**Ненасыщенные спирты.Фенолы. Хиноны.**

К ненасыщенным относятся спирты с двойной углерод-углеродной связью (1,2); с тройной углерод-углеродной связью (3); фенолы (4).

C

H

2

=C

H

O

H

C

H

2

=C

H

2

C

H

2

O

H

C

H

C

C

H

2

O

H

O

H

1. виниловый спирт 2. аллиловый спирт

3. пропаргиловый спирт 4. фенол

Спирты с двойной углерод-углеродной связью бывают винильного (CH2=CH-OH) и аллильного типа (CH2=CH-CH2-OH; CH2=CHCH2CH2OH).

Виниловый спирт в свободном состоянии не существует. он, как и другие ненасыщенные спирты с гидроксилом при углероде с двойной связью, в момент образования очень быстро изомеризуется в альдегид или кетон (правило Эльтекова):



Однако, известен его полимер – поливиниловый спирт, получаемый гидролизом поливинилацетата. На его основе получают синтетическое волокно (винол) и лекарственные препараты.

Аллиловый спирт – устойчивое соединение, которое получают гидролизом хлористого аллила (продукт хлорирования пропилена) в водном растворе щелочи:

CH2=CHCH2Cl + H20 → CH2=CHCH2OH

Аллиловый спирт по месту двойной связи присоединяет водород, галогены, галогенводородные кислоты.

аллиловый спирт вступает в реакции нуклеофильного замещения (sn1) с большей скоростью, чем трет-бутиловый спирт. Фактор, приводящий к стабилизации аллильного катиона, называют резонансным эффектом. Катион может быть изображен двумя одинаковыми способами с идентичным расположением атомов, но различным распределением электронов:

C

C

C

H

H

H

H

H

C

H

C

H

C

H

H

H













Реальный аллильный катион может считаться гибридом обеих структур. Аллильный катион также может быть представлен структурой, содержащей частичные связи:



Поскольку положительный заряд распределен между двумя атомами углерода, нуклеофильное замещение в аллильных системах часто сопровождается аллильной перегруппировкой, смысл которой состоит в том, что нуклеофил связывается с любым из атомов углерода, имеющих положительный заряд в промежуточно образующемся аллильном катионе.

Особое место в органической химии занимают фенолы:



Нумерацию начинают от углеродного атома, связанного с гидроксилом. Многие фенолы сохраняют тривиальные названия:

O

H

O

H

C

H

3

C

H

3

O

H

C

H

3

O

H

ф

е

н

ол

*о*

-крезол

*м*

-крезол

*п*

-крезол

**Способы получения фенолов**

1. **Коксование каменного угля**
2. **Хлорный метод**

C

l

+ NaOH

O

N

a

+ NaCl+H

2

O

O

N

a

+ HCl

O

H

+ NaCl

1. **Способ Рашига**



**4.Сульфонатный способ**



**5. Кумольный метод**

Метод включает две стадии: окисление изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха до гидропероксида и его кислотное разложение:



**6.Окислительные методы**

Один из них основан на переработке циклогексана:



7. Действие на первичные ароматические амины азотистой кислоты.

В качестве промежуточных продуктов в этом процессе получаются ароматические диазосоединения:



**Химические свойства фенолов**

1. **реакции по гидроксильной группе**

Фенолы, так же, как и алифатические спирты, обладают кислыми свойствами, т.е. способны образовывать соли - феноляты. Однако они более сильные кислоты и поэтому могут взаимодействовать не только со щелочными металлами (натрий, литий, калий), но и со щелочами и карбонатами:



Высокая кислотность фенола связана с акцепторным свойством бензольного кольца (эффект сопряжения):



Феноляты легко взаимодействуют с галогеналканами и галогенангидридами:



Фенол способен взаимодействовать с галогенангидридами и ангидридами кислот:



1. **Реакции по бензольному кольцу**

Гидроксил является электронодонорной группой и активирует орто- и пара-положения в реакциях электрофильного замещения:



1. **Галогенирование**

O

H

C

l

2

C

l

C

l

O

H

C

l

C

l

O

H

O

H

2,4-дихлорфенол

O

H

B

r

2

B

r

B

r

B

r

O

H

1. **Нитрование**

O

H

H

N

O

3

N

O

2

O

H

N

O

2

O

H

Пикриновую кислоту (2,4,6-тринитротолуол) получают через стадию сульфирования:



1. **Сульфирование**

Сульфирование фенола в зависимости от температуры протекает в орто- или пара-положение:

O

H

O

H

S

O

3

H

O

H

H

2

S

O

4

H

2

S

O

4

<

100

oC

>

100

oC

S

O

3

H

1. **Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу**

Фенолы образуют с хлористым алюминием неактивные соли ArOAlCl2, поэтому для алкилирования фенолов в качестве катализаторов применяют протонные кислоты или металлооксидные катализаторы кислотного типа. Это позволяет использовать в качестве алкилирующих агентов только спирты и алкены:

O

H

+

C

H

3

C

H

2

O

H

C

H

3

C

H

2

O

H

C

H

3

C

H

2

O

H

Алкилирование протекает последовательно с образованием моно-, ди- и триалкилфенолов. Одновременно происходит кислотнокатализируемая перегруппировка с миграцией алкильных групп:

O

H

O

H

O

H

C

H

3

C

H

3

+

C

H

3

C

H

3

+

C

H

3

+

C

H

3

O

H

C

H

3

O

H

C

H

3

C

H

3

C

H

3

+

C

H

3

C

H

3

C

H

3

O

H

Фенолы реагируют с весьма слабыми электрофилами (альдегиды) в присутствии кислот или оснований:

+

O

H

H

C

H

O

+

H

+

+

C

H

2

O

H

+

C

H

2

O

H

+

C

H

2

O

H

O

H

+

O

H

C

H

2

O

H

O

H

+

C

H

2

O

H

C

H

2

C

H

2

O

H

O

H

O

H

C

H

2

O

H

C

H

2

O

H

O

H

H

C

H

O

+

H

+

+

C

H

2

O

H

+

C

H

2

O

H

+

C

H

2

O

H

O

H

+

O

H

C

H

2

O

H

O

H

+

C

H

2

O

H

C

H

2

C

H

2

O

H

O

H

O

H

C

H

2

O

H

C

H

2

O

H