



Хидроксилни производни на въглеродните АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ

1. Класификация и номенклатура

Общата формула на алкохолите е R-OH, където R е алифатен или алициклен въглероден остатък. Според вида на въглеродния атом, с който е свързана хидроксилната група, алкохолите биват първични, вторични и третични:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	бутилов алкохол (<i>първичен</i>) 1-бутанол
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутилов алкохол (<i>първичен</i>) 2-метил-1-пропанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	<i>втор</i> -бутилов алкохол 2-бутанол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -бутилов алкохол 2-метил-2-пропанол

Според броя на хидроксилните групи алкохолите и фенолите могат да бъдат *едно-*валентни, *дву*валентни, *три*валентни, *много*валентни:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	етанол	— едновалентен
$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	1,2-етандиол (етиленгликол)	— двувалентен
$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,2,3-пропантриол (глицерин, глицерол)	— тривалентен

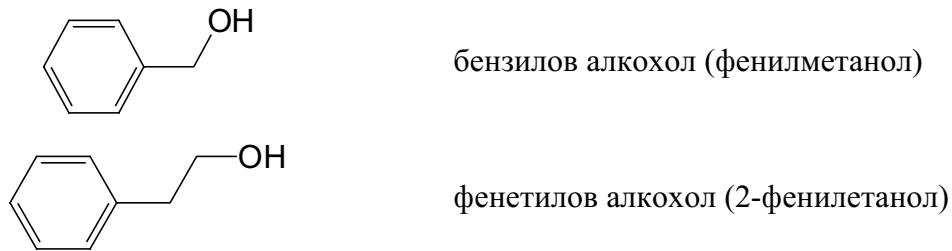
Ненаситените алкохоли са производни на алкените или алкините. От тях най-важни са:

$[\text{CH}_2=\text{CH-OH}]$ - винилов алкохол (не съществува, изомеризира се в ацеталдехид)

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$ - алилов алкохол (2-пропен-1-ол)

$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-OH}$ - пропаргилов алкохол (2-пропин-1-ол)

Ароматни алкохоли са тези, в които хидроксилната група е при въглероден атом от страничната верига на ароматни съединения:



В молекулите на фенолите (**Ar-OH**) хидроксилната група е директно свързана с въглероден атом от ароматното ядро. Ето някои от по-важните едновалентни и поливалентни феноли:

	фенол		крезоли (<i>o</i> -, <i>m</i> - или <i>p</i> -)
	<i>o</i> -изомер: пирокатехол <i>m</i> -изомер: резорцинол <i>p</i> -изомер: хидрохинон		пирогалол
		1-нафтол (α -нафтол) 2-нафтол (β -нафтол)	

Наименованията на алкохолите могат да се образуват или по заместителната, или по радикало-функционалната номенклатура на *IUPAC*:

Формула	Алканол	Алкилов алкохол
CH_3OH	метанол	метилов алкохол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	етанол	етилов алкохол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	1-пропанол	пропилов алкохол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-пропанол	<i>изо</i> пропилов алкохол
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH-CH}_2\text{-OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	2-метил-1-пропанол	<i>изо</i> бутилов алкохол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-метил-2-пропанол	<i>трет</i> -бутилов алкохол

Обърнете внимание, че названия като "изопропанол" или "*трет*-бутанол" са погрешни, тъй като са образувани от "изопропан" или "*трет*-бутан", а такива алкани не съществуват.

Пентиловите алкохоли (обща формула $C_5H_{11}OH$) се наричат понякога още с тривиалното наименование *амилови* алкохоли.

По *IUPAC* фенолът би трябвало да се нарича "бензенол", а двувалентните феноли - съответно 1,2-, 1,3- или 1,4-бензендиоли, но се използват най-често тривиалните им имена съотв. пирокатехол, резорцинол и хидрохинон. Монохидроксилните производни на нафталена се наричат 1- и 2-нафтол (α - и β -нафтол).

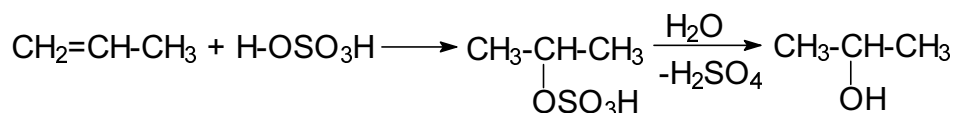
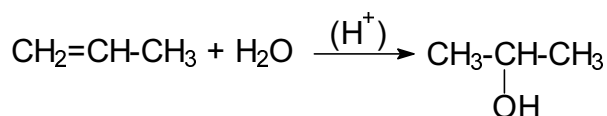
Други примери за систематични и тривиални наименования са дадени по-горе при класификацията на хидроксипроизводните.

2. Получаване

Някои от изброените по-долу методи за получаване на алкохоли (означени със звездичка) са изучавани вече при алкени и алкилхалогениди.

А. ПОЛУЧАВАНЕ НА АЛКОХОЛИ

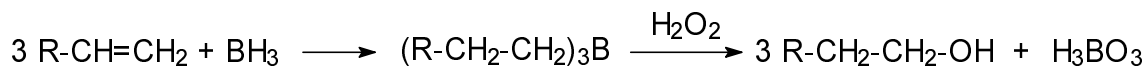
*1. Директно или индиректно **присъединяване на вода** към алкени (по правилото на *Марковников*):



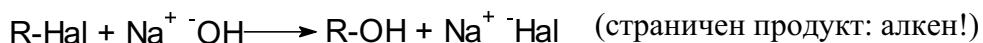
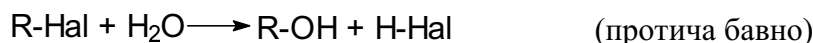
изопропилсулфат

В посочените примери се получава изопропилов алкохол.

*2. **Хидробориране на алкени**. Първоначално образуваният чрез присъединяване триалкилборан се окислява с водороден прекис:



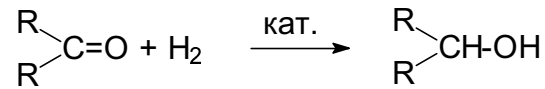
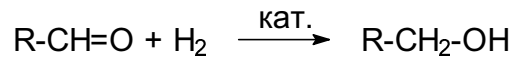
*3. **Хидролиза на алкилхалогениди** — нуклеофилно заместване (S_N):



Под действието на основа протича и конкурентният проц с на елиминиране на халогеноводород до алкен. Затова обикновено се действа с *водна* натриева основа за заместване на халогена (S_N) и с *алкохолна* калиева основа при нагряване за преобладаващо елиминиране (E).

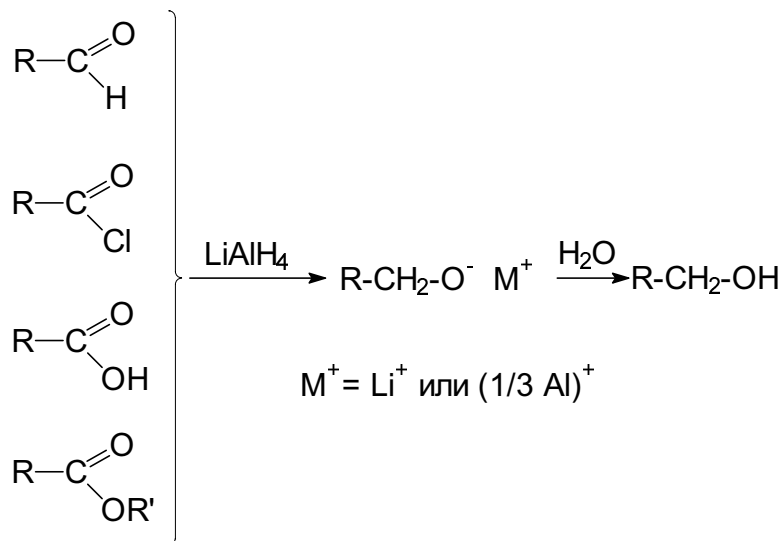
4. От карбонилни съединения:

(а) Чрез **каталитично хидрогениране** (катализатори Ni, Pt, Pd, Rh и други):



При това алдехидите дават винаги първични, а кетоните - вторични алкохоли.

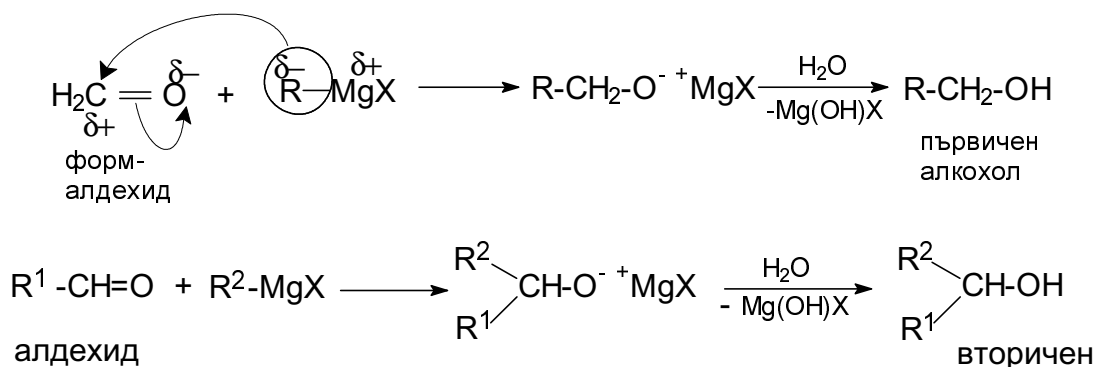
(б) Чрез **редукция** на карбонилни съединения (алдехиди, ацилхлориди, карбоксилни киселини, естери) с литиев тетрахидроалуминат (LiAlH_4):

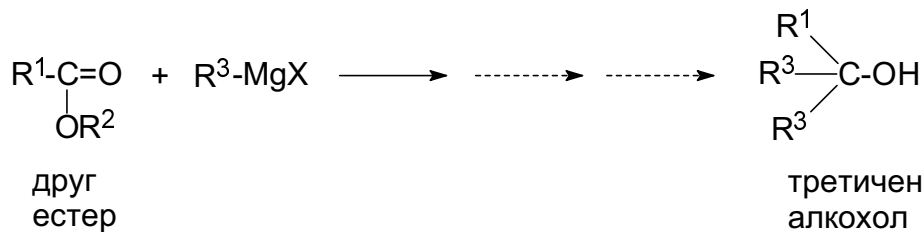
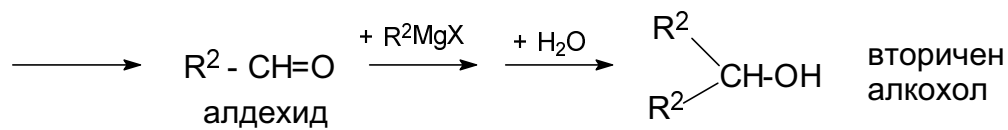
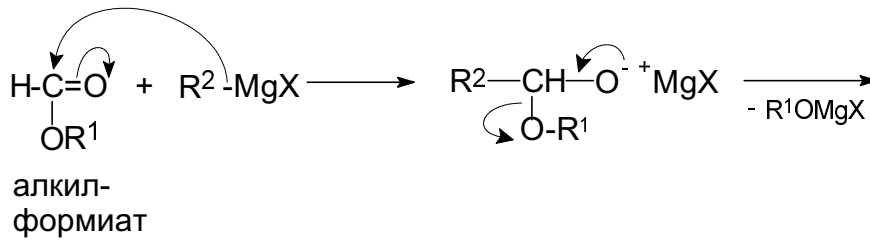
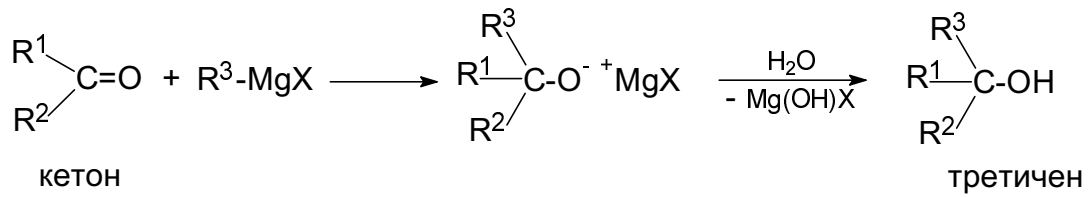


По този метод кетоните се превръщат също в алкохоли, но вторични (изразете сами реакцията с циклохексанон!).

Редуктор тук е хидридният анион (H^-), който — като нуклеофил — първоначално се присъединява към карбонилния въглероден атом и се образува алкоксиден йон (механизма на процеса изразете сами!).

(в) От алдехиди, кетони и естери **чрез присъединяване на органомгнезиеви ре-активи**:

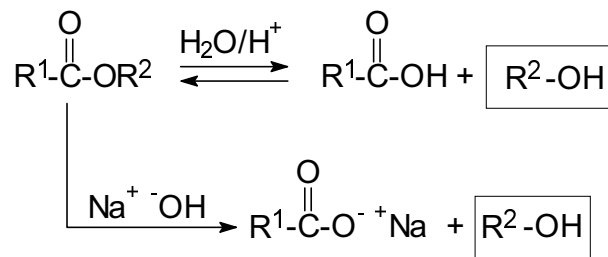




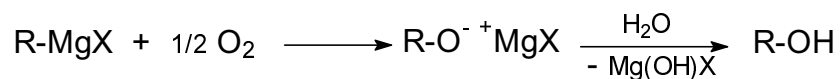
Обърнете внимание, че според горната схема вторичните и третичните алкохоли, които се получават съответно от естери на мравчената или на друга киселина, включват два пъти алкиловия остатък на органомгнезиевото съединение. Следователно, ако е необходимо да се получи третичен алкохол с три различни остатъци R^1 , R^2 и R^3 , за изходно вещество трябва да изберем подходящ кетон $\text{R}^1\text{-CO-R}^2$ и гриняров реактив $\text{R}^3\text{-MgX}$.

(г) Чрез хидролиза на естери:

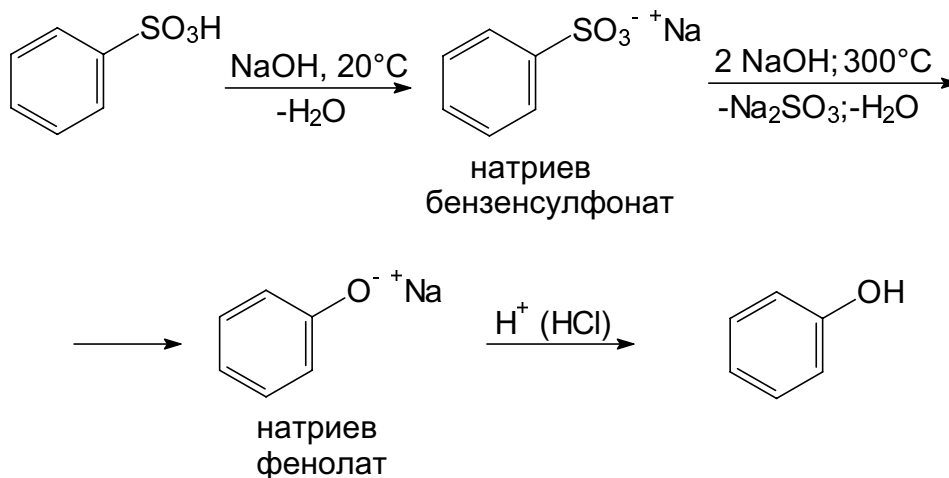
В кисела среда хидролизата, както и естерификацията, е равновесен процес. С натриева основа реакцията протича докрай и се нарича *осапунване*;



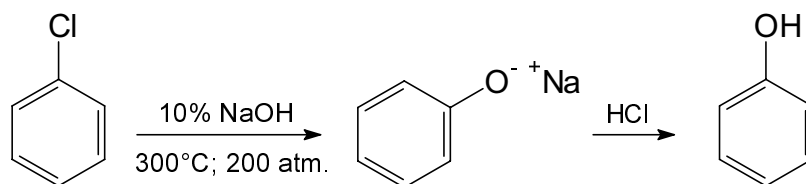
(д) Чрез окисление на *гринярови реактиви* и след това хидролиза на получения магнезиев алкоксид:



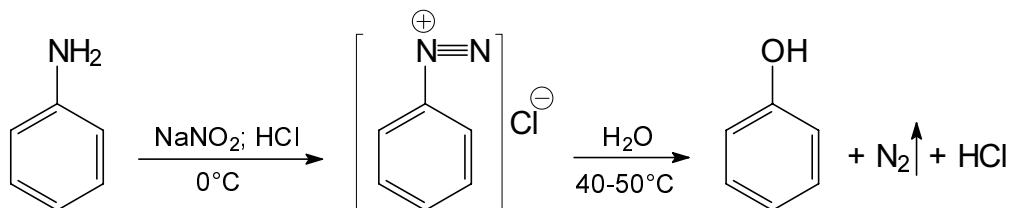
Б. ПОЛУЧАВАНЕ НА ФЕНОЛИ

(а) Чрез **алкално стапяне** на натриеви аренсулфонати:

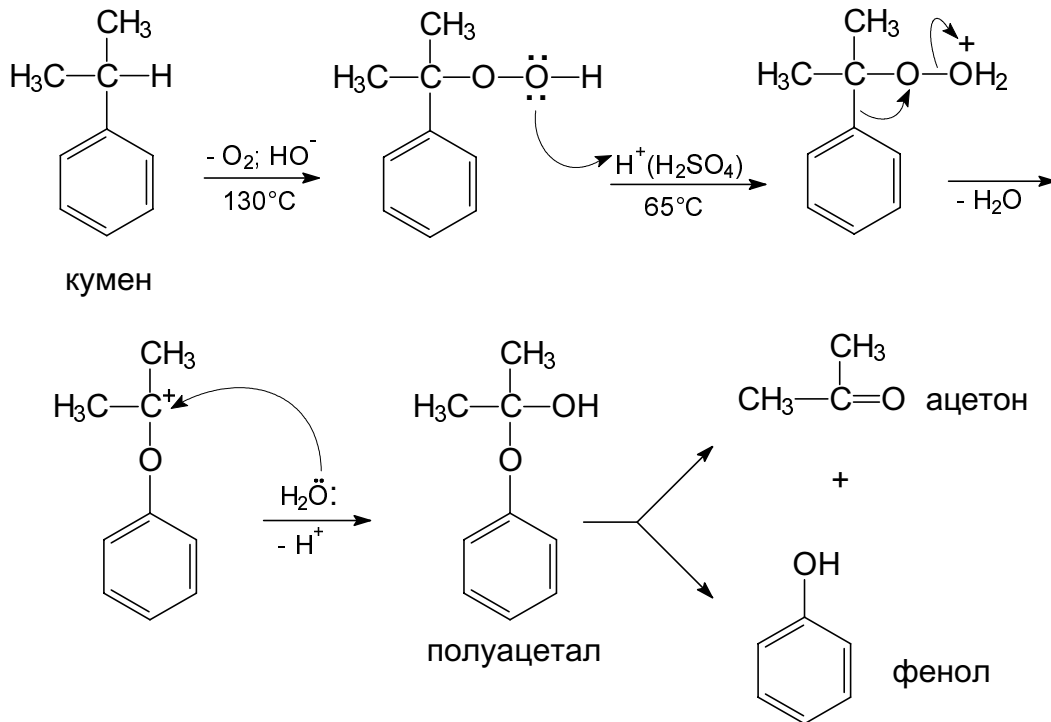
По същия метод от α - и β -нафталенсулфоновы киселини се получава съответно α - или β -нафтол (изразете реакциите!).

(б) От **арилхалогенид** с 10%-на водна натриева основа:

Този процес на нуклеофилно заместване в ароматното ядро (S_N аром.) протича много трудно — при висока температура и налягане.

(в) **Диазониевите соли** във воден разтвор при температура над 10°C се хидролизират до феноли, при което се отделя газообразен азот:(г) **Куменов (кумол) метод** - един много рационален промишлен метод за добиване на фенол и ацетон едновременно. Куменът (изопропилбензен) се получава лесно чрез алкилиране на бензен с пропилен в присъствие на минерална киселина (реакция S_E).

Механизмът на превръщане на кумол в ацетон и фенол включва окисление до хидроперксид и молекулна прегрупировка, при която фениловият остатък заедно с електронната си двойка прескача от въглеродния към кислородния атом. Получаващият се карбениев йон присъединява вода и след отцепване на протон дава нетраен полуацетал (полукетал) на ацетона, който се разпада до крайните продукти:



Този метод е добър пример за безотпадъчна промишлена технология.

3. Електронен и пространствен строеж

Кислородният атом в алкохолите е в sp^3 -хибридизация, като валентният ъгъл C-O-H е около 105° - подобно на водната молекула. Кислородният атом е в центъра на неправилен тетраедър, две от хибридизираните sp^3 -орбитали са зети с по една свободна електронна двойка, а другите две хибридизирани орбитали участват в образуването на σ -връзките с въглерода и с водорода.

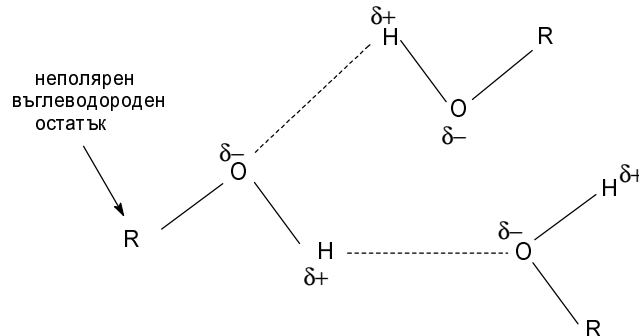
Във фенола може да се допусне, че кислородният атом е в sp^2 -хибридизация и с една от несвързващите си p -орбитали, заета от свободна електронна двойка, участва в $p\pi$ -спрежение с π -електронния секстет на ароматното ядро. Тази делокализация на свободната електронна двойка на кислорода води до струпване на електронната плътност (δ^-) главно на o - и p -място в бензолното ядро (+M-ефект) и по този начин го активира за реакциите на електрофилно заместване (S_E). От друга страна същото спрежение е причина за по-слабата базичност и нуклеофилност на кислорода във фенолите поради ангажираност на свободната му електронна двойка в спрежението и оттам — намалена електронна плътност.

4. Физични и спектрални свойства

Както знаете, въглеводородите са неполярни съединения и имат произтичащите от това физични свойства: относително ниски точки на топене и кипене (поради слаби межумолекулни взаимодействия); добра разтворимост в неполярни (бензен, тетрахлорметан) и малка — в полярни разтворители (вода, метанол).

Обратно, алкохолите съдържат полярната хидроксилна група (-OH). Кислородът в нея е силно електроотрицателен и образува водородни връзки със съседните молекули. Следователно алкохолите трябва да имат значително по-високи точки на кипене и по-голяма плътност спрямо въглеводородите със същата молекулна маса. Дори полярността на молекулите като цяло, мярка за която е диполният момент μ ,

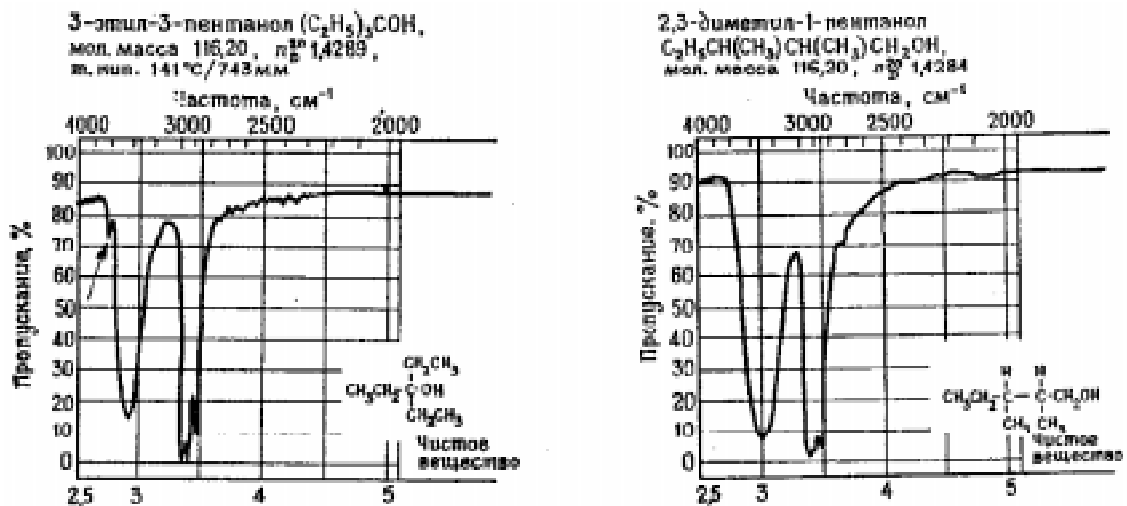
се отразява по-слабо върху температурата на кипене, отколкото водородните връзки. Така например *n*-пропилхлоридът има по-голяма молекулна маса ($MM = 79$) и по-голям диполен момент ($\mu = 2.10$ D), но значително по-ниска т. кип. (47 °C), отколкото *n*-бутанолът: $MM = 74$, $\mu = 1.63$ D и т. кип. 118 °C.



Алкохолите с ниска молекулна маса са разтворими във вода, тъй като групата -ОН образува водородни връзки с водните молекули, а хидрофобността на малките алкилови групи влияе относително слабо. С нарастване на броя на въглеродните атоми постепенно надделява влиянието на неполярния алкилов остатък и оттук разтворимостта във вода се понижава. Алкохолите с един до три въглеродни атома се смесват с вода във всяко отношение.

Алкохол	Разтворимост (g/100 ml H ₂ O)
<i>n</i> -бутилов	8
<i>n</i> -пентилов	2
<i>n</i> -хексилов	1

По-висшите алкохоли имат много малка разтворимост във вода, но са добре разтворими в етер, хлороформ, ацетон и т.н.

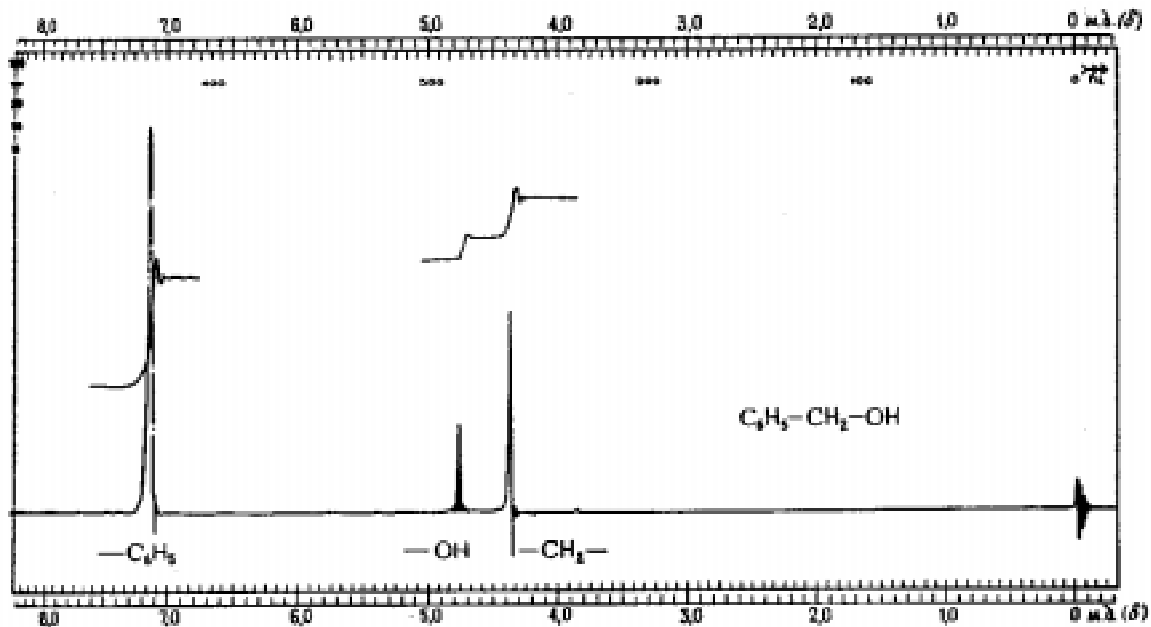


Фиг. 1: Инфрочервени спектри на 3-етил-3-пентанол и на 2,3-диметил-1-пентанол (спектрите на двете вещества са заснети без разтворител; стрелката посочва ивицата за свободна хидроксилна група; широката интензивна ивица се дължи на межумолекулни водородни връзки)

Инфрочервени спектри. Валентните трептения на връзката O-H предизвикват остра ивица на поглъщане в областта $3600-3650$ cm^{-1} (Фиг. 1). Ако обаче спектърът на даден алкохол или фенол се заснеме в концентриран разтвор (например 10% в

тетрахлорметан), то наред с посоченото поглъщане за свободна хидроксилна група се наблюдава и широка ивица от 3200 до 3550 cm^{-1} , обусловена от асоциираните хидроксилни групи, т. е. тези, които участват в междумолекулни водородни връзки. При разреждането на разтвора интензитетът на тази широка ивица намалява и в разреден разтвор (примерно 10^{-3} mol/l) остава практически само ивицата при 3600 - 3650 cm^{-1} . Ако при разреждане интензитетът на широката ивица под 3550 cm^{-1} не се повлиява, това е доказателство за вътрешномолекулна водородна връзка. Ивицата за валентното трептене на връзката C—O е между 1000 и 1200 cm^{-1} , т. е. в областта на "отпечатъка на палеца", и трудно се идентифицира.

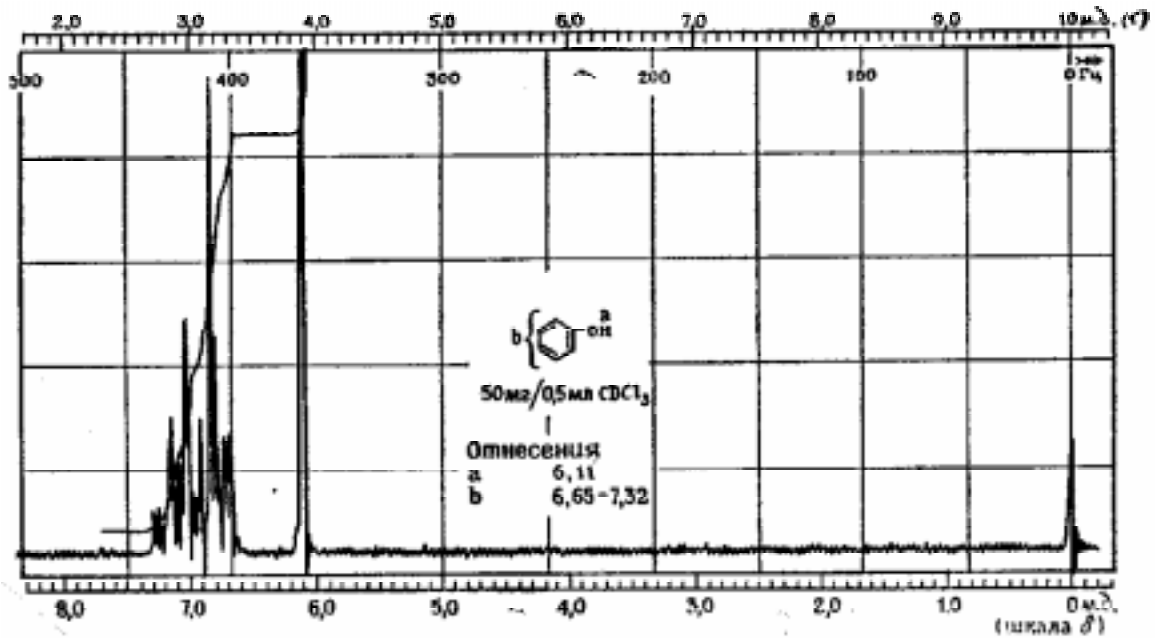
^1H -ЯМР-Спектри. Хидроксилният протон на алкохолите обикновено дава синглет между 2 и 4 м. ч. по δ -скалата. Участието във водородни връзки причинява изместване на сигнала към по-слабото поле (5 - 9 м. ч.). Спин-спиново взаимодействие с протоните при съседния въглероден атом обикновено не се наблюдава поради бързия обмен на протоните от групата $-\text{OH}$, който се катализира от киселини. Например в най-употребяваните разтворители CDCl_3 и CCl_4 винаги има следи от HCl .



Фиг. 2: ^1H -ЯМР-Спектър на бензилов алкохол.

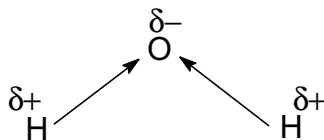
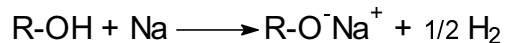
На Фиг. 2 е даден ЯМР-спектърът на бензиловия алкохол. При добавяне на D_2O към пробата водородът се обменя с деутерий и сигналът за $-\text{OH}$ изчезва. По такъв начин лесно се идентифицират сигналите на хидроксилните протони.

При фенолите (Фиг. 3) протонният сигнал на групата $-\text{OH}$ се наблюдава като синглет в областта 4 - 12 м. ч. — в зависимост от природата на разтворителя, температурата, концентрацията или от наличието на водородни връзки.

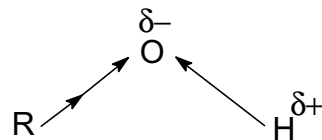
Фиг. 3: ^1H -ЯМР-Спектър на фенол.

5. Химични свойства

Киселинно-основни взаимодействия. Положителният индукционен ефект на алкиловите групи **R** отчасти намалява поляризацията на хидроксилната група и затова алкохолите са по-слаби киселини от водата. Ето защо те дават алкоксиди с алкален метал, но не и с алкален хидроксид:

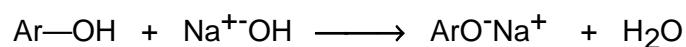


вода: $\text{pK}_a = 15,7$



алкохол: $\text{pK}_a = 16 - 19$

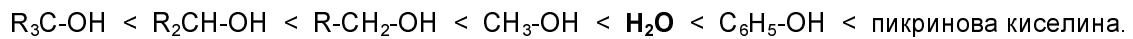
Както следва от електронния строеж, при фенолите кислородният атом допълнително обеднява на електронна плътност поради $p\pi$ -спрежение с ароматното ядро. Това допълнително усилва поляризацията на σ -връзката $\text{O}-\text{H}$ и следователно повишава киселинността. Ето защо е логично да се очаква, че наличието на електроноакцепторни заместители на o - и p -място допълнително ще засилва киселинните свойства, а електронодонорните заместители на тези места ще имат точно обратния ефект. Заместителите на m -място спрямо хидроксилната група слабо се отразяват на киселинността (защо?). Соли на фенолите (фенолати, феноксиди) могат да се образуват например с алкални или алкалоземни хидроксида:



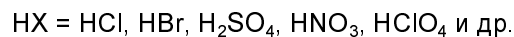
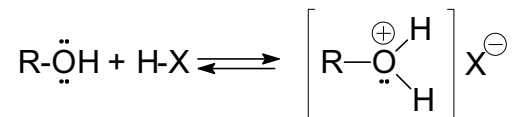
Ar-OH	pK _a
фенол	9,39
<i>p</i> -нитрофенол	7,15
2,4-динитрофенол	3,96
2,4,6-тринитрофенол (пикринова киселина)	0,38

(Сравнете с киселинността на оцетната киселина: $pK_a = 4.76$.)

Сега можем да подредим алкохолите, фенолите и водата в следния ред на увеличаваща се киселинност (*важно!*):



Подобно на водата алкохолите проявяват и слаби основни свойства, образувайки със силни киселини т. нар. *оксониеви соли*. Протонът (луисова киселина) се свързва чрез едната от свободните електронни двойки на кислородния атом (луисова основа):

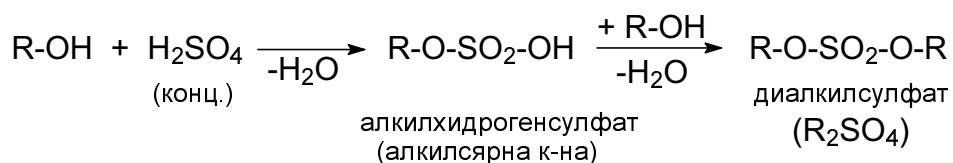
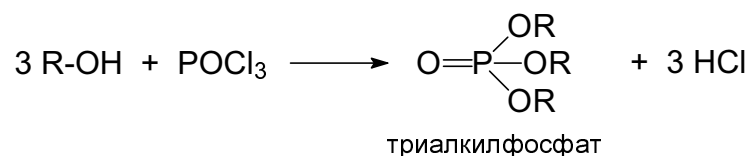
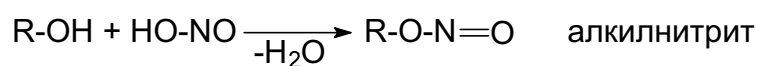
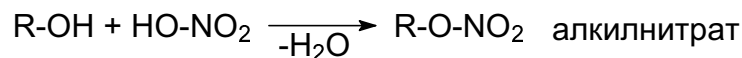


Това протониране на хидроксилната група я превръща в добра напускаща група и е необходим първи етап на реакциите S_N при алкохолите. Фенолите са изключително слаби основи, много по-слаби от алкохолите (обяснете защо, като имате предвид разпределението на електронната плътност).

А. Реакции на алкохоли

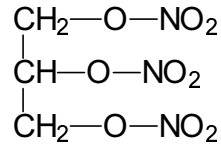
1. Естерификация на алкохоли.

(а) естери с неорганични киселини:



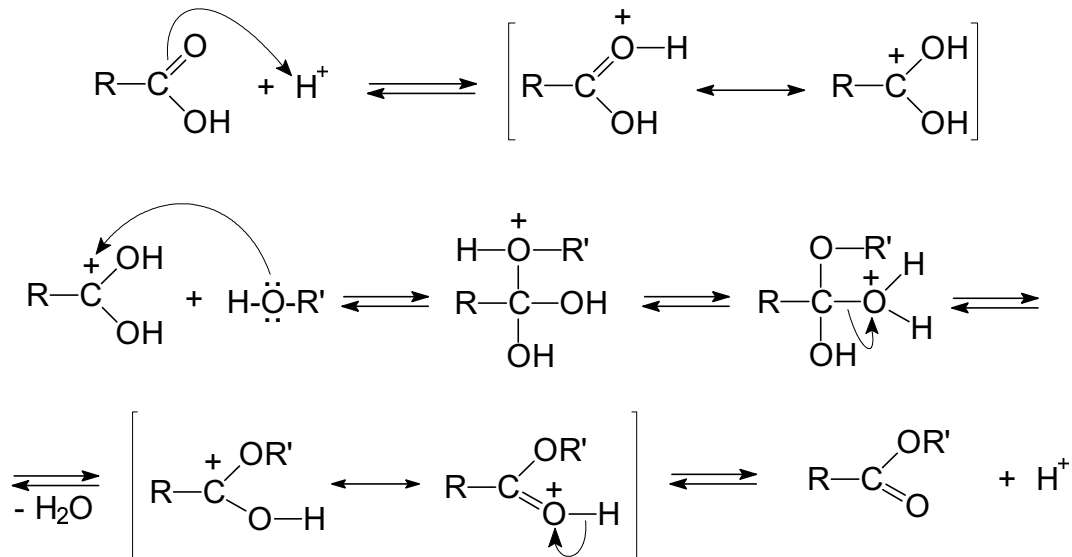
Диалкилсулфатите са много добри алкилиращи реактиви, но трябва винаги да се има предвид, че са *силно токсични*.

Глицеролтринитратът е известното съдоразширяващо лекарство вещество “нитроглицерин”, който също е и мощен експлозив:



(б) естери с *органични киселини*.

Това е една обратима реакция, катализирана от силни протонни киселини, които протонират карбоксилната група и по този начин я активират за нуклеофилна атака. По механизъм естерификацията представлява нуклеофилно присъединяване, последвано от елиминиране на вода. При това се разкъсва връзката *O*—ацил от изходната киселина, а не *O*—алкил от алкохола.



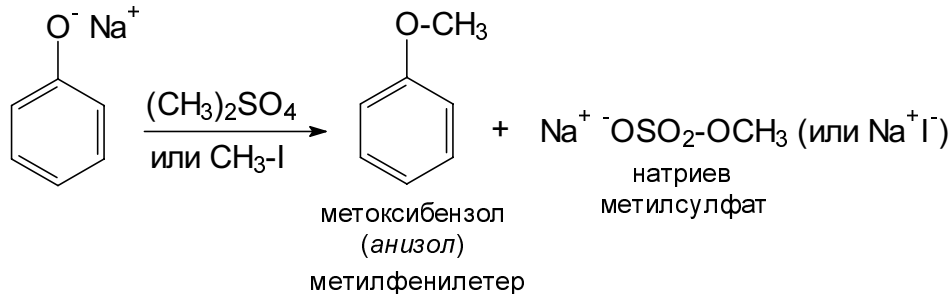
Като катализатор се използват най-често концентрирани минерални киселини: сярна, солна или фосфорна.

Най-добри добиви на естер се получават, ако се създадат условия за изтегляне на равновесието надясно — например чрез отдестилиране на естера или на водата от реакционната смес. Понякога се прибегва до т. нар. *ацеотропна дестилация* на водата, т. е. добавя се разтворител, който с водата образува ацеотропна смес, кипяща при относително ниска температура (по-ниска от 100 °C). Водата може да се отнема в хода на реакцията и с помощта на твърд инертен сушител, напр. молекулно сито 4А.

Представеният по-горе механизъм на естерификацията е илюстрация за т. нар. *принцип на микроскопичната обратимост*: за да бъде една реакция като цяло обратима, то и всеки неин междинен стадий трябва задължително да бъде обратим. Оттук следва например, че обратната реакция — киселинно катализираната хидролиза на естери — ще протича по същия механизъм, но в обратна последователност на стадияте.

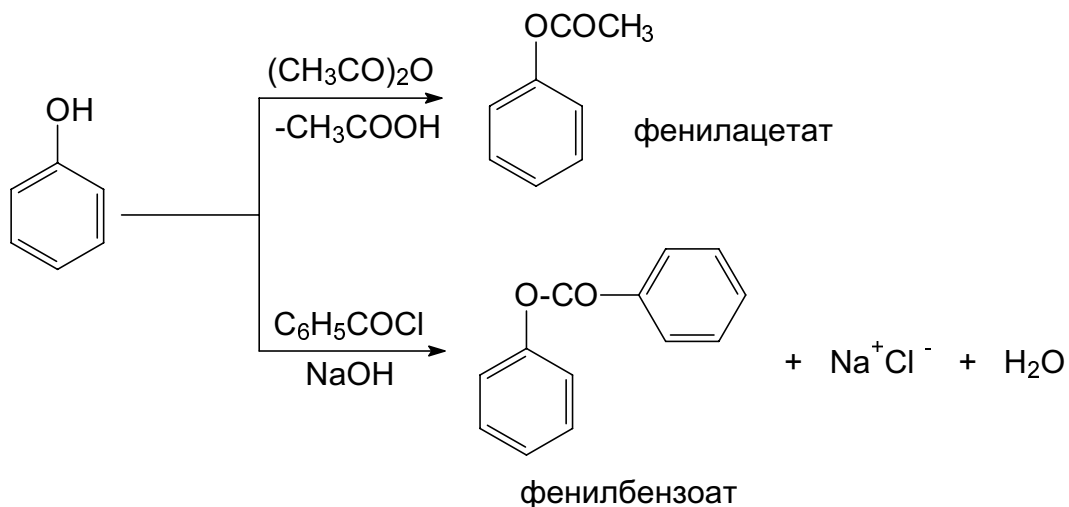
Б. Реакции на феноли:

1. *O*-Алкилиране. Отначало с натриева основа фенолът се превръща в сол (натриев фенолат), чийто анион е по-силен нуклеофил от фенола, и след това се обработва с диалкилсулфат или алкилхалогенид във водна среда.



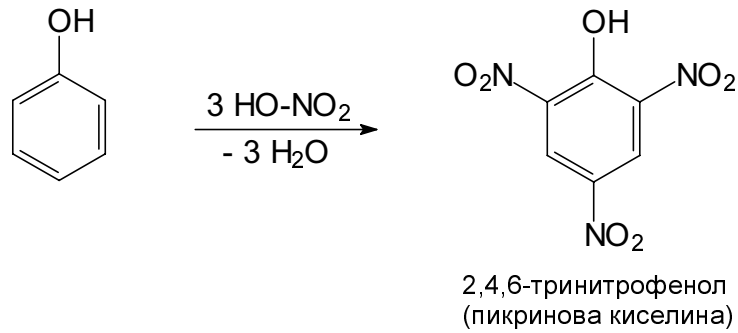
Всъщност това е разновидност на реакцията на *Уилямсън* за синтез на етери. Някои от получените фенолни етери имат приятен аромат и се използват в парфюмерията (напр. *анизолът*).

2. *O*-Ацилиране. Провежда се с ацилхалогениди или с киселинни анхидриди, като се получават арилови естери. Бензоилирането става най-удобно в присъствие на натриева основа.

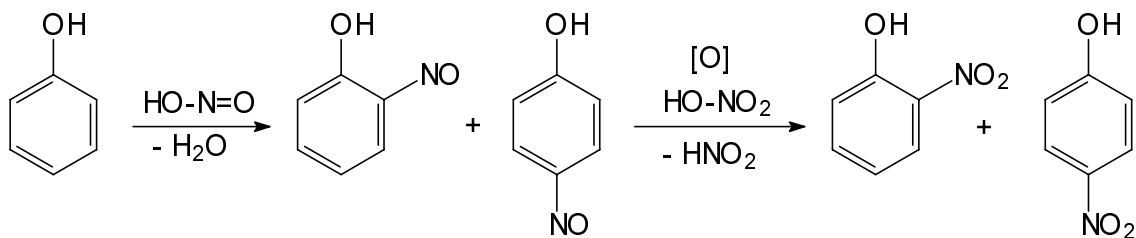


Фенолните естери **не** могат да се образуват чрез пряка естерификация с карбоксилна киселина, тъй като фенолите са твърде слаби нуклеофили.

3. Електрофилно заместване (S_E). Хидроксилната група във фенолите е активиращ *o,p*-ориентант. Ето защо реакциите на сулфониране, нитриране, халогениране и т. н. в ароматното ядро протичат с лекота. Например с конц. азотна киселина (не е нужна нитрирна смес) се заместват водородните атоми и на трите възможни места още при обикновена температура — продуктът е пикринова киселина:



Мононитропроизводните се получават с разредена азотна киселина. В този случай първоначално фенолът се нитрозира от следи азотиста киселина, а след това нитропроизводните се окисляват до нитросъединения от азотната киселина.



При това отново се образува азотиста киселина и нитрозирането продължава. Получената смес от *o*- и *p*-нитрофеноли се разделя лесно чрез дестилация с водна пара: летлив с водна пара е само *o*-изомерът (защо?), а *p*-изомерът остава в дестилационния съд.

(Изразете сами сулфонирането и бромнирането на фенола до монопроизводни!)

4. Окисление. Фенолът се окислява лесно, дори от кислорода на въздуха, като постепенно променя цвета си от безцветен — през розов, червен и тъмнокафяв — до черен. Образува се смес от сложно построени цветни продукти. Пречиства се от тях чрез вакуумдестилация или чрез дестилация с водна пара.