т. кип. 197°C , т. пл. -17°C) широко применяется в технике как заменитель глицирина, особенно для приготовления так называемых *антифризов* — веществ с низкой температурой замерзания, применяющихся в установках, работающих при низких температурах, а также для охлаждения двигателей в зимнее время. Обычно применяют водные растворы этиленгликоля различной концентрации.

Этиленгликоль применяется также для получения различных полиэфирных полимеров (например, лавсана, см. гл. XVII).

Эфиры этиленгликоля широко применяются как растворители в производстве лаков и носят следующие названия:

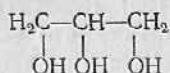
метилцеллозоль	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}^*$
моноглим	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$
диглим	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$
метилкарбитол	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}^*$

Трехатомные спирты, или глицерины. Трехатомные спирты, называемые также *глицеринами*, содержат три гидроксильных группы. Из них наиболее важен первый представитель этой группы, называемый просто *глицерином* (т. кип. 290°C с разложением, т. пл. 17°C).

Строение глицерина $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ доказывается тем, что он образует три ряда производных: моно-, ди- и триметаллические производные (глицераты), кроме того, при действии избытком галогеноводородной кислоты (например, HBr) он превращается в вещество состава $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$. Следовательно, в его молекуле находится три гидроксила: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

* Соответствующие этиловые эфиры называются целлозоль и карбитол.

Так как у каждого атома углерода может находиться только один гидроксил, строение глицерина должно выражаться формулой



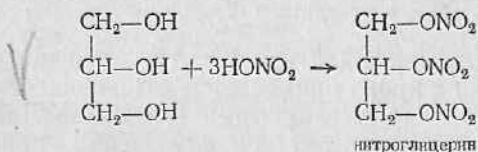
Таким образом, глицерин — это производное пропана, в котором три атома водорода замещены тремя гидроксильными группами. По номенклатуре ЮПАК он называется пропантриол-1,2,3.

Глицерин получают гидролизом жиров и брожением сахаристых веществ в присутствии сернистокислого натрия:

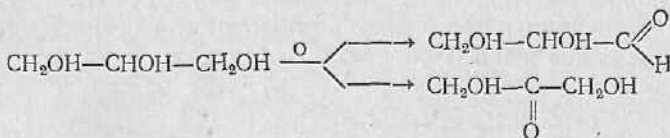


В последнее время его получают также синтетическим путем: исходным сырьем служит пропилен из газов крекинга нефти.

Глицерин может давать три ряда производных: моно-, ди- и трипроизводные. Наиболее важное значение имеют эфиры глицерина с азотной кислотой (см. гл. XIV):

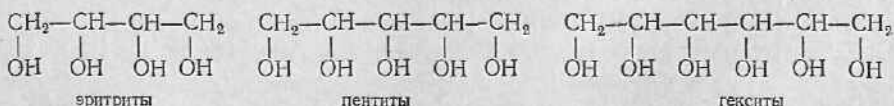


При окислении глицерина образуются глицериновый альдегид (родоначальник сахаров, см. гл. XXI) и диоксиацетон:

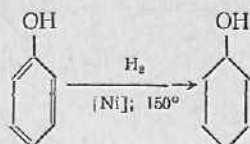


Глицерин широко применяется в парфюмерии, кондитерском производстве, для получения нитроглицерина, бездымных порохов. Поликонденсацией глицерина с многоосновными кислотами получают полиэфирные (алкидные) полимеры, которые используются в качестве пленкообразующих в лакокрасочной промышленности.

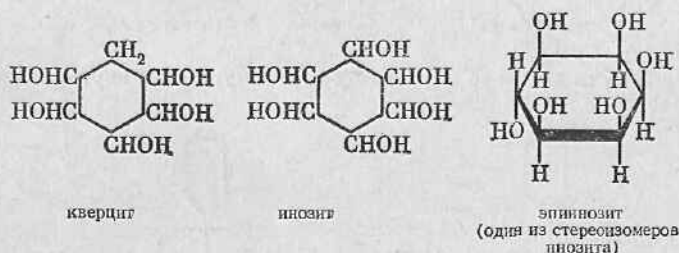
Спирты с большим числом гидроксильных групп часто встречаются в природных продуктах. Все они имеют нормальный углеродный скелет и образуются из соответствующих сахаров. Стереохимия их довольно сложна и разобрана в гл. XX и XXI:



Спирты ряда циклогексана. Простейший одноатомный спирт ряда циклогексана носит название циклогексанола и может быть получен гидрированием фенола:



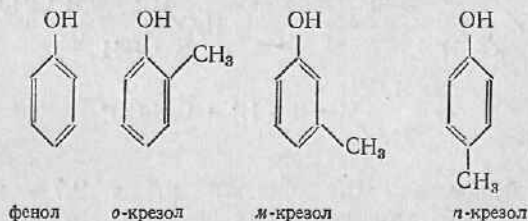
Полиатомные спирты ряда циклогексана встречаются в природе: кверцит содержится в желудях, инозиты — в семенах многих растений и мышцах животных:



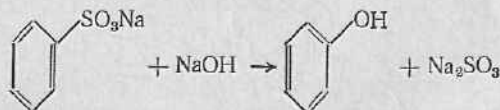
9. ФЕНОЛЫ

Органические соединения, содержащие гидроксил, связанный непосредственно с атомом углерода ароматического ядра, называются фенолами.

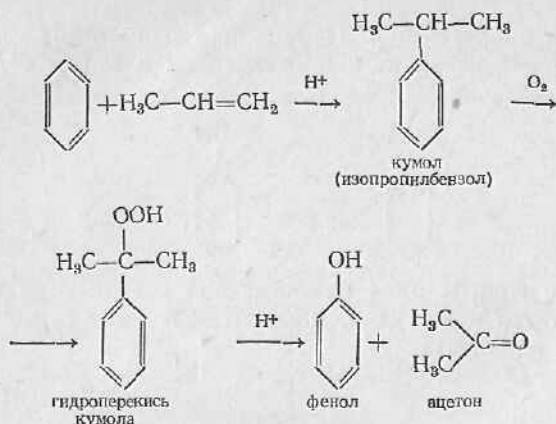
Сам фенол (оксibenзол) и его метильные гомологи (*o*-, *m*- и *p*-крезолы) в значительных количествах содержатся в каменноугольной смоле и добываются из нее:



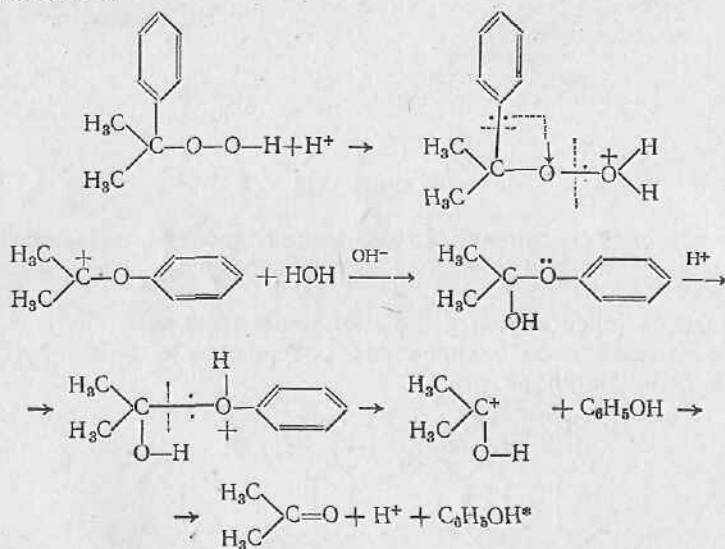
Значительные количества фенола получают сплавлением натриевой соли бензолсульфокислоты с едким натром (реакция нуклеофильного замещения):



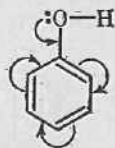
Фенол вместе с ацетоном получают также при разложении гидроперекиси кумола:



Механизм процесса довольно сложен — это карбокатионная внутримолекулярная перегруппировка:



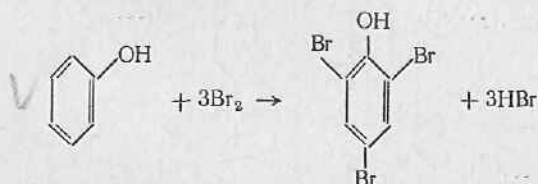
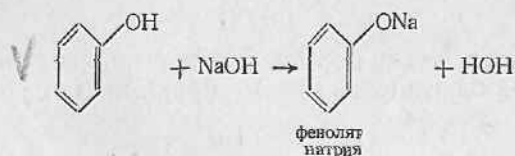
Свойства фенолов. Для фенола $pK_a = 9,7$ — на 8 порядков меньше, чем pK_a алифатических спиртов. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода в феноле оттянута к ядру (+M-эффект):



* Для радикала C_6H_5 в научной литературе часто употребляют символ Ph (phenyl — фенил). Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ можно записать так: PhOH.

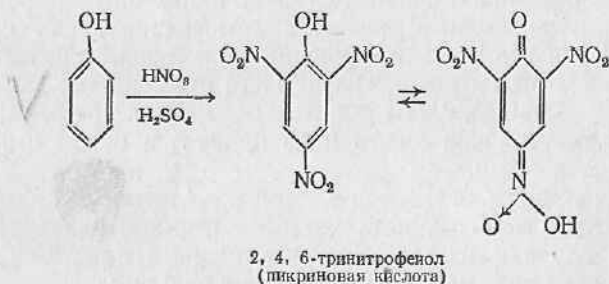
В отличие от алифатических спиртов фенол при действии щелочей дает соли — *феноляты*.

+M-эффект гидроксильной группы приводит к значительному повышению электронной плотности в орто- и пара-положениях, что значительно облегчает реакции электрофильного замещения:



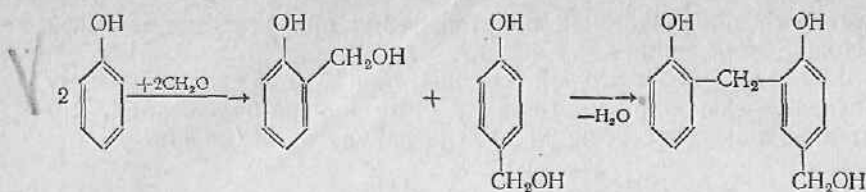
В целом гидроксильная группа фенолов значительно менее подвижна, чем гидроксил спиртов. Получение эфиров даже с RCOCl несколько затруднено, с кислотами реакция вообще не идет.

Введение электроно-акцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила. Так, для тринитрофенола $pK_a \approx 1,5$, следовательно, пикриновая кислота по силе приближается к соляной кислоте. Как и все нитрофенолы, пикриновая кислота способна к таутомерии (см. гл. XIX):

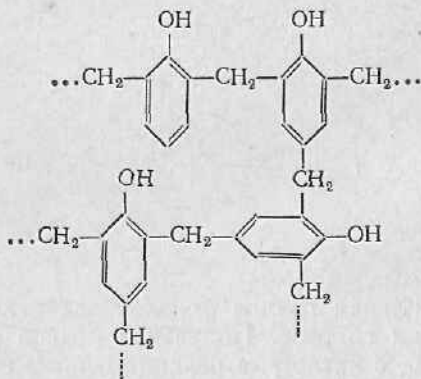


Пикриновая кислота дает хорошо кристаллизующиеся соли с большинством органических оснований и применяется для их идентификации. Как и все полинитросоединения, пикриновая кислота сильно взрывчата, особенно ее соли с тяжелыми металлами — *пикраты*.

Активность фенолов в реакциях электрофильного замещения настолько велика, что даже формальдегид в кислых растворах реагирует с фенолом. На этой реакции основано получение бакелитовых смол — дешевого и широко применяющегося полимера:



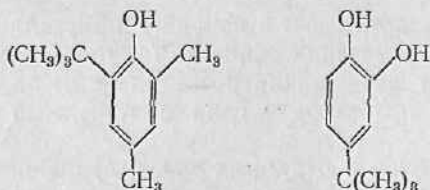
При дальнейшем действии формальдегида цепи растут и образуется сетчатая структура бакелитовой смолы, фрагмент которой приведен ниже:



Сам фенол является важным техническим полупродуктом. Он используется в производстве пластических масс, пикриновой кислоты, салициловых препаратов, красителей, инсектицидов и др.

Все фенолы обладают сильным бактерицидным действием даже в очень слабых растворах. Поэтому фенол и крезолы применяются в медицине и ветеринарии в качестве дезинфицирующих средств. В чистом состоянии и в концентрированных растворах они вызывают труднозаживающие ожоги кожи. Очень часто применяется для дезинфекции *лизол* — мыльный раствор смеси *o*-, *m*- и *p*-крезолов, выделяемой из каменноугольной смолы и из продуктов сухой перегонки дерева и торфа.

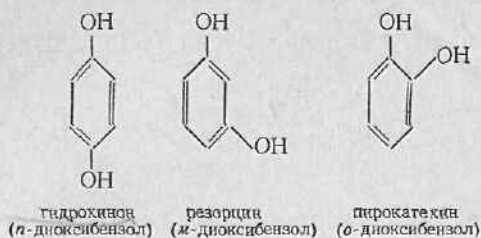
Многие алкилфенолы благодаря легкой окисляемости применяются в качестве отрицательных катализаторов реакций окисления. Такие вещества получили название *антиоксидантов* или *ингибиторов окисления*. Широкое практическое применение нашли следующие антиоксиданты:



2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол
(ингибитор окисления бензинов)

p-*трет*-бутилпирокатехин
(ингибитор полимеризации дивинила
при хранении, вызываемой
окислением)

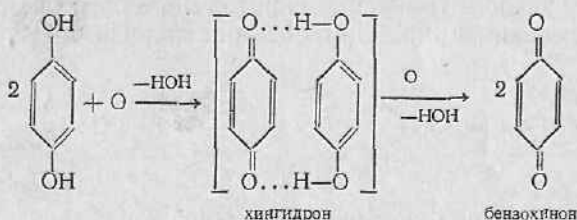
Двухатомные фенолы. Простейшие двухатомные фенолы называются диоксибензолами $C_6H_4(OH)_2$:



Двухатомные фенолы дают все характерные для фенолов реакции, причем в этих реакциях могут участвовать как одна, так и обе гидроксильные группы.

С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей.

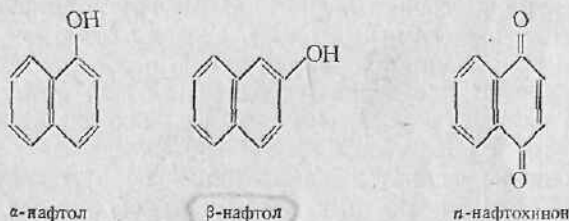
Так, гидрохинон при действии окислителей легко превращается в бензохинон через промежуточную стадию образования хиноидона (молекулярного соединения, образованного молекулами хинона и гидрохинона):



Хотя хиноны и связаны генетически с двухатомными фенолами, но так как для них характерны в основном реакции непредельных кетонов, они будут рассмотрены в гл. XVI.

Из трехатомных фенолов широко известны *пирогаллол* (1,2,3-триоксибензол) и *флороглюцин* (1,3,5-триоксибензол). Пирогаллол настолько легко окисляется, что его щелочные растворы применяются в газовом анализе для поглощения кислорода.

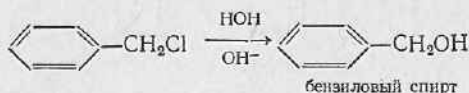
Фенолы нафталинового ряда называются *нафтолами*:



Ядро *n*-нафтохинона является основой витаминов группы К (см. стр. 245).

Ароматические спирты. Если гидроксильная группа удалена от ароматического ядра, то соединение относят к подклассу ароматических спиртов.

Гидролизом хлористого бензила может быть получен *бензиловый спирт*:

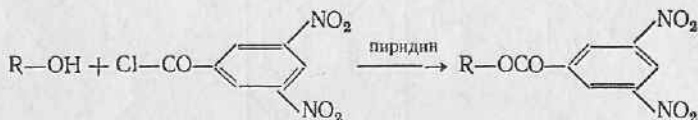


Для него характерны как обычные реакции спиртового (но не фенольного) гидроксила, так и реакции ароматического ядра (группа CH_2OH является заместителем первого рода).

β-Фенилэтиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ является основным компонентом природного розового масла и широко используется в парфюмерии.

10. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

Обычно для идентификации спиртов и фенолов пользуются реакцией этерификации с 3,5-динитробензоилхлоридом:



В результате реакции получают хорошо кристаллизующиеся производные, по температуре плавления которых идентифицируют эфир и определяют, каким спиртом была этерифицирована 3,5-динитробензойная кислота.

В отличие от высших спиртов фенолы хорошо растворяются в водных растворах щелочей. Простые фенолы легко отличить от карбоновых кислот, тоже растворимых в щелочах, по их способности выделяться из щелочных растворов при действии CO_2 .

Фенолы дают характерное для всех енолов окрашивание с водным раствором FeCl_3 в результате образования комплексных солей.

В ИК-спектре колебания гидроксильных групп спиртов и фенолов (ν_{OH}) находятся в области 3600 см^{-1} . Следует отметить, однако, что узкие полосы проявляются только в сильно разбавленных растворах этих соединений. В растворах же более высокой концентрации эти полосы из-за наличия водородных связей сильно размыты и сдвинуты в низкочастотную область до $3300\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$.

УФ-поглощение спиртов находится в коротковолновой области (около 200 нм) и поэтому УФ-спектроскопия не применяется для идентификации спиртов. Для фенолов в УФ-области характерно обычное ароматическое поглощение, но без тонкой структуры, в области около 250 нм .

Гидроксильная группа, как и атом галогена, сдвигает в спектрах ПМР сигналы соседних протонов в слабые поля. Протон гидроксила не имеет «постоянного места» в спектре. Его положение зависит от растворителя, температуры и концентрации (водородные связи). На рис. 47 приведен ПМР-спектр этанола. Протон гидроксильной группы виден в виде синглета (интенсивность 1 протон) в области 5,37 м. д. Группа CH_2 дает квадруплет (расщепление на соседних протонах CH_3 -группы с $J = 7,1$ гц, интенсивность 2 протона) в области 3,62 м. д., а CH_3 -группа дает триплет (интенсивность 3 протона, $J = 7,1$ гц) с центром 1,17 м. д.

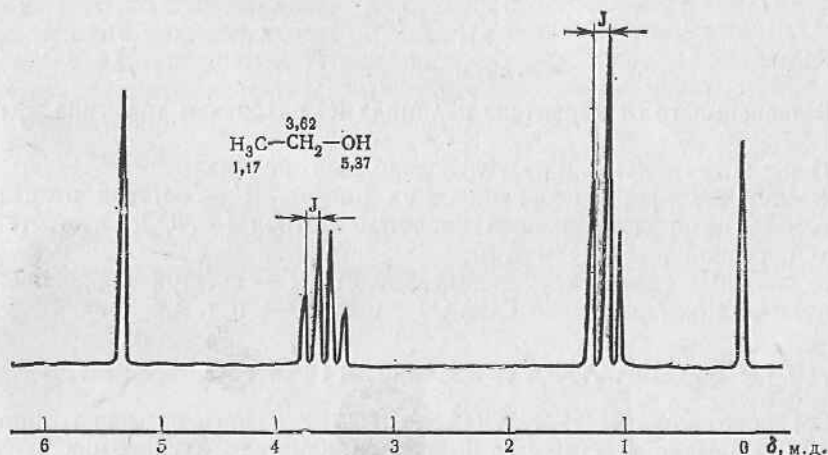
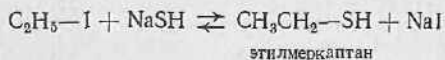


Рис. 47. ПМР спектр этанола

11. МЕРКАПТАНЫ

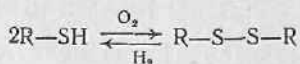
Сернистые аналоги спиртов называются *меркаптанами*. Они могут быть легко получены действием NaSH на алкилгалогениды:



Группа SH меркаптанов обладает более кислыми свойствами, чем OH -группа спиртов. Для этилмеркаптана $pK_a \approx 11$ и, следовательно, при действии щелочей на меркаптанов образуются соли:



При действии на меркаптанов даже очень слабых окислителей образуются дисульфиды, которые в свою очередь легко и в мягких условиях могут быть снова превращены в меркаптанов:



Этот обратимый процесс образования и разрыва дисульфидной связи играет очень важную роль при формировании структуры белков.