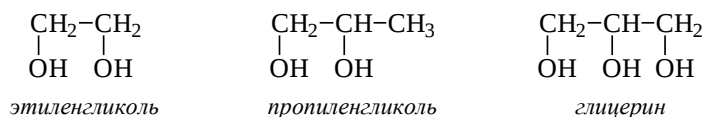


Многоатомные спирты и фенолы

Мы рассмотрели общие свойства веществ, содержащих гидроксильную группу. Однако свойства соединения определяются не только тем, какую оно содержит функциональную группу. Важно строение молекулы в целом: ее углеродный скелет, наличие других функциональных групп и двойных связей, их расположение относительно друг друга и т. д. Так, например, аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ будет проявлять свойства как спирта, так и алкена, а кроме того, еще и специфические свойства, связанные с тем, что, расположенные по соседству двойная связь и группа $-\text{OH}$, влияют друг на друга. В этой лекции речь пойдет о некоторых гидроксильных соединениях, проявляющих настолько специфичные свойства, что их обычно выделяют в отдельные классы органических веществ.

Это, например, **многоатомные спирты** — соединения, у которых две или несколько гидроксильных групп расположены у соседних атомов углерода. Простейший представитель этих веществ — этандиол-1,2 (этиленгликоль) — сильно ядовитая жидкость, которую используют как антифриз в системе охлаждения двигателя автомобиля.

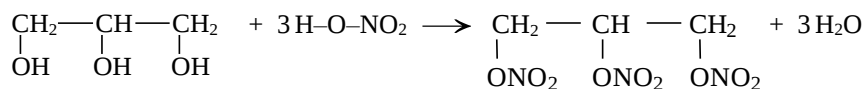
С увеличением числа атомов углерода и гидроксильных групп уменьшается ядовитость многоатомных спиртов. Ближайший аналог этиленгликоля — пропиленгликоль (пропандиол-1,2) — безвреден, и его используют в парфюмерии. Наиболее широко из многоатомных спиртов распространен глицерин (пропантриол-1,2,3). Глицерин и пропиленгликоль — вязкие жидкости, они, в отличие от этиленгликоля, не пахнут. Эти вещества хорошо действуют на кожу, смягчая и увлажняя ее, поэтому они обязательно содержатся в туалетном мыле, шампунях, кремах и губных помадах.



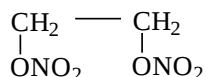
Соединения, у которых рядом расположено несколько гидроксильных групп, обладают интересным физиологическим свойством — они сладкие на вкус. Название глицерин произошло от латинского корня, означающего “сладкий”. Кстати, консистенция и сладость глицерина обеспечивают его применение в пищевой промышленности — его добавляют в ликеры и конфетные начинки в качестве загустителя. Сладкий вкус сахара и глюкозы тоже обусловлен тем, что в их состав входят несколько гидроксильных групп.

Спирты, содержащие 5 и 6 гидроксильных групп — белые кристаллические вещества: ксилит и сорбит — тоже сладкие. Они не усваиваются организмом, и поэтому их используют как заменители сахара для диетического питания, когда по какой-либо причине сахар есть нельзя.

Есть у глицерина и еще одно, не такое мирное, применение. При взаимодействии глицерина с азотной кислотой образуются сложный эфир азотной кислоты — тринитроглицерин:



Это вещество, как и другие эфиры азотной кислоты, взрывчато и, наряду с динитроэтиленгликолем



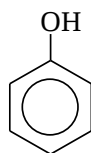
его используют для приготовления динамита.

Наличие нескольких гидроксильных групп влияет, конечно, не только на вкус многоатомных спиртов, но и на химические свойства. Так, качественной реакцией на многоатомные спирты является их взаимодействие с гидроксидом меди (II). Если в избытке щелочи добавить несколько капель глицерина к голубому рыхлому осадку гидроксида меди, то получается прозрачный раствор интенсивного синего цвета. Образуется комплексное соединение — глицерат меди, формулу которого мы приводить не будем. Этиловый и другие одноатомные спирты с гидроксидом меди не реагируют.

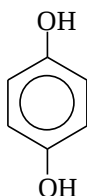
К особому классу соединений относят и **фенолы** — соединения, в которых гидроксильная группа присоединена к бензольному кольцу. Молекулярная формула простейшего представителя этих соединений, который так и называется — фенол — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Это — твердое бесцветное вещество с характерным запахом гуашевых красок. В гуашь действительно добавляют фенол из-за его антибактериальных и антиокислительных свойств. При хранении бесцветные кристаллы фенола приобретают розовую окраску, т. к. это вещество легко окисляется, образуя полифенолы.

Фенол немного растворим в холодной воде, его раствор раньше называли карболовой кислотой или карболкой и широко применяли в качестве дезинфицирующего средства. Сейчас карболкой практически не пользуются — фенол ядовит не только для микроорганизмов, но и для людей, а при попадании на кожу оставляет плохо заживающие ожоги.

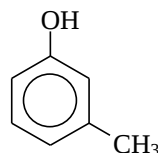
В качестве примеров соединений класса фенолов можно привести также гидрохинон (используют в фотографии) и крезолы (в органическом синтезе):



фенол

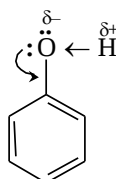


гидрохинон



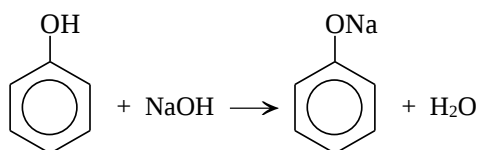
м-крезол

А почему же раствор фенола называли кислотой? Дело в том, что он по химическим свойствам отличается и от спиртов, и от бензола — проявляется взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного кольца. В лекции 15 рассматривалось строение молекулы бензола, где 6 электронов двойных связей объединены в единое электронное облако, и эта структура энергетически очень устойчива. У атома кислорода гидроксильной группы есть неподеленные электронные пары. Орбитали, на которой расположена пара электронов кислорода, оказывается энергетически выгодно вступить во взаимодействие с электронным облаком бензольного кольца. Можно представить, что электронная плотность “размазана” не по шести, а по семи атомам, причем электронная пара кислорода как бы “втянута” в бензольное кольцо:



В результате на атоме кислорода фенола электронная плотность меньше, чем на кислородном атоме этилового спирта. Поэтому кислород фенола интенсивнее притягивает электроны связи О–Н, и положительный заряд на атоме водорода фенола больше, чем на атоме водорода спирта. Следовательно, фенол легче, чем спирт, диссоциирует в водных растворах с образованием ионов H^+ .

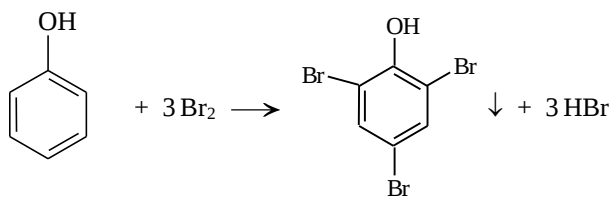
Раствор фенола в воде — кислота слабая, однако намного сильнее, чем спирты и вода. Фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, образуя соли — феноляты:



Из-за такого взаимодействия фенол хорошо растворим в водных растворах щелочей — намного лучше, чем в воде.

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола сказывается на свойствах не только гидроксильной группы, но и бензольного кольца. Атом кислорода гидроксильной группы подает электроны в бензольное кольцо. Следовательно, у фенола, по сравнению с бензолом, электронная плотность в кольце повышена, а значит, фенол должен вступать в реакции замещения легче, чем бензол.

Действительно, в реакциях замещения фенол значительно активнее бензола. Если для бромирования бензола обязательно берется сухой бром и катализатор, то бромирование фенола легко происходит при добавлении бромной воды. При этом выпадает белый осадок, содержащий сразу три атома брома в молекуле. Несколько упрощенно запишем реакцию образования 2,4,6-tribromophenol:



Взаимодействие с бромной водой используют как качественную реакцию на соединения ряда фенолов.

Так же легко фенолы реагируют в водном растворе и с хлором. Это порождает серьезные экологические проблемы. Фенолы очень широко используют при производстве пластмасс, лекарств, красителей, присадок к топливам. Они применяются как дубильные вещества при выделке кож и мехов, в обработке фото- и киноплёнок и т. д. Из сточных вод различных производств фенолы попадают в реки и в водозаборы. Самый распространенный способ очистки воды сейчас — хлорирование. Он эффективен для уничтожения микроорганизмов, однако фенолы при этом превращаются в значительно более токсичные хлорфенолы и диоксины. Помочь в очистке питьевой воды от загрязнителей, в том числе хлорфенолов, могут бытовые фильтры.