Под оксисоединениями понимают органические соединения содержащие в составе своей структурной формулы одну или несколько гидроксильных групп (OH). Таковыми являются все спирты и фенолы.

АЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЯ

# Спирты.

Спиртами называются соединения общей формулой ROH, где R − любая алкильная или замещённая алкильная группа. Эта группа может быть первичной, вторичной или третичной; она может быть как ациклической, так и циклической; она может содержать двойную связь, атом галогена или ароматическое кольцо, например:

CH3

OH

CH3−C−CH3  H2C=CH−CH2OH

*Аллиловый спирт*

## OH *циклогексанол*

*Трет−бутиловый*

*спирт*

CH2OH CH2 −CH2 CH2−CH−CH2

Cl OH OH OH OH

*Бензиловый спирт этиленхлоргидрин глцерин*

*(β−хлорэтиловый спирт)*

все спирты содержат гидроксильную группу (−OH), которая является функциональной и определяет свойства, характерные для данного класса соединений. Строение R влияет на скорость, с которой спирт вступает в некоторые реакции, и иногда на характер реакции.

**Одноатомные насыщенные спирты.**

***Классификация.***

Спирты классифицируют на первичные, вторичные и третичные в зависимости оттого, с каким атомом углерода (связана гидроксильная группа). Атом углерода считается первичным, вторичным третичным в зависимости от числа связанных с ним других атомов углерода.

H R R

R−C−OH R−C−OH R−C−OH

H H H

Первичный вторичный третичный

***Номенклатура.***

Для названия спиртов по номенклатуре IUPAC выбирают наиболее длинную цепь, содержащую гидроксильную группу. Нумерацию начинают с того конца цепи к которому ближе находится эта группа. Принадлежность соединения к классу спиртов обозначается окончанием «ол». Между основой названия и окончанием ставят цифру, обозначающую атом углерода у которой стоит OH−группа. Если имеются алкильные заместители, то название спирта начинают с цыфр(ы), указывающих (указывающей) положение заместителя (заместителей) в цепи, далее идёт название заместителей как радикалов.

Простейшие спирты можно называть по карбинольной номенклатуре, беря за основу название первого представителя спиртов, CH3OH “карбинол”. Название начинают с перечисления радикалов, замещающих атомы водорда, стоящие у углеродного атома, в метиловом спирте CH3OH, например:

OH OH

CH3 CH2OH CH3 CH CH3  CH3 C CH2CH3

##### Метилкарбинол диметилкарбинол

CH3

*Диметилэтилкарбинол*

Часто простейшие представители класса спиртов называют по рациоальной (радикальной) номенклатуре, по названию углеводородного радикала (см. таблицу).

***Изомерия.***

# Изомерия спиртов аналогична изомерии галогенопроизводных. В случае спиртов кроме изменения строения углеродного скелета может изменяться положение −OH группы.

Для соединения общей формулы C5H11OH=C5H12O существует семь изомеров:

OH OH

CH3CH2CH2CH2CH2OH  CH3CHCH2CH2CH3  CH3CH2CHCH2CH3

Пентанол−1 пентанол−2 пентанол−3

CH3  CH3  OH CH3  CH3

CH3CCH2CH3   CH3CHCHCH3   CH3CHCH2CH2OH CH3CH2CHCH2OH

OH

2−метилбутанол−2 3−метилбутанол−2 3−метилбутанол−1 2−метилбутанол−1

***Физические свойства.***

Спирты сильно отличаются по свойствам от углеводородов вследствие присутствия в их молекуле очень полярной гидроксильной группы. Спирты − бесцветные вещества с плотностью меньше единицы.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Формула | Номенклатура | | Т.пл.,°C | Т.кип.,°C | Растворимость  Г/100г  H2O |
| IUPAC | радикальная |
| CH3OH  CH3CH2OH  CH3CH2CH2OH  CH3CH(OH)CH3  CH3(CH2)2CH2OH  (CH3)2CHCH2OH  CH3CH(OH)CH2CH3  (CH3)3COH  CH3 (CH2)3CH2OH  CH3 (CH2)4CH2OH  CH3(CH2)5CH2OH  CH3(CH2)6CH2OH  CH3 (CH2)12CH2OH | Метанол  Этанол  Пропанол−1  Пропанол−2  Бутанол−1  2−метилпропанол−1  Бутанол−2  2−метилпропанол−2  Пентанол−1  Гексанол−1  Гептанол−1  Октанол−1  Тетрадеканол−1 | Метиловый  Этиловый  н−Пропиловый  Изопропиловый  н−Бутиловый  Изобутиловый  втор−Бутиловый  трет−Бутиловый  н−Амиловый  н−Гексиловый  н−Гептиловый  н−Октиловый  н−Тетрадециловый | −97  −115  −126  −86  −90  −108  −114  26  −79  −52  −34  −15  38 | 65  78  97  83  118  108  100  83  138  157  176  195  − | ∞  ∞  ∞  ∞  7,9  10,2  12,5  2,3  0,6  0,2  0,05  − |

Такое отличие в физических свойствах между спиртами и многими другими классами органических соединений объясняется наличием в молекулах спиртов гидроксильной группы. В гидроксильной группе атом кислорода, проявляя электроакцепторные свойства, «стягивает на себя» электронную плотность от связанного с ним атома водорода, и у последнего образуется дефицит электронной плотности. В результате между атомом водорода гидроксильной группы и свободной электронной парой кислорода OH−группы другой молекулы спирта возникает водородная связь, за счёт которой происходит ассоциация молекул спиртов:

#### R R R R

H−O H−O H−O H−O

Повышение температур кипения спиртов по сравнению с температурой кипения некоторых других классов органических соединений объясняется необходимостью введения дополнительной энергии на разрыв водородных связей перед переводом из жидкого в парообразное состояние. Энергия электростатической водородной связи около 5 ккал/моль (20,93\*103 Дж/моль).[Для большинства ковалентных связей эта величина составляет 50−100 ккал/моль (209,34\*103 − 418,68\*103 Дж/моль)].

Образование водородных связей между молекулами спиртов и воды − причина хорошей растворимости первых представителей ряда спиртов в воде:

R

R H O H

H−O H−O H O

R

С увеличением массы углеводородного радикала в молекуле спирта уменьшается растворимость спиртов в воде и увеличиваются их температуры кипения (температуры кипения уменьшаются пи наличии разветвлений). Температуры кипения спиртов значительно выше, чем температуры кипения соответствующих углеводородов (это объясняется ассоциацией молекул спиртов водородными связями).

***Методы получения.***

Гидролиз моногалогенопроизводных.

В лабораторных условиях, для получения спиртов часто используют реакцию гидролиза галогенопроизводных водными растворами щелочей. Щёлочь используют для ускорения реакции и для связывания выделяющегося при гидролизе галогеноводорода, подавляя обратимость процесса:

###### RX + H−OH R−OH + HX

Где X:Cl, Br, I; например:

CH3Br + HOH NaOH  CH3OH + NaBr + H2O

Бромметан метанол

Реакция может протекать по механизмам *SN2* или *SN1* в зависимости от строения исходного галогенпроизводного. Реакционная способность различных соответствующих галогенпроизводных в реакциях гидролиза уменьшается в ряду :

### RI > RBr > RCl >> RF

## Наиболее легко гидролизуется галоген у третичного атома углерода, труднее у вторичного и наиболее трудно у первичного.

## Если у атома углерода, соседнего с атомом несущим галоген, имеется хотя бы один атом водорода, то при взаимодействии с водными растворами щелочей на ряду с гидролизом может протекать реакция дегидрогалогенирования (отщепления галогеноводорода):

OH

CH3CHCH3

Пропанол−2

NaOH

CH3CHCH3

H2O

Cl CH3 CH=CH2

2−хлорпропан пропен

Гидратация этиленовых углеводородов.

Присоединение воды к двойной связи этиленовых углеводородов с образованием спиртов можно осуществить в присутствии серной кислоты. К несимметричным олефинам вода присоединяется в соответствии с правилом Марковникова:

+

H−O−H

+ H2O H2O +

RCH=CH2 + H+  RCHCH3 R−CH−CH3  RCHCH3  + H3O

OH

Спирты можно получить прямой перегонкой олефинов при 300−350 °C в присутствии оксида алюминия:

OH

300−350 °C

CH3CH=CH2 + H2O  CH3CHCH3

Пропен Al2O3 пропанол−2

Гидроборирование − окисление этиленовых углеводородов.

Это современный способ получения спиртов из олефинов. В результате присоединения диборана (BH3)2 к этиленовым углеводородам и последующего окисления образующихся триалкилборанов щелочным раствором пероксида водорода образуются спирты, в которых формально фрагменты воды присоединены к исходному олефину против правила Марковникова. H2O2

6RCH=CH2 + (BH3)2 2(RCH2CH2)3B 6 RCH2CH2OH + 2B(OH)3

алкены диборан алкилбораны OH− спирты борная к−та

Эта реакция гидроборирования очень проста и удобна, выходы очень высоки, и её можно использовать для синтеза для синтеза соединений, которые трудно получить из алкенов каким−либо другим способом.

Диборан− димер гипотетического BH3 (борана), который в рассматриваемых реакциях реагирует как BH3.

H H H H

H**:**B B B

H H H H

Боран диборан

Гидроборирование включает присоединение BH3 по двойной связи, водород направляется к одному из атомов углерода двойной связи, а бор − к другому. Алкилбораны могут затем подвергаться окислению, при котором бор заменяется на OH−группу.

H2O2 OH−

C=C + H−B − C−C− −C−C−

Алкен H B H OH

H−B = H−BH2, H−BR2

Таким образом, двухстадийная реакция гидроборирования − окисления в действительности представляет присоединение элементов воды H−OH по двойной углерод − углеродной связи.

CH3  CH3

(BH3)3 H2O2, OH−

CH3 −C− CH3 =CH2  CH3 −C−CH2−CH2OH

CH3  CH3

3,3−диметилбутен−1 3,3−диметилбутанол−1

(первичный)

Реакция гидроборирования протекает против правила Марковникова. Что интересно, в реакциях гидроборирования не происходит перегруппировок (очевидно, потому, что в это случае не образуются карбониевые ионы), и, следовательно, метод может быть использован без осложнений, которые часто сопровождают другие реакции присоединения.

Благодаря этому реакция гидроборирования − окисления приобретает большое синтетическое значение: она позволяет получать из алкенов спирты, которые недоступны другими методами; эти спирты служат исходными для синтеза многих соединений других классов.

Синтезы спиртов с помощью металорганических соединений (синтезы Гриньяра).

Спирты получают взаимодействием реактивов Гриньяра RMgX (где R: алкил; X: Cl, Br, I) или литий органических соединений Rli с альдегидами или кетонами. Образующиеся при этом алкоголяты при при обработке водой или разбавленными кислотами превращаются в соответствующие спирты. В зависимости от строения исходного карбонильного соединения можно получить первичный, вторичный или третичный спирт:

O +

RMgX + H−C RCH2O−MgX

H H2O

RCH2OH

O + H+ первичный спирт

RLi + H−C RCH2O−Li

H

Фрмальдегид

O R

RMgX + R’C CHO−Mg+X

## H R’ H2O R

## CH−OH

O H+ R’

## RLi + R’C CHO−Li+ вторичный спирт

## H

Альдегиды (R’ H)



R’ R

RMgX + C=O R’− CO−Mg+X

## R” R” H2O R

R’− C−OH

R’ R H+ R”

RLi + C=O R’− CO−Li+ третичный спирт

## R” R”

Кетоны

Примеры синтезов:

O

CH3CH2MgBr + H−C CH3CH2CH2OH

этилмагнийбромид H пропанол−1

метаналь (первичный спирт)

OH

O

CH3CH2MgI + CH3C CH3CH2CHCH3

этилмагнийиодид H бутанол−2

этаналь (вторичный спирт)

O OH

CH3MgCl + CH3CCH3  CH3CCH3

CH3

Метилмагний− пропанон 2−метилпропанол−2

хлорид (третичный спирт)

Связь углерод− магний в реактиве Гриньяра сильно полярна, причём углерод яляется отрицательным относительно электроположительного магния. Поэтому не удивительно, что в результате присоединения к карбонильному соединению органическая группа образует связь с углеродом, а магний − с кислородом. Продукт представляет собой магниевую соль слабо кислого спирта и легко превращается в спирт при прибавлении более сильной кислоты − воды.

Cδ+=Oδ−

H2O

−C−OMgX − C− OH + Mg(OH)X

R: MgX

δ− δ+ R R H+

спирт

Mg2+ + X− + H2O

Поскольку образовавшийся в процессе реакции Mg(OH)X представляет собой желатинообразное вещество, с которым трудно работать, поэтому вместо воды обычно используют разбавленную минеральную кислоту (HCl, H2SO4), так что образуются растворимые в воде соли магния.

В аналогичном синтезе для получения первичных спиртов, содержащих на два атома углерода больше, чем исходный реактив Гриньяра, используют окись этилена.

H2C −CH2 + RMgX RCH2CH2HMgX RCH2CH2OH

H2O первичный спирт

O + 2 атома углерода

Окись этилена

Органическая группа опять связывается с углеродом, а магний − с кислородом, но при этом разрушается углерод − кислородная σ−связь в сильно напряжённом трёхчленном кольце.

Промышленные способы получения спиртов.

Метиловый спирт в промышленности получают из оксида углерода и водорода в присутствии катализаторов. В разных условиях можно получить как чистый метиловый спирт

350−400 °C , 21,27 Мпа

СО + 2Н2 СН3ОН

катализатор

так и смесь его первичных гомологов, начиная с этилового спирта (синтол).

Метанол в больших масштабах получают гидрированием СО водородом примерно при 400°С и давлении 200 кгс/см2 над катализатором, представляющим собой смесь окиси хрома и окиси цинка.

В производстве синтола в качестве катализатора применяют железо и кобальт и процесс ведут при давлении в несколько десятков атмосфер и повышенной температуре.

1. Общим методом синтеза спиртов с небольшим молекулярным весом (этиловый, изопропиловый, втор−бутиловый, трет−бутиловый) является гидратация олефинов в присутствии серной кислоты. В зависимости от строения олефина образуются вторичные и третичные спирты (из первичных спиртов таким путём можно получить только этиловый, R = H):

H2O

R─CH=CH2 + H2SO4 R─CH─CH3  RCHCH3 + H2SO4

| |

OSO3H OH

R R

| H+ |

C=CH2 + H2O C─CH3

| / |

R’ R ’OH

Реакция начинается с атаки ионом водорода того углеродного атома, который связан с бóльшим числом водородных атомов и является поэтому более электроотрицательным, чем соседний углерод (правило Марковникова). После этого к соседнему углероду присоединяется вода с выбросом Н+.

Важный способ получения этилового спирта, известный с древнейших времён, заключается в ферментативном гидролизе некоторых углеводов, содержащихся в различных природных источниках (фрукты, картофель, кукуруза, пшеница и др.), например:

С6Н12О6 2С2Н5ОН + 2СО2

глюкоза

***Химические свойства спиртов***

Ряд химических свойств спиртов является общим для всех спиртов; имеются также и реакции, по-разному протекающие для первичных, вторичных и третичных спиртов.

**1. Реакци с разрывом O−H связи**

Образование алкоголятов металлов. Алифатические спирты − слабые кислоты. Кислотность спиртов в зависимости от строения убывает в ряду: первичные > вторичные > третичные. При действии на спирты щелочных металлов, в частности натрия, происходит, хотя и менее бурно, взаимодействие, подобное реакции натрия с водой:

2ROH + 2Na 2RONa + H2

Такого типа металлические производные спиртов носят общее название *алкоголяты* (отдельные представители: метилат натрия СН3ОNa, этилат натрия С2Н5ОNa). Их называют также *алкоксидами* (метоксид натрия, этоксид и т.д.). С увеличением молекулярной массы спирта реакционная способность их при взаимодействии с натрием уменьшается.

Известны алкоголяты и других металлов, кроме щелочных, но они образуются косвенными путями. Так, щелочноземельные металлы непосредственно со спиртами не реагируют. Но алкоголяты щелочноземельных металлов, а также Mg, Zn, Cd, Al и других металлов, образующих реакционноспособные металлорганические соединения, можно получить действием спирта на такие металлорганические соединения. Например:

2CH3OH + Zn (CH3)2 (CH3O)2Zn + 2CH4

Алкоголяты спиртов широко применяют в органическом синтезе. Так как вода − более сильная кислота, чем спирты, то в присутствии воды алкоголяты разлагаются с выделением исходных спиртов:

CH3ONa +H2O CH3OH + NaOH

Метилат натрия метанол

Поэтому алкоголяты невозможно получить при действии гидроксидов металлов на спирты:

ROH + NaOH RONa + H2O

С другой стороны, спирты проявляют слабоосновные свойства, образуя с сильными кислотами более или менее устойчивые соли:

H Br−

⏐

ROH + HBr R⎯O+⎯H

Оксониевые соли

Образование сложных эфиров спиртов (реакция этерификации). При действии кислородных минеральных и органических кислот на спирты происходит реакция, которую можно представить следующими примерами:

HO RO

⏐ ⏐

ROH + SO2  SO2 + H2O

⏐ ⏐

HO HO

HO RO

⏐ ⏐

2ROH + SO2  SO2 + 2H2O

⏐ ⏐

HO RO

O O \*\*  OH H⎯O+⎯H

║ H+  ║ R’OH ⏐ ⏐ −H2O

R⎯C⎯OH R⎯C+⎯OH \*\* R⎯C⎯OH R⎯C⎯OH R⎯C+⎯OH

Карбоновая ⏐ ⏐ ⏐

К−та R’−O+⎯H R’−O R’−O

O

║

R⎯C⎯OR’

Сложные эфиры

Такого рода взаимодействие спирта с кислотами называется реакцией *этерификации,* а полученные вещества – *сложными эфирами* данного спирта и данной кислоты. Реакция этерификации спиртов сильными минеральными кислотами (такими как H2SO4) протекает быстро и не требует использования катализаторов. С карбоновыми кислотами скорость реакции этерификации значительно увеличивается в присутствии катализаторов. В качестве последних обычно используют минеральные кислоты в небольших количествах.

Внешне уравнение этой реакции подобно уравнению нейтрализации щёлочи кислотой:

NaOH + HNO3 = NaNO3 + H2O

Однако глубоким различием этих реакций является то, что нейтрализация – ионная, неизмеримо быстро протекающая реакция, которая сводится, в сущности, к взаимодействию ионов:

Н+ + ОН- → Н2О

Реакция этерификации идёт иным путём. Спирт в большинстве случаев реагирует, отдавая не гидроксил (как щёлочь при нейтрализации), а водород гидроксильной группы; кислоты (органические и некоторые, но не все, минеральные) отдают свой гидроксил. Этот механизм был установлен при помощи спирта, меченного изотопом кислорода 18О. Как оказалось, при взаимодействии такого спирта с кислотами RCOOH выделяется обычная вода, а не Н218О.

*Образование сложных эфиров при действии на спирты хлорангидридов неорганических и органических кислот*. Взаимодействие хлорангидридов с первичными спиртами:

ROH + ClN=O → RO─N=O + HCl

3ROH + PCl3 → (RO)3P + 3HCl

O O

║ ║

ROH + Cl─C─CH3 → RO─C─CH3 + HCl

O O

║ ║

ROH + Cl─C─Cl→ RO─C─CCl + HCl

***2. Реакции с разрывом С⎯O связи.***

Образование галогенидов.

При действии неорганических галогенангидридов на третичные и вторичные спирты происходит в основном обмен гидроксила на галоген:

3(CH3)3COH + PBr3 → 3(CH3)3CBr + P(OH)3

Обмен гидроксила на галоген происходит и при действии PBr3 и PI3 на первичные спирты:

3C2H5OH + PBr3 → 3C2H5Br + P(OH)3

При действии галогенводородных кислот на спирты также образуются алкилгалогениды.

Реакция может протекать либо по механизму *SN2*, либо по *SN1*. Например:

Br−

RCH2OH + H+ → R⎯CH2 ⎯O+⎯O → RCH2Br + H2O *SN2*

⏐

H для первичных спиртов

R R −H2O R Br− R

R’⎯C⎯OH + H+ → R’⎯C⎯O+⎯H R’⎯C+ → R’⎯C⎯Br *SN1*

R” R” ⏐ R” R”

H для вторичных и третичных спитртов

Для успешной замены гидроксильной группы на хлор используют реактив Лукаса (соляная кислота + ZnCl2 ). Реакционная способность спиртов в этих реакциях изменяется в ряду: третичные>вторичные>первичные.

***3. Реакции с участием группы OH и атома водорода, стоящего у соседнего атома углерода.***

Дегидратация спиртов в олефины. Все спирты (кроме метилового) при пропускании их паров над нагретой до ~375°С окисью алюминия отщепляют воду и образуют олефин:

Al2O3

СН3─СН2ОН СН2=СН2 + Н2О

Особенно легко элиминируется вода из третичных спиртов.

Дегидрогенизация. Образование разных продуктов в реакциях дегидрогенизации и окисления является важнейшим свойством, позволяющим отличить первичные, вторичные и третичные спирты.

При пропускании паров первичного или вторичного, но не третичного спирта над металлической медью при повышенной температуре происходит выделение двух атомов водорода, и спирт превращается в альдегид:

Cu

RCH2OH → R−C−H + H2

200−300 °C ║

O

Вторичные спирты дают в этих условиях кетоны:

R

\ Cu

CHOH → R’−C−R + H2

/ 200−300 °C ║

R’ O

Окисление. Для окисления спиртов обычно используют сильные окислители: KMnO4, K2Cr2O7 и H2SO4. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, которые далее могут окисляться до карбоновых кислот:

RCH2OH + [O] → R─C─H + H2O

║

O

R

\

CHOH + [O] → R’−C−R + H2O

/ ║

R’ O

Вторичные спирты при окислении превращаются в кетоны:

OH O

⏐ [O] ║

CH3CHCH3  → CH3CCH3

Пропанол−2 пропанон−2

Третичные спирты значительно труднее окисляются, чем первичные и вторичные, причём с разрывом связей C⎯C(OH):

(а) O O CH3

║ ║ ⏐

H⎯C⎯OH + CH3CH2C⎯CHCH3

Муравьиная к−та 2−метилпентанон−3

CH3 O O CH3

⏐ [O] (б) ║ ║ ⏐

CH3CH2 ⎯ C⎯OH CH3 ⎯C⎯OH + CH3C⎯CHCH3

⏐ Уксусная к−та 2−метилбутанон−3

CH3CHCH3

2,3−диметилпентанон−3 O O

(в) ║ ║

CH3CCH3 + CH3CH2CCH3

Ацетон бутанон−2

**Двухатомные спирты, или гликоли (алкандиолы)**

Двугидроксильные производные алканов (открыты Вюрцем) носят название *гликолей* или *алкандиолов.* Гидроксилы в алкандиолах находятся либо при соседних, либо более удалённых друг от друга углеродных атомах. 1,2-Гликоли имеют сладкий вкус, откуда и происходит название класса. Низшие гликоли – смешивающиеся с водой вязкие жидкости большей плотности, чем одноатомные спирты. Кипят при высокой температуре. Гликоли с короткой углеродной цепью, и прежде всего этиленгликоль, не растворяются в углеводородах и эфире, но смешиваются с водой и спиртами; как растворители они ближе стоят к воде и метанолу, чем к обычным органическим растворителям.

***Способы получения***

В принципе гликоли могут быть получены всеми синтетическими способами получения спиртов.

Гидролиз дигалогенпроизводных:

ClCH2─CH2Cl + 2H2O → HOCH2─CH2OH + 2HCl

или

ClCH2─CH2OH + H2O → HOCH2─CH2OH + HCl

Восстановление сложных эфиров двухосновных кислот:

O O

║ ║

C2H5O─C─(CH2)n─C─OC2H5 + 8Na+6C2H5OH → HOCH2─(CH2)n─CH2OH +8C2H5ONa

3CH2=CH2 + 4H2O + 2KMnO4 → 3HOCH2─CH2OH + 2KOH + 2MnO2

Получение гликолей через хлоргидрины. Действием хлора и воды на олефин можно получить хлоргидрин, например ClCH2─CH2OH. Хлоргидрин может быть превращён гидролизом непосредственно в гликоль.

*Пинаконы* получают восстановлением (неполным) кетонов электрохимически или действием магния в присутствии иода:

СH3  H3C CH3 H3C CH3

⏐ | | 2H2O | |

2 C=O + 2Mg + I2 → CH3─C─C─CH3 → CH3─C─C─CH3

⏐ | | | |

CH3 IMgO OMgI HO OH

Бутандиол-1,4 (важный продукт, являющийся промежуточным продуктом при получении бутадиена и далее синтетического каучука) получают в промышленности гидрированием бутин-2-диола-1,4 (НОН2С─С≡С─СН2ОН).

В промышленности этиленгликоль синтезируют из окида этилена, который получают окислением этилена:

250 °C H2O

2CH2=CH2 +O2  Ag  CH2⎯CH2  H+  HOCH2CH2OH

\ /

O

α−окись

***Химические свойства гликолей***

Так же как и одноатомные спирты, гликоли могут иметь первичные, вторичные и третичные гидроксилы. Этиленгликоль – двупервичный спирт, пропиленгликоль – первично-вторичный, пинакон – двутретичный. Всё сказанное о свойствах первичных, вторичных и третичных спиртов приложимо и к соответствующим гликолям.

1. Гликоли легко образуют хлорангидриды и бромгидрины при действии HCl или HBr, но второй гидроксил замещается на галоген труднее (лучше действием PCl5 или SOCl2).
2. При действии кислот гликоли дают два ряда сложных эфиров:

O O O

║ ║ ║

HOCH2─CH2─O─C─R R─C─O─CH2─CH2─O─C─R

1. При окислении первичных гликолей образуются альдегиды. Так, окислением этиленгликоля получают глиоксаль:

[O] [O]

HOCH2─CH2OH → HOCH2─C=O → O=C─C=O

⏐ │ │

H H H

1. Дегидратация гликолей (кислотами или хлористым цинком) приводит к образованию альдегидов (или кетонов). Считают, что механизм этой дегидратации состоит в том, что сначала путём отрыва одной гидроксильной группы протоном образуется карбониевый катион, а затем атом водорода вместе со своей парой электронов (в виде гидрид-иона) перемещается к карбониевому углероду (*гидридное перемещение*):

H

+ │

CH2─CH2 → CH2─CH → CH3─CH + H+

│ │ │ ║

H+ OH OH O O

│

H

При дегидратации пинаконов мигрирует не водород, а метильная группа и происходит пинаколиновая перегруппировка, сопровождающаяся изменением углеродного скелета:

СН3 СН3 СН3  СН3  СН3

│ │ ⏐ │ │

СН3─C ⎯С─СН3 → С+─С─СН3 → СН3─С ─ С─СН3 + Н+

│ │ ⏐ ⏐ │ ║

ОН ОН СН3 О СН3 О

Н+ │ пинаколин

пинакон Н

1. Альдегиды в кислой среде *ацетилируют* 1,2-гликоли, образуя циклические ацетали (в кислой, но не щелочной среде в результате гидролиза ацеталя регенерируются исходные вещества):

СН2─О

СН2─ОН Н+

│ + О=С─СН3 С─СН3

СН2─ОН │ Н+, Н2О

Н СН2─О

ацеталь

1,3-Гликоли способны реагировать подобным образом, давая шестичленные циклические ацетали.

Для осуществления реакций ацетилирования необходима возможность приведения обоих гидроксилов в одну плоскость, т.е. возможность свободного вращения вокруг углерод-углеродной связи:

НО─С

│

С─ОН

Это условие соблюдается у гликолей с открытой цепью, но не всегда у циклических.

**Многоатомные спирты**

***Трёхатомные спирты – алкантриолы***

Единственным важным представителем алкантриолов является глицерин (пропантриол-1,2,3). Это очень вязкая бесцветная сладкая жидкость; т. пл. 17°С, т. кип. 290°С.

Глицерин был получен гидролизом жиров, которые являются сложными эфирами глицерина и высших гомологов уксусной кислоты (и их олефиновых изологов). При гидролизе жиров перегретым паром глицерин остаётся в водном растворе, который отделяют от слоя расплавленных жирных кислот; после отгонки воды из этого раствора может быть выделен глицерин.

Некоторое количество глицерина образуется при брожении сахаров.

В настоящее время осуществлён промышленный синтез глицерина из пропилена, выделяемого из газов крекинга нефти. Этот синтез является доказательством строения глицерина как пропантриола.

Сначала путём хлорирования пропилена при высокой температуре (500°С) получают хлористый аллил, сохраняющий двойную связь (реакция Львова):

СН2=СН─СН3 + Сl2 → CH2=CH─CH2Cl + HCl

Затем присоединением хлора и воды хлористый аллил превращают в 1,3-дихлорпропанол-2

Cl OH Cl

│ │ │

CH2=CH─CH2Cl + Cl2 + H2O → CH2─CH─CH2 + HCl

гидролиз которого даёт глицерин:

Cl OH Cl ОН ОН ОН

│ │ │ │ │ │

CH2─CH─CH2 + 2Н2О → CH2─CH─CH2 + 2HСl

1,3-дихлорпропанол-2 пропантриол-1,2,3

(глицерин)

Глицерин даёт с кислотами три ряда сложных эфиров: моно-, ди- и триэфиры. Для первых и вторых возможны изомеры: продукты этерификации по первичным и вторичным группам. При действии HCl на глицерин получается смесь двух монохлоргидринов глицерина, содержащая больше α-монохлоргидрина СН2ОН─СНОН─СН2Cl и меньше β-изомера СH2OH─CHCl─CH2OH. При обработке щёлочью оба изомера дают один и тот же глицидный спирт

Н2С─СН─СН2ОН

\ /

О

При обработке глицерина хлористым водородом в более жёстких условиях образуются два дихлоргидрина

СН2Cl─СНОН─СН2Cl СH2OH─CHCl─CH2Cl

при обработке щёлочью дающие *эпихлоргидрин глицерина*

Н2С─СН─СН2Сl

\ /

О

Являясь одновременно первичным и вторичным спиртом, глицерин, нашедший многообразное применение в органическом синтезе, при окислении образует смесь соответствующего альдегида и кетона:

СН2ОН─СНОН─С=О

|

Н

СH2OH─CНОН─CH2OH Глицериновый альдегид

СH2OH─CО─CH2OH

диоксиацетон

Диоксиацетон может быть получен хлорированием ацетона в 1,3-дихлорацетон СH2Cl─CО─CH2Cl и гидролизом последнего. Эта реакция также подтверждает строение глицерина.

***Четырёхатомные, пятиатомные и шестиатомные спирты (эритриты, пентиты и гекситы)***

*Эритрит* (бутантетраол-1,2,3,4) встречается в свободном виде и в виде сложных эфиров в водорослях и некоторых плесенях. Синтетический четырёхатомный спирт эритрит был получен из бутадиена СH2=СH─CН=CH2 следующим путём:

O O

║ ║

CН=CH2 +Br2 CH─CH2Br 2AgO CCH3 CH─CH2─OCCH3 +Br2

│ ║ ║

CН=CH2 CH─CH2Br CH─CH2─OCCH3

║

O

O O O O

║ ║ ║ ║

CHBr─CH2─OCCH3 2AgOCCH3 CH3CO─CH─CH2─OCCH3 +4H2O

│ │

CHBr─CH2─OCCH3 CH3CO─CH─CH2─OCCH3

║ ║ ║

O O O

2CH2─CH─CH─CH2

│ │ │ │

OH OH OH OH

Стереоизомерные эритриты – твёрдые, отлично растворимые в воде, сладкие на вкус вещества.

*Пентаэритрит* (тетраоксинеопентан) С(СН2ОН)4 в природе не встречается. Это твёрдое высокоплавкое (т. пл. 262°С) вещество. Получается синтетически взаимодействием формальдегида с водным раствором ацетальдегида в щелочной среде:

Ca(OH)2

СН3─С=О + 4НСН=О + Н2О C(CH2OH)4 + H─C─OH

│ ║

H пентаэритрит O

муравьиная кислота

***Пентиты* и *гекситы***

CH2─CH─CH─ СН─CH2  CH2─CH─CH─ СН─СН─CH2

│ │ │ │ │ │ │ │ │ │ │

OH OH OH OH ОН OH OH OH OH ОН ОН

пентит гексит

Твёрдые, растворимые в воде вещества, сладкие на вкус. Для каждого из спиртов известно много стереоизомеров. Некоторые пентиты и гекситы встречаются в природе, например пентит адонит (в *Adonis vernalis*), стереоизомерные гекситы – маннит, дульцит, сорбит, идит. Все они имеют нормальный углеродный скелет и могут быть получены восстановлением соответствующих сахаров, которые являются их моноальдегидами.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

***Одноатомные ненасыщенные спирты.***

Олефины не могут нести гидроксил при углероде во втором валентном состоянии.

\ \

Структуры С=С─ неустойчивы и изомеризуются в С─С─ (правило Эльтекова ―

/ │ /│ ║

ОН Н О

Эрленмейера). Лишь в некоторых случаях такая изомеризация в заметной степени обратима и мы имеем дело с таутомерным равновесием:

\ \

С=С─ ⇔ С─С─

/ │ /│ ║

ОН Н О

Для структур, в которых не несущий гидроксила непредельный атом не связан с электронооттягивающими группами (─ С─, NO2  и др.), правило Эльтекова-Эрленмейера

║

О

Имеет полную силу. Поэтому виниловый спирт и его гомологи не существуют, а при попытках их получить – перегруппировываются в ацетальдегид (и соответственно его гомологи) или в кетоны:

СН2=СН → СН3─ С─Н

│ ║

ОН О

Причина перегруппировки – проявление того же (мезомерного) эффекта, что и в хлористом виниле, но в этом случае подходящего до конца – до полной передачи электронных пар – и являющегося таким образом +*Т*-эффектом:

Н Н Н

│ \*\* \_ │ │

СН2=С─ О─Н → СН2─С=О Н+ → СН3─ С=О

\*\*

Эффект этот протонизирует водород гидроксила и создаёт у второго ненасыщенного атома углерода с его δ− зарядом удобное место атаки для иона водорода. В результате происходит изомеризация – переход протона к углероду.

Однако алкоголяты, а также простые и сложные эфиры винилового спирта не только существуют, но в последних двух случаях даже используются в промышленном масштабе в качестве мономеров. Разумеется, их приходится получать не прямым путём. При действии металлического лития или натрия в растворе в жидком аммиаке на ртутное производное ацетальдегида получаются алкоголяты винилового спирта (И.Ф. Луценко):

ClHgCH2─C=O + 2Me → CH2=C─OMe + MeCl + Hg, где Me = Li или Na.

│ │

H H

Простые и сложные виниловые эфиры получают присоединением к ацетилену спиртов (в присутствии КОН) и карбоновых кислот (в присутствии солей двухвалентной ртути, кадмия, цинка):

KOH

ROH + HC≡CH RO─CH=CH2

Me2+; 70°C

R─C─OH + HC≡CH R─C─O─CH=CH2

║ ║

O O

Из виниловых эфиров особенно важен *винилацетат*, полимеризующийся гомолитически в поливинилацетат. Последний используется для получения прозрачных пластмасс, в производстве триплекса (склеивание слоёв силикатного стекла) и для получения поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата: *n*CH3COOCH=CH2

H2O

…− ⎯СН2─СН─ CН2─СН─ ─… …− ─СН2─СН─СН2─СН─ ─…─

│ │ │ │

СН3С─О CН3С─О ОН ОН

║ ║

O O n /3 n/3

поливинилацетат оливиниловый спирт

*Аллиловый спирт* СН2=СН─СН2ОН – наиболее простой из непредельных спиртов с удалённым от двойной связи положением гидроксильной группы – по свойствам гидроксила мало отличается от алканолов. Само собой разумеется, что наличие двойной связи обусловливает его непредельные свойства и ряд характерных для непредельных углеводородов реакций. Промышленный способ получения аллилового спирта – гидролиз хлористого аллила, получаемого хлорированием пропилена при высокой температуре:

+OH-

CH2=CH─CH3 + Cl2 CH2=CH─CH2Cl CH2=CH─CH2OH

−HCl

***Ацетиленовые спирты***

Эти вещества не получили большого значения и изучены сравнительно мало. Назовём из них один пропаргилловый спирт СН≡С─СН2ОН, который в настоящее время проще всего получают по методу Реппе:

CuC≡CCu

НС≡СН + СН2О СН≡С─СН2ОН

Ацетилен

Он обладает обычной спиртовой функцией, при замене гидроксила способен к аллильной перегруппировке; имея ацетиленовый водород, может замещать его, как и ацетилен, на металлы, в частности на серебро и медь.

БутиндиолНОСН2─С≡С─СН2ОН используется при получении бутадиена-1,3:

H3PO4

НОСН2─С≡С─СН2ОН Н2С——СН2

- H2O │ │

H2C CH2

\ /

O

NaPO3

Н2С——СН2  CH2=CH─CH=CH2

│ │ - H2O

H2C CH2

\ /

O

**АРОМАТИЧЕСКИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЯ**

**ФЕНОЛЫ**

Термин «фенолы» происходит от старинного названия бензола «фен», введённого Лораном (1837 г.), и обозначает ароматическое вещество, содержащее гидроксил, связанное непосредственно с углеродом ароматического ядра. Фенолы, как и спирты могут содержать в своём составе, как одну, так и несколько гидроксильных групп. В зависимости от чиисла гидроксильных групп в молекуле различают одно−, двух−, трёх− и многоатомные фенолы.

***Структура и номенклатура***.

Фенолы обычно называют как производные простейшего члена этого ряда − фенола. Для метилфенолов имеется специальное название − крезолы.

OH OH OH OH OH OH

Cl OH гидрохинон

CH3  OH

Фенол о−хлорфенол м−крезол пирокатехин резорцин OH

OH OH

Br Br Cl

Br NO2 2,4,6 − трибромфенол 2−хлор−4−нитрофенол

***Физические свойства.***

Табл.**Фенолы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Фенол | Т. плавления, °С | Т. кип., °С | Плотность, г/см3 |
| Фенол  Крезол  *о-,* или 1,2-  *м-,* или 1,3-  *п-,* или 1,4- | 41  30  11  36 | 182  191,5  202,8  202,5 | 1,072  1,0465  1,034  1,035 |

Простейшие фенолы представляют собой жидкости или низкоплавкие твёрдые вещества; из−за образования водородных связей они обычно имеют высокие температуры кипения. Сам фенол заметно растворим в воде (9г. на 100г. воды), из−за оразования водородных связей с водой; большинство других фенолов практически не растворимы в воде. Фенолы − бесцветные вещества, если только они не содержат каких либо групп, обусловливающих появление окраски.

Простейший из фенолов – оксибензол (собственно, фенол) и его гомологи: *о-, м-* и *п-*крезолы содержатся в каменноугольной смоле. Дополнительные количества фенола, мировое потребление которого достигает миллионов тонн, получаются из бензола. Для этого используется (всё в меньших масштабах) старый метод щелочного плавления соли бензолсульфокислоты: 300 °C

C6H5SO3Na + Na OH C6H5OH + Na2SO3

Некоторое количество фенола получают гидролизом хлорбензола перегретым паром (450-500°С) над катализатором – силикагелем, промотированным ионами Cu2+ (Рашиг):

Силикагель: Cu2+

C6H5Cl +H2O C6H5OH +HCl

Наибольшие перспективы развития имеет разложение перекиси кумола (изопропилбензола) разбавленными кислотами. Процесс состоит в следующем:

ООН

│

СН3─ СН─СН3 СН3─ С─СН3

Н+ │ О2 │

+ СН3─СН=СН2 → → →

ОН

│

→ + СН3─ С─СН3

║

О

Фенол – слабая кислота с константой диссоциации при комнатной температуре в водном растворе 1,3∙10-10.

Таким образом, он на несколько порядков кислее воды, не говоря уже о жирных спиртах, но гораздо слабее уксусной кислоты (1,8∙10-5). Фенол умеренно растворим в воде (8% при 15°С). Вода растворяется в феноле с образованием жидкого при комнатной температуре раствора. Сам фенол – бесцветное легкоплавкое (+41°С) кристаллическое вещество, вследствие окисления розовеющее на воздухе. Крезолы менее, чем фенол растворимы в воде, подобно фенолу хорошо растворимы в эфире, спиртах, хлороформе, бензоле.

Фенолы хорошо растворяются в водных растворах щелочей в результате образования фенолятов щелочных металлов:

ArOH + NaOH ArO- Na+ + H2O

Гидролиз фенолята (обратная реакция) вследствие слабости кислотных свойств фенола заходит далеко, и требуется избыток щёлочи, чтобы сместить равновесие вправо. Уже двуокись углерода выделяет фенол из раствора фенолята.

Кислотные свойства фенольного гидроксила вызваны мезомерным взаимодействием с ароматическим ядром, что выражается символами:

H

⏐ H+ H+  H+

O O O O

⏐ ║ **\* ║ \* ║**

**\* \***

\* \*

Валентные электроны атома кислорода (в том числе и связывающие водород с кислородом) оказываются частично рассредоточенными в орто- и пара-положения бензольного ядра, а водородный атом гидроксила – протонизированным. Таким образом, бόльшая кислотность фенола (сравнительно со спиртами) – это другая сторона сильного орто-пара-ориентирующего действия гидроксила в реакциях электрофильного замещения

***Реакции гидроксила фенолов***

1. Образование фенолятов (см. выше).
2. Образование простых эфиров фенолов алкилированием фенолятов:

ArONa + RI → ArOR + NaI

ArONa + (CH3O)2SO2 → ArOCH3 + CH3O─SO2ONa

1. Образование сложных эфиров фенолов (в отличие от сложных эфиров спиртов) не может быть достигнуто взаимодействием их с кислотами, а только ацилированием фенолов (лучше в щелочной среде) галоидангидридами или ангидридами кислот:

ArONa + Cl─ C─R ArO─ C─R + NaCl

║ ║

O O

O=C─R

│

ArONa + O ArO─C─R + R─ C─ONa

│ ║ ║

O=C─R O O

1. Замещение гидроксила на хлор при действии PCl5 протекает гораздо труднее, чем для спиртов, и с плохим выходом. В этом случае происходит главным образом хлорирование в ядро, причём PCl5 превращается в PCl3. С PCl3 в малой степени идёт замещение гидроксила на хлор, а в большей степени – образование трифенилфосфита (эфира фосфористой кислоты). С хлорокисью фосфора POCl3 образуется фениловый эфир фосфорной кислоты.
2. При перегонке с цинковой пылью фенолы превращаются в углеводороды:

ArOH + Zn → ArH + ZnO

***Реакции ароматического ядра фенолов***

Гидроксил – один из сильнейших, а в щелочном растворе сильнейший орто-пара-ориентант. В соответствии с этим для фенолов легко проходят реакции электрофильного замещения.

Механизм электрофильного замещения в фенолах обычно отличается от замещения в бензоле, его гомологах и даже в эфирах фенолов. Это отличие связано с лёгкостью гетеролиза связи О─Н, поскольку вместо нестабильного и заряженного σ-комплекса промежуточно получается сравнительно устойчивое соединение с хиноидной структурой типа I:

O⎯H O O⎯H

⏐ (1) ║ (2) ⏐

+ A+

/\ ⏐

H A A

**I**

При этом установлено, что для большинства реакций фенолов первая стадия – быстрая и обычно обратимая, а вторая – медленная. В ряде случаев соединения типа I были выделены в свободном виде, правда, только для тех фенолов, в которых заняты все орто- и пара-положения (в случае обычных фенолов ароматизация совершается слишком быстро). Например:

OH O

Br ⏐ Br Br ║ Br

HNO3

⏐ H3C NO2

Br

Если в феноле о− и п−положения заняты, то может происходить (особенно при нитровании) замена имеющихся заместителей на другие группы. Лёгкость такого замещения увеличивается в следующей последовательности: Br<SO3H<H. Замена карбоксильной группы происходит даже при азосочетании.

***Галогенирование фенолов.***

В неводной среде галогенирование фенолов при соответствующих соотношениях реагентов приводит к смеси *о-* и *п-*галогенфенолов, далее к 2,4-дигалогенфенолам и, наконец, к 2,4,6-тригалогенфенолам (их лучше получать в водной щелочной среде). В случае орто- и пара-замещённых фенолов, например крезолов, занятые заместителем (например, метилом) места галогенированием не затрагиваются.

Бромирование фенола избытком бромной воды проходит по схеме:

OH OH O

⏐ Br ⏐ Br Br ║ Br

+3Br2  +Br2

−3HBr −HBr

Br Br Br

Ориентирующая сила гидроксила, т.е. сообщение гидроксилом нуклеофильной активности *п-*углеродному атому, такова, что этот углерод и после замещения связанного с ним водородного атома способен воспринять электрофильную атаку электроположительного атома брома. Присоединение второго атома брома закрепляет циклогексадиеновую структуру.

O⎯H O

Br ⏐ Br Br ║ Br

Br Br−Br Br Br + Br−+ H+

***Сульфирование фенолов.***

Сульфирование фенола при комнатной температуре даёт в основном *о-*фенолсульфокислоту, при 100°С получается *п-*изомер, а в более жёстких условиях – 2,4-фенолдисульфокислота.

***Нитрование фенолов.***

Для получения мононитрофенолов приходится нитровать фенолы на холоду разбавленной азотной кислотой (~30%-ной), лучше всего получаемой смешением водного раствора селитры с серной кислотой (чтобы избежать присутствия окислов азота). Образуется смесь *о-* и *п-*нитрофенолов, из которой *о-*нитрофенол удаляют отгонкой с водяным паром, а *п-*изомер выделяют кристаллизацией. *м-*Изомер приходится готовить обходным путём, например из *м-*нитроанилина через *м-*нитрофенилдиазоний. 2,4-Динитрофенол проще всего получить гидролизом 2,4-динитрохлорбензола.

Тринитрофенол, называемый пикриновой кислотой, производят в промышленном масштабе, нитруя крепкой нитрующей смесью 2,4-фенолдисульфокислоту, получаемую сульфированием фенола, без выделения её из сульфирующей массы. При этом нитруется не только свободное шестое положение, но и сульфогруппы замещаются на нитрогруппы. Наличие в феноле сульфогрупп защищает его и от окисления и от действия окислов азота.

***Нитрозирование фенолов.***

При действии водного раствора азотистой кислоты фенол нитрозируется в пара-положение:

НО─ + HO─N=O → HO─ ─N=O

Нитрозофенол таутомерен монооксиму *п*-бензохинона:

HO─ ─N=O ↔ O= =N─OН

***Электрофильные замещения в фенолах с образованием углерод-углеродной связи.***

Таких реакций известно много. Они используются для получения бифункциональных соединений, например фенолокислот, фенолоальдегидов и фенолоспиртов.

При нагревании фенолята натрия в токе СО2 образуется салициловокислый натрий (реакция Кольбе):

ONa OH O

│ │ C

ONa

+ CO2 →

При действии на фенолят натрия (избыток щёлочи) четырёххлористого углерода также образуется салициловокислый натрий, а при действии хлороформа – салициловый альдегид:

ONa OH ONa

⏐ NaOH ⏐ C

+ CCl4 O + NaCl + H2O

ONa OH H

⏐ NaOH ⏐ C

+ CHCl3 O + NaCl + H2O

Действием олефинов на фенолы в присутствии льюисовых кислот получают п-алкилфенолы (частный случай реакции Фриделя-Крафтса):

ОН OH

│ ZnCl2  │

+ RCH=CH2

│

RCH─CH3

C синильной кислотой (или нитрилами) в присутствии хлористого водорода фенолы дают иминоальдегидофенолы или иминокетонофенолы (реакция Геша), а после гидролиза иминогруппы получаются сами оксиоксосоединения:

OH OH OH

│ HCl │ H2O (H+) │

+ XCN

│ │

X─C=NH X─C=O

(X=H, арил или алкил)

Наиболее важная реакция этого рода – реакция фенолов с формальдегидом, которая протекает в присутствии как кислот, так и щелочей. При нагревании фенола (избытка) с формалином и серной кислотой происходит бурная реакция и образуется растворимый в спиртах, ацетоне и сложных эфирах полимер линейного строения – «новолак». При щелочной конденсации фенола с избытком формалина сначала образуется легкоплавкий сравнительно низкомолекулярный полимер «резол», подобно новолаку растворимый в органических растворителях. Это – так называемый термореактивный полимер: при нагревании происходит дальнейшая конденсация свободных оксиметиленовых групп с образованием метиленовых мостов, и полимер приобретает сетчатую структуру. Получаемый «резитол» нерастворим в органических растворителях, но сохраняет некоторую пластичность. При нагревании до 150°С конденсация идёт дальше и получается химически очень устойчивый, неплавкий и нерастворимый полимер – «резит», который можно нагревать до температуры ~300°С. Таковы три стадии процесса конденсации, объединяемые названием «бакелитизация» (по имени изобретателя бакелита – Бакеланда). Обычно резол перед последующей стадии конденсации смешивают с наполнителем (минеральным типа асбеста или органическим типа древесины, лигнина, целлюлозы) или пропитывают им древесину или волокнистые материалы и затем подвергают дальнейшей бакелитизации. Этот открытый в 1909 г. тип феноло-формальдегидных пластмасс и в настоящее время сохранил своё значение.

Химический смысл протекающих процессов выражается следующей примерной схемой:

OH

⏐ CH2OH

OH OH OH

⏐ ⏐ ⏐

+ CH2O OH CH2

⏐

⏐

CH2OH

⏐

CH2OH

OH OH OH

⏐ ⏐ ⏐

CH2 CH2

OH

OH OH OH OH

⏐ ⏐ ⏐

CH2 …⎯CH2 CH2 …

* ⏐

CH2OH CH2

OH ⏐

OH ⏐ OH

⏐ … CH2

CH2 OH ⏐

⏐ CH2

CH2 ⏐

⏐

Таким образом происходит постепенное «сшивание» метиленовыми мостами всё большего количества молекул фенола в хаотически построенные макромолекулы резола, резитола и, наконец, резита. Химическая стой кость резита объясняется не только тем, что значительное количество активных орто− и пара−положений фенола замещены метиленовыми группами, сколько тем, что в следствие полной нерастворимости бакелита реагенты могут действовать на него только с поверхности.

Алифатические кетоны в кислой среде реагируют с фенолом, образуя ди−n−оксифенилоктаны:

CH3

(H+) ⏐

CH3COCH3 + 2C6H5OH  HO⎯ ⎯C⎯ ⎯OH + H2O

⏐

CH3

Такой 2,2−бис−(4'−оксифенил)−пропан (т.н. дифенилолпропан) применяется в синтезе пластмасс повышенной теплостойкости, получаемых путём этерификации фенольных гидроксилов ароматическими двухосновными кислотами типа терефталевой.

**МНОГОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ**

***Диоксибензолы***

Изомерные диоксибензолы носят следующие названия: *о*-диоксибензол – пирокатехин, *м*-изомер – резорцин и *п*-изомер – гидрохинон. Это хорошо растворимые в воде, твёрдые, лишённые запаха вещества.

*Пирокатехин* известен как продукт декарбоксилирования при нагревании пиротокатеховой кислоты, находимой в растениях:

t °C

НО─ ─С─ОН → НО─ + СО2

║

HO O HO

Пирокатехин – сильный восстановитель, и, окисляясь гетеролитически (например, ионом Ag+), он превращается в *о*-бензохинон:

OH O

[O]

+ H2O

OH O

*Резорцин* (*м*-оксибензол) получают в технике сплавлением со щёлочью *м*-бензолдисульфоната натрия:

SO3Na ONa

+ NaOH + 2Na2SO3

SO3Na ONa

Резорцин устойчивее своих изомеров к окислению. Кислотные его свойства выражены сильнее, чем у фенола. Уже водородом в момент выделения (амальгама натрия и вода) он восстанавливается в дигидрорезорцин (циклогександион-1,3):

OH O

⏐ H2C CH2

+ 2H

H2C O

OH CH2

Резорцин ещё легче, чем фенол, воспринимает разнообразные электрофильные атаки, так как обе его гидроксильные группы осуществляют согласованную ориентацию. Поэтому резорцин легко галоидируется, сульфируется, нитруется, нитрозируется и пр. Одно из его главных применений – синтез азокрасителей, в котором он служит азосоставляющей.

При исчерпывающем нитровании резоцина получается тринитрорезорцин, *стифниновая кислота:*

OH

O2N NO2

⏐ OH

NO2

во многом напоминающая пикриновую кислоту. Для карбоксилирования резоцина достаточно нагреть его в растворе бикарбоната натрия:

ONa OH

⏐ ⏐

+ CO2

ONa OH

⏐

O=C⎯OH

Получаемое соединение носит название резоциловой кислоты.

*Гидрохинон* получают восстановлением *п*-бензохинона:

О= =О + 2Н НО─ ─ОН

Как и пирокатехин, гидрохинон – сильный восстановитель, при окислении образующий *п*-бензохинон.

Пирокатехин и гидрохинон применяются как фотографические проявители, восстанавливающие бромистое серебро до металла.

***Полиоксибензолы***

Смежный триоксибензол называется *пирогаллолом,* так как получается пиролизом (декарбоксилированием) галловой кислоты:

HO HO

HO⎯ ⎯C⎯OH HO⎯ + CO2

║

HO O HO

выделяемой из продуктов гидролиза дубильных веществ типа танина.

Пирогаллол в щелочных растворах легко окисляется даже кислородом воздуха, поэтому такие растворы используются для поглощения кислорода. В фотографии пирогаллол применяется как проявитель.

Симметрический триоксибензол – *флороглюцин* в виде его производных очень распространён в растительном мире.

Обычно флороглюцин получают гидролизом симметрического триаминобензола (его готовят восстановлением тринитробензола):

H2N HO

H+

⎯NH2 + 3H2O ⎯OH + 3NH+

H2N HO

По свойствам флороглюцин похож на резорцин.

1,2,4-*Триоксибензол* можно синтезировать, присоединяя к *п*-бензохинону уксусный ангидрид и гидролизуя образовавшийся ацетет.

*Гексаоксибензол* получают подкислением продукта соединения металлического калия и окиси углерода:

OK OH

KO ⏐ OK HO ⏐ OH

H+

6СО + 6К + 6K+

KO ⏐ OK HO ⏐ OH

OK OH