

ОТТЕКТІ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

XI тарау

СПИРТТЕР, ФЕНОЛДАР

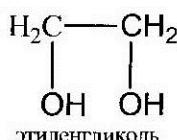
1. Анықтамасы, классификациясы

Спирттер дегеніміз құрамында бір немесе бірнеше гидроксил тобы –OH бар комірсүтсіктердің туындылары.

Құрамындағы –OH тобының санына байланысты спирттер белгілінеді:

1) Бір атомды спирттер – бір гидроксил тобы бар, жалпы формуласы R-OH, қанықкан болса $C_nH_{2n+1}OH$;

2) Екі атомды спирттер – екі гидроксил тобы бар, R-(OH)₂, гликольдер, диолдар;

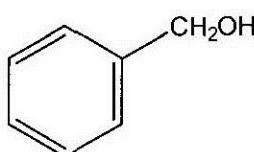


3) Үш атомды спирттер – үш гидроксил тобы бар, R-(OH)₃, триолдар, (глицерин);

4) Көп атомды спирттер, гидроксил тобы үштен көп болса. Мысалы: 4 гидроксил тобы болса - эритрит, 5 – пентит, 6 – гексит деп аталады.

Сонымен қатар, көмірсүтек радикалының сипатына қарай спирттер:

- 1) Қанықкан, мысалы, этил спирті $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- 2) Қанықлаган, мысалы, аллил спирті $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$;
- 3) Ароматты, мысалы, бензил спирті болып белінеді.



Гидроксил тобы байланысқан көміртек атомына қарай белгілінеді:

1) біріншілік спирт $R-\text{CH}_2-\text{OH}$

2) екіншілік спирт $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$

3) үшіншілік спирт $\begin{array}{c} \text{R}'' \\ | \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$

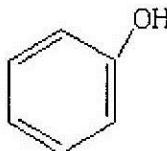
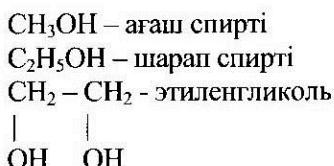
Бір атомды қанықкан спирттерді қарастырамыз.

2. Изомериясы, номенклатурасы

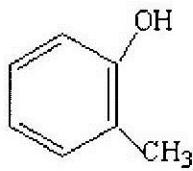
Спирттердің изомериясы екі факторға байланысты:

- 1) көміртек қаңқасының құрылымы;
2) –ОН тобының орны.

Көптеген спирттердің тривиалды атаулары бар. Айталақ:

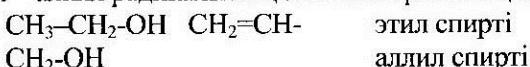


Феномен

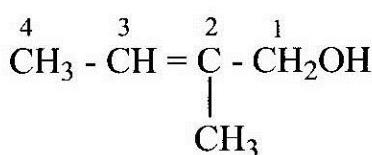
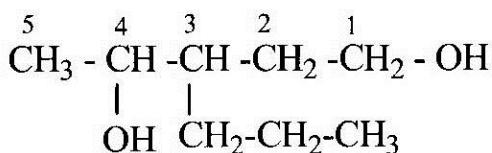
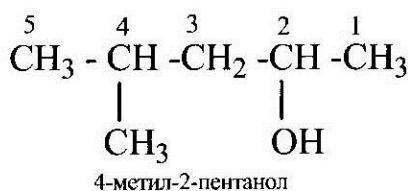
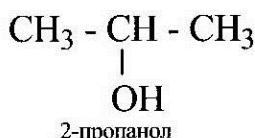


Ω-крезол

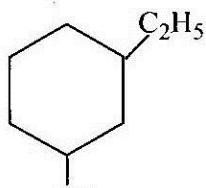
Тривиалды номенклатура бойынша спирттерді атаудың тағы бір көң тараған әдісі – алқыл радикалының атына спирті сөзі қосылып айтылады. Мысалы:



ИЮПАК номенклатурасы бойынша спирттердің ұзын көміртек тізбегі бойынша сәйкес көмірсүтектің атына – ол жүрганың жалғап атайды. Тізбекті гидроксил тобы мүмкіндігінше аз нөмірге ие болатындағы стіп нөмірләйді. Қосылыста екі немесе уш гидроксил тобының болуы -диол, -триол деп белгіленеді.

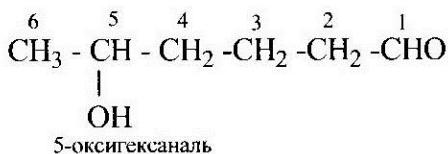


3-пропил-1,4-пентандиол



3-этил-1-циклогексанол

Қосылышта басқа үлкен функционалдық топ болып, гидроксил тобы негізгі тізбекке кірмессе, оны **окси-** қосымшасы арқылы (халықаралық әдебиетте гидрокси-) белгілейді:



Көптеген қарапайым спирттер мен фенолдар үшін тривиалды аттары сакталады:



3. Алу әдістері

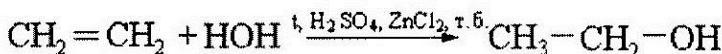
1) Көмірсутектердің моногалоген туындыларын сілтілердің судагы ертіндісімен гидролиздеу:



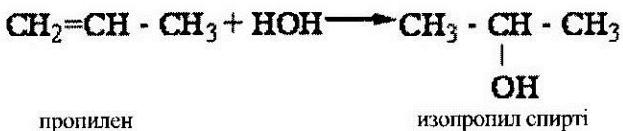
Ең жenіл йод-, ең қызын фтортуындылары гидролизденеді, беліну қабілеті бойынша галогендер мына қатарға орналасады:

фторидтер< хлоридтер< бромидтер< йодидтер

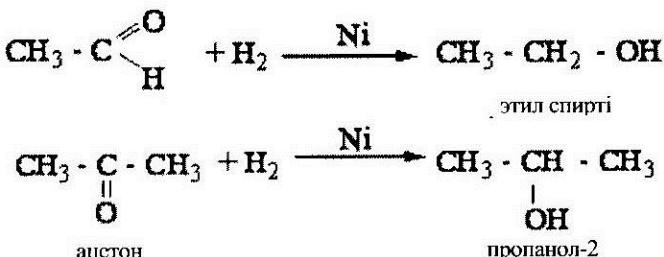
2) Алкендерге сумен әсер ету. Бұл әдістің өнеркәсіптік маңызы өте үлкен, себебі қрекинг газдарынан спирттер алуға мүмкіндік береді. Реакция қыздыру арқылы және катализатор қатысында жүреді:



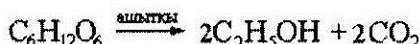
Этиленнен біріншілік этил спирті, басқа алкендерден екіншілік және үшіншілік спирттер түзіледі. Судың қосылуы Марковников ережесі бойынша жүреді:



3) Альдегидтер мен кетондарды тотықсыздандыру. Альдегидтерден – біріншілік, кетондардан екіншілік спирттер алынады:



4) Құрамында крахмал және қант бар шикізаттарды (картофель, күріш, дәнді дақылдар, қызылша, т.б.) ферменттік ашыту – этил спиртін өнеркәсіптік алу әдістерінің бірі. Алайда, қазіргі кездес спиртті тамақтық емес шикізаттардан – ағаштың үгіні, т.б. қалдықтарының құрамында болатын целлюлозаны гидролиздеу арқылы алу әдістері жолға қойылған. Гидролиздік спирт деп аталатын бұл спирттің құрамында 0,5%-ға дейін метанол болады, негізінен синтетикалық каучук өндіруде пайдаланылады. Көмірсулардан спирт алушың жалпы теңдеуі төмендегідей:



4. Физикалық қасиеттері

Төменгі өкілдері судан жеңіл, алғашкы үшесуі суда жақсы ериді, жоғарғылары қатты, ерімейді. Төменгі және орта өкілдері $\text{C}_1\text{--C}_{11}$ – сүйік, $\geq\text{C}_{12}$ қатты заттар. Төменгі өкілдерінің өткір, алкогольгс тән ісі бар, органдыларының $\text{C}_4\text{--C}_6$ ісі жағымсыз, жоғарғыларының ісі жоқ. Молекулалық массалары артқан сайын балқу, қайнау температуралары артады (15-кестесе).

15-кесте

Кейбір спирттер мен фенолдардың физикалық қасиеттері

Аты	Формуласы	$t_b, ^\circ\text{C}$	$t_k, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
1	2	3	4	5
Метанол	CH_3OH	65	-98	0,7924
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78	-117	0,7891
Пропанол-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	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 (25 $^\circ\text{C}$)
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	-
<i>o</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	192	30	-
<i>m</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	203	11	-

1	2	3	4	5
<i>n</i> -Крезол	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	202	36	-
Пирокатехин	1,2-C ₆ H ₄ (OH) ₂	245	105	-
Резорцин	1,3-C ₆ H ₄ (OH) ₂	277	110	-
Гидрохинон	1,4-C ₆ H ₄ (OH) ₂	286	171	-
Пирогаллол	1,2,3-C ₆ H ₃ (OH) ₃	Ыдырайды	133	-
Флороглюцин	1,3,5-C ₆ H ₃ (OH) ₃	»	219	-

Спирттердің қайнау температуралары сәйкес көмірсүткөр мен алкилгалогенидтерге қарағанда жоғары екенін байқауга болады. Оның себебі, спирттердің молекулаларының сутектік байланыс есебінен бірігуі (ассоциациялануы). Спирт қайнап, булануы үшін осы сутектік байланыстарды үзетін қосымша энергия жұмсалуы қажет. Алайда, бұл айырмашылық спирттердің молекулалық массалары артқан сайын азаяды.

5. Химиялық қасиеттері

Спирттердің айқын білінетін қышқылдық немесе негіздік қасиеттері жоқ. Спирттердің судағы срітінділері электрон тогын өткізбейді, яғни диссоциациясы ете әлсіз (судан да). Алкил тобы электрон доноры болғандықтан оттек атомының электрон тығыздығы жоғарылайды, О-Н байланысының диссоциациясы судан да төмен ($pK_a \approx 18$).

Спирттердің негізгі функционалдық тобы –OH, сондықтан химиялық қасиеттері –OH тобына байланысты.

Спирттер қатысадын реакцияларды келесі топтарға бөлуге болады:

I. Гидроксил тобының сутегісі қатысуымен жүретін реакциялар.

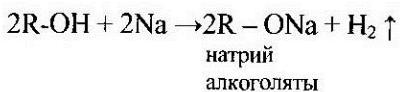
II. Бүкіл гидроксил тобының қатысуымен орын басу немесе бөліп шығару (элиминирлену) реакциялары.

III. Бір мезгілде гидроксил тобы, α-сутек атомы немесе кершілес C–C байланыстарының қатысуымен жүретін реакциялар.

I. Гидроксил тобының сутегісі қатысуымен жүретін реакциялар

Гидроксил тобының сутегісі қозғалғыш келеді, сондықтан женіл орын басу реакциясына түседі.

1) **Сутегінің металға орын басуы.** Спирттерге сузыз ортада сілтілік металдармен эсер сткенде сутек ығысып, алкоголяттар түзіледі (alkohol – спирт, лат.):



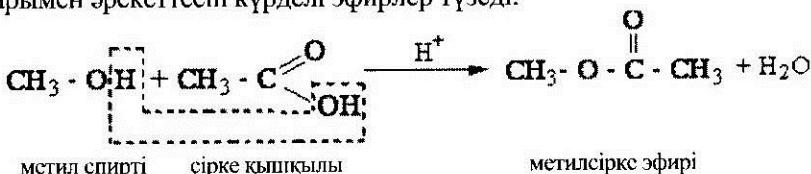
Метанолдан түзілген алкоголяттар – метилаттар, этанолдан – этилаттар деп аталады.

Алкоголяттар тұрақсыз, аздаған ылғал қатысында ыдырап, қайтадан спирт түзіледі:



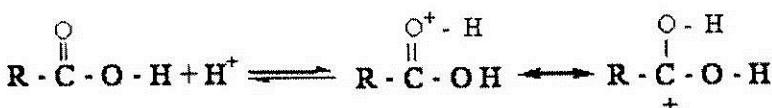
Алкоголяттар спирттерге басқа да металдар (магний, кальций, алюминий) ессеңдегіндегі түзіледі. Бұл реакцияларда спирттер әлсіз қышқылдық қасиет көрсетеді.

2) Күрделі эфир түзілу немесе сутектің ацил тобына орын басуы. Спирттер күшті минералды қышқылдардың өте аз мөлшері қатысында карбон қышқылдарымен әрекеттесіп күрделі эфирлер түзеді:

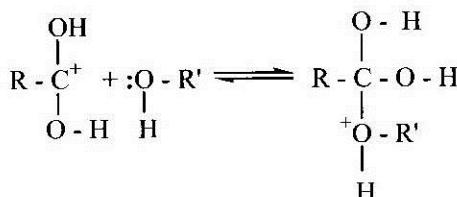


Бұл реакция этерификация реакциясы деп аталады. Қайтынды реакция, яғни эфирлер гидролизденеді. Этерификация реакциялары және күрдслі эфирлердің практикалық маңызы өте зор. Реакцияның механизмі мынадай.

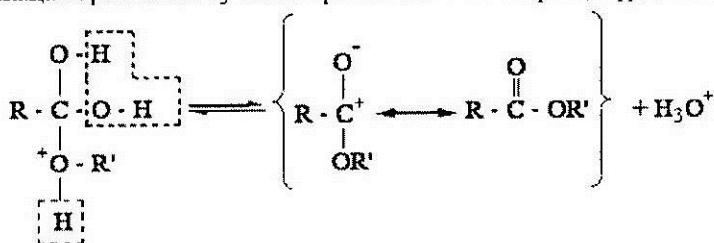
Этерификация реакцияның бірінші сатысында протон карбонильдік оттек атомына қосылады:



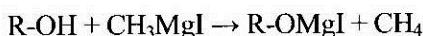
Түзілген карбкатионға оттек атомындағы бөлінбеген электрон жұбы арқылы спирт молекуласы қосылады. Сейтіп оттек атомында оң заряды бар жаңа катион түзіледі:



Түзілген жаңа карбкатион су және протон бөліп шығарып, күрделі эфир түзеді:



3) Чугаев-Церевитинов-Терентьев реакциясы. Спирттердің гидроксил тобының сутек атомы магнийгалогеналкилдермен реакцияда магнийгалогенің орын басып, алкан бөлініп шығады:

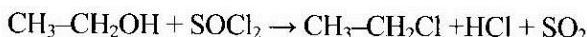
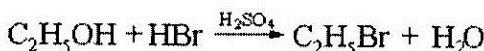


Бұл реакцияның көмегімен (бөлінген метанның мөлшері бойынша) қоспадағы спирттің мөлшерін анықтауда болады.

II. Гидроксил тобының қатысуымен жүретін реакциялар

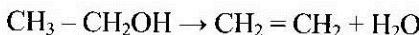
Бірқатар реакцияларда спирттік гидроксил тобы белгілі бір дәрежеде қозғалғыштық танытып, орын басу немесе бөлініп шығу реакцияларына түседе алады.

1) Гидроксил тобының орнын галогендер басып, галогентұндылар түзіледі. Әдетте, бұл реакция спирттерге фосфор мен күкірттің галогенидтері, галогенсутектер есептегендегі жүреді:

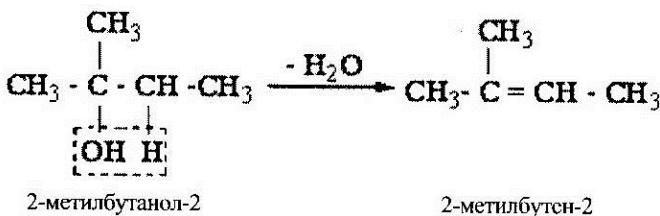


2) Спирттердің сусыздануы (дегидратация). Спирттерді су тартқыш реагенттермен (концентрлі күкірт, фосфор қышқылдары, мырыш хлориді, сусыз алюминий оксиді, сульфаты, т.с.с.) кыздырғанда, реакция шарттарына қарай молекулашілік немесе молекулааралық сусыздану (дегидратация) реакциясы жүреді.

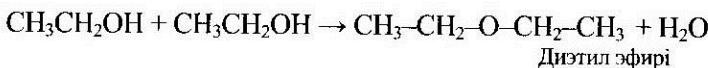
а) Су бөлініп, алкендер түзілуі (молекулашілік сусыздану). Бұл реакция катаң жағдайларда (жоғары температура) жүреді. Мысалы, этанолдан этилен түзіледі:



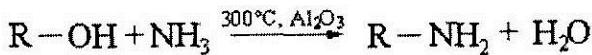
Су гидроксил тобы мен көрші көміртек атомының сутегісінен (β -элиминирилену) түзіледі. Үшіншілік сутек атомдары ең онай, скіншілік сутек – одан азырақ, біріншілік сутек си қын бөлінеді (Зайцев ережесі):



ә) Жай эфирлер түзілуі (молекулааралық сусыздану). Тура сол катализаторлармен, бірақ жұмсағырақ жағдайларда (төменірек температура) молекулааралық дегидратация нәтижесінде жай эфирлер түзіледі:

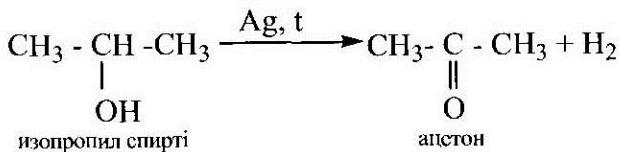
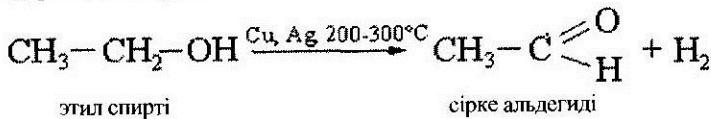


3) Гидроксил тобының амин тобына орын басуы. Катаң жағдайларда (300°C , алюминий оксиді) спирттердің гидроксил тобы амин тобына алмасып, біріншілік аминдер түзіледі:

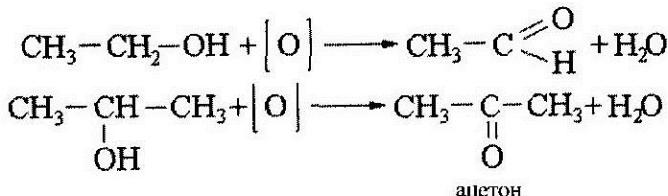


III. Тотыгу реакциялары

1) Дегидрлеу (сүтектің болінуі). Спирттің буын ұнтақталған мыс немесе күміс арқылы өткізсек, сутек болініп, біріншілік спирттер – альдегидтерге, екіншілік спирттер кетондарға айналады:



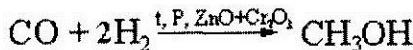
2) Спирттерді тотықтыру реакцияларын күшті тотықтырғыштармен, айталық, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ немесе $KMnO_4 + H_2SO_4$, жүргізді. Біріншілік спирттерден альдегидтер, екіншілік спирттерден кетондар түзіледі:



Үшіншілік спирттер аса қатаң жағдайларда, қын тотығады, көміртек тізбегі гидроксил тобына жақын жерден үзіліп, қышқылдар мен кетондардың қоспасы түзіледі.

6. Манызды өкілдері, қолданылуы

Метанол CH_3OH , өзіне тән иісі бар, түссіз сұйықтық. Ағаштан (агаш спирті) құрғақ айдау және синтетикалық әдіспен алады:



Өте улы, көзге өте қауіпті (соқыр қылыш тастайды), формальдегид, бояу алу үшін, еріткіш ретінде қолданылады.

Этанол CH_3CH_2OH , $t_k=78,3^{\circ}C$, алкоголь иісі бар, түссіз сұйықтық. Әдетте, спирттің құрамында 4,5 % су болады, бұл – бірге айдалатын азетониттың қоспа.

Өнеркәсіпте көп мөлшерде табиғи көмірсулардан немесе синтетикалық әдістермен (этиленнен, ацетиленнен, газ, мұнай крекингісінің өнімі) алынады.

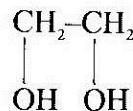
Синтетикалық каучук, сіркс қышқылын алу үшін, ерткіш ретінде, тамақ өнеркәсібіндегі қолданылады.

Пропанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, **изопропил спирті** $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$, сойкесінше, оккосинтез арқылы этиленнен және пропиленнен дегидратациялау арқылы алуға болады. Ацетон алу үшін, сріткіш ретінде қолданылады.

7. Екі атомды және үш атомды спирттер

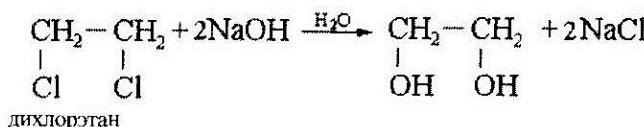
Екі атомды спирттер немесе гликольдер (диолдар)

Көмірсутектің әр түрлі екі көміртегісіндегі екі сутек атомының орнын екі гидроксил тобы басса, екі атомды спирттер немесе гликольдер түзіледі. Гидроксил топтары көрші көміртек атомдарында (α -гликольдер) тұрған гликольдер жиңіздеседі. Алғашқы өкілі – этиленгликоль (этандиол-1,2):

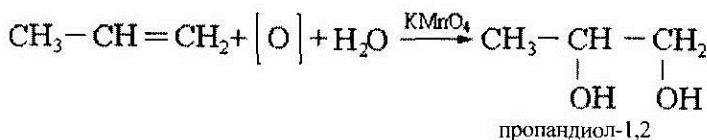


Алу әдістері

1) Көмірсутектердің дигалоген туындыларын сілтілік гидролиздеу:



2) Алкендерді калий перманганатымен бейтаратп ортада тотықтыру:



Физикалық қасиеттері

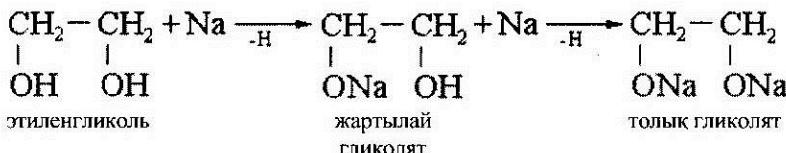
Төменгі мүшелері қоймалжың, дәмі тәтті, («glykos» – тәтті деген грек сөзі) сүйықтықтар, жоғарғылары қатты заттар. Суда жақсы ериді, органикалық сріткіштерде нашар ериді. Қайнау температуралары жоғары.

Химиялық қасиеттері

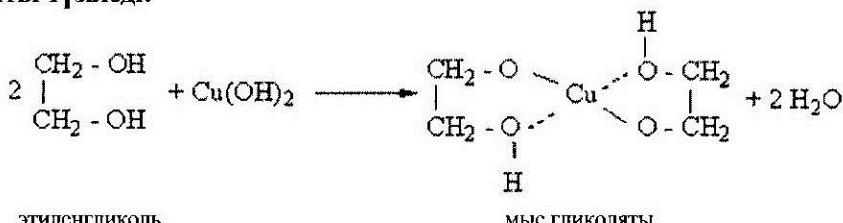
Гликольдер бір атомды спирттердің барлық реакцияларына түседі, айырмашылығы, оларда реакцияга бір немесе екі гидроксил тобы түсс алады. Соңдықтан гликольдердің жартылай және толық туындылары болады. Тағы бір ерекшелігі – спирттермен салыстырғанда гликольдерде гидроксильдік сутек атомдары жеңіл орын басады, яғни қышқылдық қасиеттері жоғарырақ ($pK_a=14,8$). Оның бір айғағы - гликоляттар тек сілтілік металдармен ғана емес, ауыр металдардың гидроксидтерімен де түзіледі.

1) Гликоляттар түзілуі

а) Сілтілік металдармен:

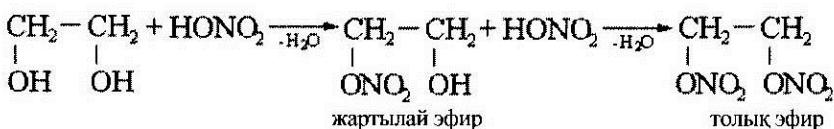


ә) мыс гидроксидімен, жана түскен мыс гидроксидінің тұнбасы этиленгликольде еріп, ашық көк түсті комплексті (хелатты) қосылыс мыс гликоляты түзіледі:



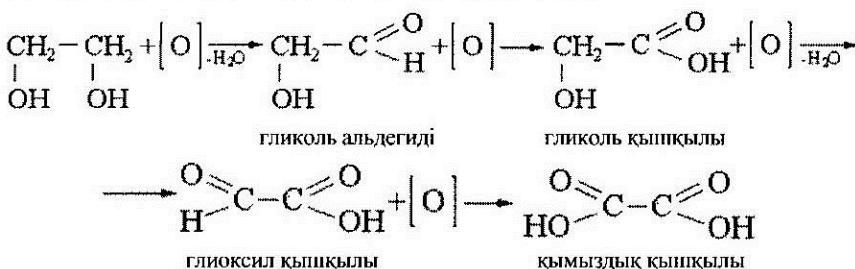
Бұл реакция гликольдерді сапалық анықтауда қолданылады.

2) Нитрлеу реакциясы:

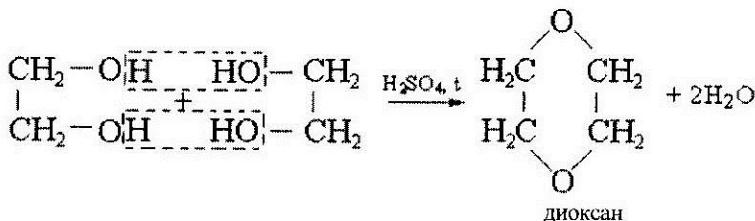


Осы сияқты спирттермен де жартылай және толық эфирлер алуға болады. Мысалы, этиленгликольдің диэтил эфирі $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ және моноэтил эфирі $\text{CH}_2\text{OH}\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Соңғысы **этилцеллозоль** еріткіш ретінде нитролактар, тутінсіз оқ-дәрі (пироксилин), ацетат жібегі, т.б. өндіруде қолданылады.

3) Тотығу реакциялары құрделі, сатылы түрде жүреді:



4) Жай эфир түзілуі. Бұл реакцияны Фаворский ашкан, күкірт қышқылының аздаған мөлшерімен қыздырғанда гликольдің екі молекуласынан екі молекула су бөлініп, циклды жай эфир **диоксан** түзіледі:



Диоксан – 101°C-де қайнайтын сұйықтық, өтс жақсы еріткіш, бірақ улы болғандықтан қолданылуы шиктеуіл.

5) Гидроксил топтарының галоген атомдарына орын басуы. Хлорлы немесе бромды сутектің әсерімен бір гидроксил тобы галогенге алмасып, галогенгидрин түзіледі:



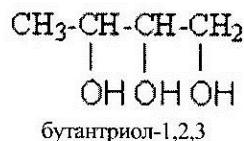
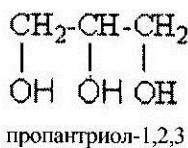
Екінші гидроксил қынырақ – PCl_5 немесе SOCl_2 -нің әсерімен орын басады.

Маңызды өкілдері

Этиленгликоль, $t_k = 197$ °C, $t_b = -17$ °C, қоймалжың, тәтті дәмді сұйықтық, техникалық глицериннің алмастырышы ретінде, антифриз дайындау үшін (ката температурасы төмен срітінділер) қолданылады. Сонымен бірге, этиленгликоль эр түрлі полиэфирлік полимерлер (лавсан) алуша, эфиры – лактар, бояулар, полиграфияда, косметикада қолданылады.

Үш атомды спирттер немесе глицериндер (триолдар) үш гидроксил тобы бар көмірсутектердің туындылары.

Ең қарапайым және маңызды өкілі глицерин, $t_k = 290$ °C, тәтті дәмді қоймалжың сұйықтық:

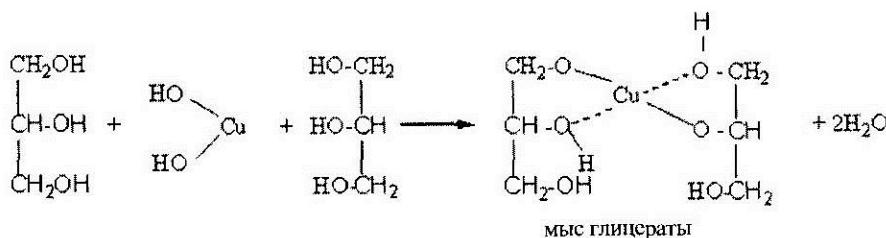


Глицеринді табиги майларды гидролизден алады, синтетикалық әдіспен мұнай крекингісінің өнімі – пропиленнен де алуға болады.

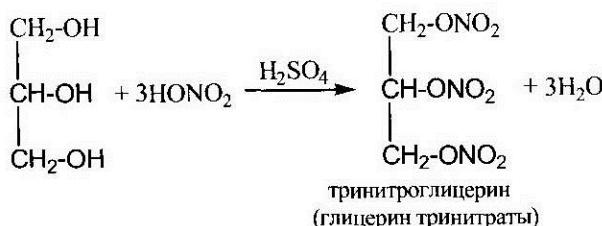
Химиялық қасиеттері

Глицериннің үш гидроксил тобы бар, химиялық қасиеттері сонымен анықталады, моно-, ди-, тритуындылар қатарын береді.

1) **Гликольдер сияқты глицерин де сілтілік металдарға емес, ауыр металдардың гидроксидтерімен де әрекеттесіп, комплексті сипаттагы глицераттар түзеді:**



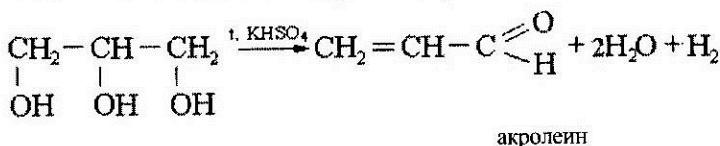
2) Нитрлеу реакциясы. Бір исемес бірнеше гидроксил тобы нитрленуі мүмкін, сөйкесінше, жартылай және толық күрделі эфирлері түзіледі. Толық эфир түзілу реакциясын жазайык:



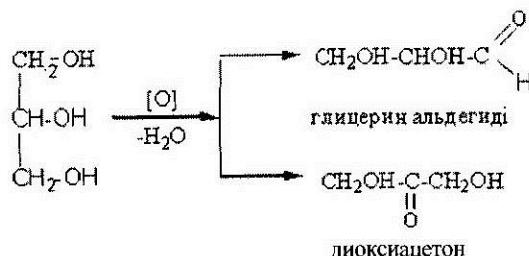
Тринитроглицерин өте күшті қопарғыш зат, одан динамит дайындаиды.

Осы сиякты органикалық қышқылдармен де жартылай және толық күрделі эфирлер түзді.

3) Сусыздану реакциясы (дегидратация). Калий гидросульфаты жәнс басқа сусыздандыратын заттардың әсерімен глицерин су және сутек бөліп шығарып, жағымсыз істі қанықлаған альдегид – акролеин түзді:



4) Тотығу. Глицерин жұмсақ жағдайларда тотығып, глицерин альдегидін және диоксиацетон түзді:

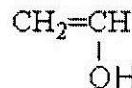


Қолданылуы

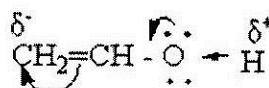
Глицерин парфюмерияда, кондитер өнеркәсібінде, нитроглицерин, түтінсіз бытыра алу үшін қолданылады. Полиэфирлік полимерлерінен лак бояулары және үлдірлер алады.

8. Қанықпаған спирттер

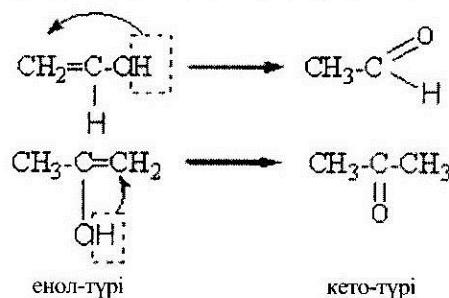
Қанықпаған спирттердің ең қарапайым өкілі **винил спирті**



Қос байланысты көміртек атомында гидроксил тобы бар қосылыстар винил спирттері деп аталады. Олар әдетте тұрақсыз, сол сәтінде қайта топтасып альдегидтерге немесе кетондарға айналады (Эльтсков ережесі). Оның себебі, оттектің бөлінбекен электрон жұбы қос байланыстың π -электрондарымен қосарланады:



Гидроксильдің сутек атомы оң заряды көбейіп, протон түріндегі бөлініп шығады да, электрон тығыздығы жоғары CH_2 -тобының көміртек атомына қосылады:



Винил спирттерін альдегидтер мен кетондардың енол түрі деп қарастыруға болады. Кето-изомер снолға қарағанда 71 қДж/моль-ге тиімді, сондықтан тепсітендік толық дерлік кето-түріне қарай ығысқан. Кето-снол таутомериясына кейінірек тоқталамыз. Винил спирттерінің тағы бір өкілі **аллил спирті** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Өнеркәсіпте пропиленді жоғары температурада хлорлау, сосын гидролиздеу арқылы алады:



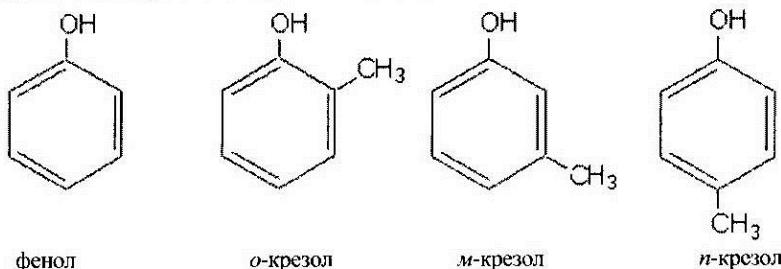
Винил спирттерінің жай және күрделі эфирлері тұрақты, жай эфирлері спирттерді ацетиленмен, ал күрдеслі эфирлері ацетилен мен карбон қышқылдарын әрекеттесстіру арқылы алынады. Винил спирті және оның эфирлері негізінде полимерлер (поливинил спирті, поливинилацетат) аса зор практикалық маңызға ие. Аллил спирті глицерин синтезінде аралық өнім болып табылады.

9. Фенолдар

Ароматты сақинаның көмірткі атомымен тікелей байланысқан гидроксил тобы бар қосылыстар фенолдар деп аталады.

Гидроксил тобының саны бойынша бір-, скі- және үш атомды фенолдар болып белінеді. Бір атомды фенолдарды карастырамыз.

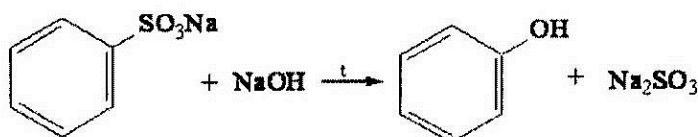
Фенолдардың изомериясы гидроксильдің орнына байланысты:



Алу жолдары

1) Фенол және оның гомологтары көп мөлшерде тас көмір шайырынан алынады.

2) Бензолсульфоқышқылының натрий тұзын күйдіргіш натрмен балқыту арқылы:

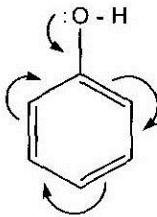


Физикалық қасиеттері

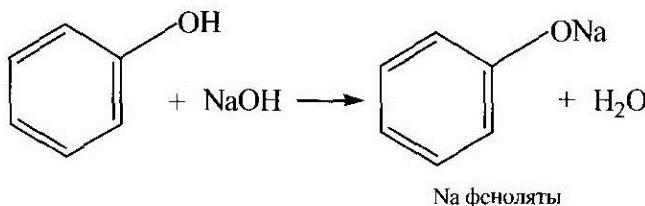
Фенолдар – кристалды заттар немесе жоғары температурада қайнайтын сүйкіткіштер, өздеріне тән иісі бар. Фенолдардың жоғары қышқылдығы олардың физикалық қасиеттеріне қатты әсер етеді. Олар спирттермен салыстырғанда берігірек сутектік байланыстар түзеді, соган сәйкес қайнау температуралары жоғары, суда, сәйкес циклды спирттерде жақсы ериді (15-кесте).

Химиялық қасиеттері

Функционалдық тобы гидроксил болғандықтан фенолдар спирттерге ұқсас. Алайда, бензол сақинасы мен онымен тікелей байланысқан гидроксил тобы бір-біrine өте қатты әсер етеді, сондыктан фенолдар химиялық қасиеттері бойынша спирттермен салыстырғанда бірқатар ерекшеліктер танытады. Айталық, фенолдардың $pK_a=9,7$, яғни спирттермен салыстырғанда сегіз орынға кіші. Демек, фенол айқын сипатталған қышқылдық қасиеттер көрсетеді. Оның себебі, фенолда оттек атомының белінбеген электрон жұбы қосарлану эффектісі нәтижесінде бензол сақинасына тартылады (+M-эффект). Осыған байланысты гидроксильдік сутектің қозғалғыштығы артады және *o*-, *n*-орындарда электрон тығыздығы артады:



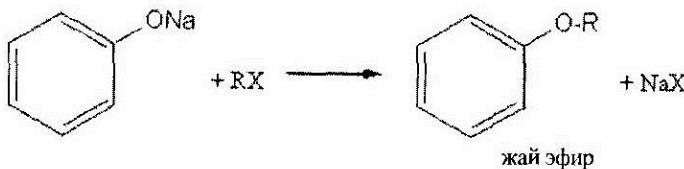
1) Қышқылдық қасиеттері. Спирттерден айырмашылығы фенолдар сілтілердің судагы ерітінділерімен феноляттар түзеді. Осыған байланысты фенолды кезінде карбон қышқылы деп атаған (Рунге, 1834 ж.).



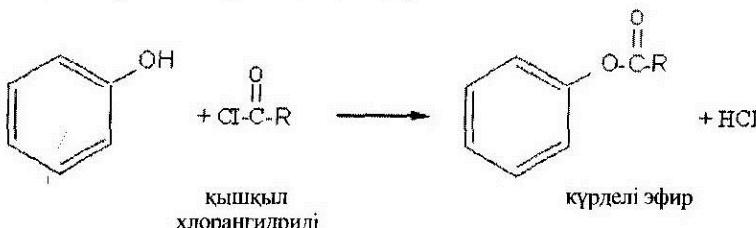
Фенолдың қышқылдық қасиеттері сақинаға электронакцепторлық топтардың (нитротоп, галогендер, т.с.с.) снуімен күштейеді.

Темірдің феноляттары комплексті сипаттағы қосылыстар. Олардың срітінділері қанық бояулы болғандықтан фенолдарды сапалық анықтау үшін қолданылады. Мысалы, FeCl_3 ерітіндісі фенолмен күлгін, крезолмен көгілдір түс береді.

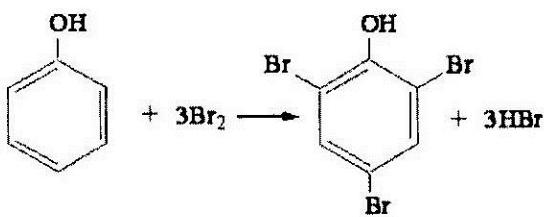
2) Жай және күрделі эфирлер түзуі. Фенолдардың гидроксил топтарының қозғалыштығы спирттермен салыстырғанда төмен. Сондыктan фенолдардың эфирлерін тікелей спирттермен немесе карбон қышқылдарымен әрекеттестіріп алу киын. Көбінесе оларды фенолят немесе фенолдарға алкилгалогенидтер мен қышқылдардың хлорангидридтері және қышқыл ангидридтерімен әсер етіп алады:



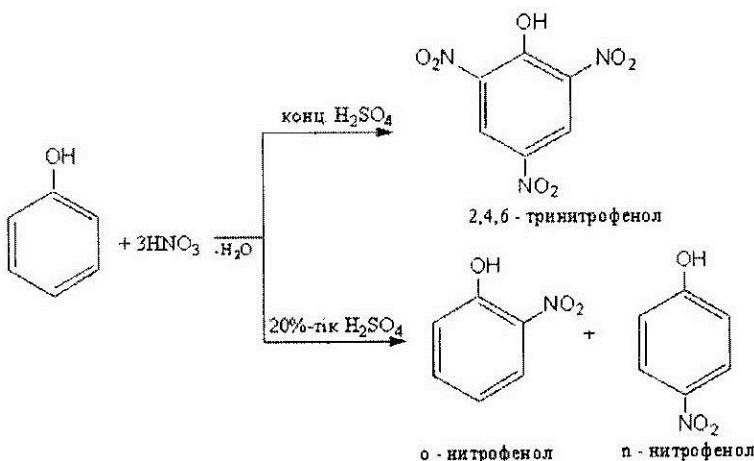
R – алкил немесе арил тобы, X – галогендер.



3) Галогендеу. Гидроксил тобы I текті бағыттаушы, сондыктан *o*-, *n*-орындарда электрофильті орын басу реакцияларын жөндейтеді. Мысалы, броммен трибромфенолдың ақ түнбасы түседі (фенолға сапалық реакция):

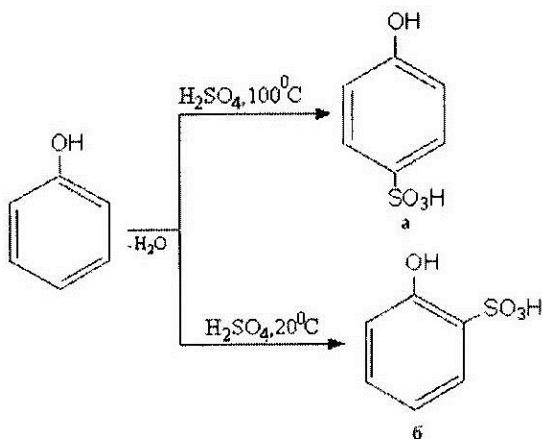


4) Нитрлеу тіпті сүйылтылған азот қышқылымен журеді. Сүйылтылған азот қышқылымен *o*-, *n*-нитрофенолдардың коспасы, ал концентрлі азот қышқылымен тринитрофенол (пикрин қышқылы) түзіледі:

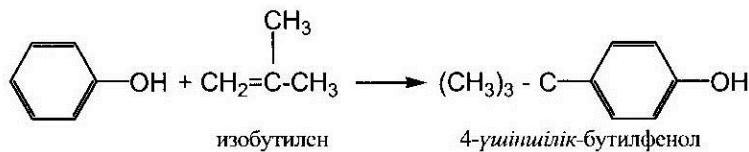


Пикрин қышқылы күші бойынша тұз қышқылына бара-бара (электронакцепторлық орынбасардың эсерімен).

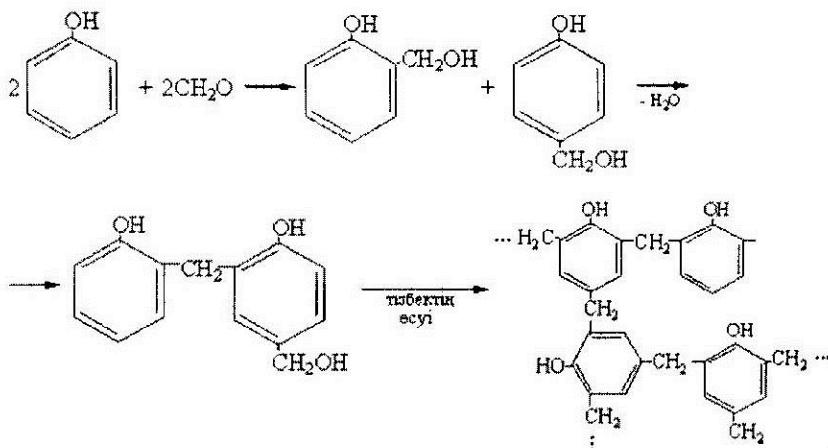
5) Сульфирлеу. Фенолды бөлме температурасында сульфирлесс *o*-фенолсульфоқышқыл (б), жоғары температурада – *n*-фенолсульфоқышқыл (а) түзіледі:



6) Фридель-Крафтс бойынша, сондай-ақ алкендермен, спирттермен алкильдеу реакция шарттарына қарай *o*- және *n*-изомерлер береді. Мысалы, күкірт қышқылы қатысында *n*-изомер түзіледі:



7) Конденсациялау реакциялары. Қышқылдық ерітінділерде альдегидтермен әрекеттеседі (мысалы, формальдегидпен фенолформальдегид шайыры алынады):

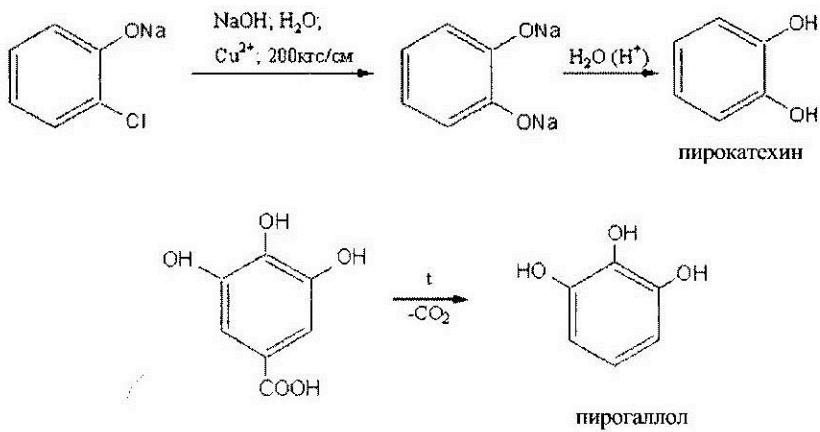


Бұл реакция практикалық маңызды – фенолформальдегид (бакелит) шайыры арзан, әрі кеңінен қолданылатын полимерлерге жатады.

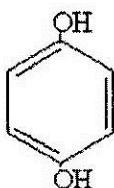
Фенол пластмассалар, пикрин қышқылы, салицил дәрілері, бояулар, инсектицидтер алу үшін қолданылады. Барлық фенолдар бактерицидтік қасиет көрсетеді, сондықтан дезинфекциялаушы заттар ретінде қолданылады.

Екі және үш атомды фенолдар

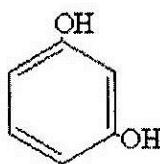
Екі және үш атомды фенолдардың өнеркәсіпте белгілі әдіспен – сульфоқышқылдардың натрий тұздарын сілтімен балқыту арқылы алады. Сонымен бірге, басқа да арнағы әдістер арқылы алуға болады:



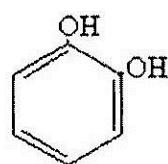
Екі атомды фенолдардың сұ қарапайымдары және маңыздылары келесілер:



гидрохинон
(*n*-диоксибензол)

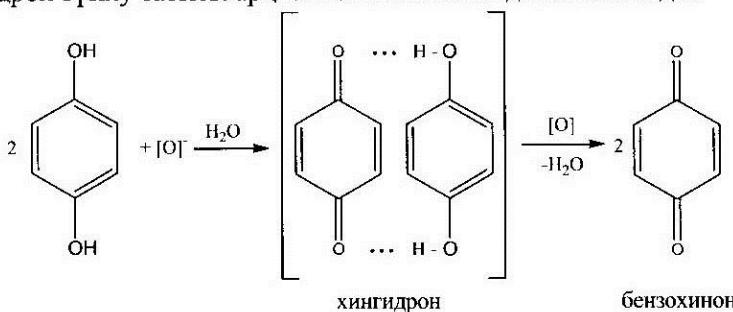


резорцин
(*m*-диоксибензол)



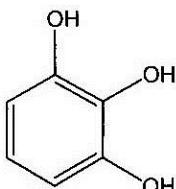
пирокатехин
(*o*-диоксибензол)

Бұл қосылыстарға фенолдардың барлық реакциялары тән, реакцияларда бір немесе барлық гидроксил топтараты қатыса алады. Олар оңай тотығады, күшті тотықсыздандырығыштар. Соның ішінде гидрохинон тотықтырығыштардың әсерімен аралық хингидрон түзілу сатысы арқылы бензохинонға дейін тотығады:

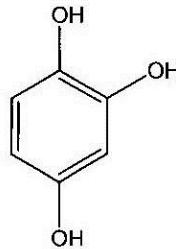


Гидроксил тобының саны көбейген сайын тотықсыздандырығыштық қасиеті күштейе береді.

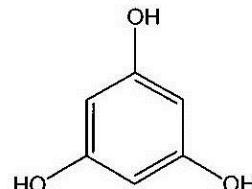
Үш атомды фенолдардың ішіндегі көзінен танымалдары келесілер:



пирогаллол
(1,2,3-триокси-
бензол)



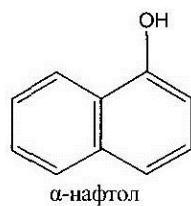
оксигидрохинон
(1,2,4-триокси-
бензол)



флороглюцион
(1,2,4-триокси-
бензол)

Екі және үш атомды фенолдар күшті тотықсыздандырығыштық қасиеттері арқасында (әсіресе гидрохинон мен пирогаллол) фотографияда айқындағыш ретіндегі қолданылады. Гидрохинон, сонымен бірге, антиоксидант – тотығу процестерін тежейтін заттар ретіндегі қолданылады. Көптеген алкилфенолдар мономерлерді сақтағанда полимерлесудің ингибиторлары ретіндегі қолданылады.

Нафтилин катарының фенолдары – **нафтодар** деп аталады. Олардың ішінде маңыздылары α - және β -нафтодар:



Олар фенолдарға тән қасиеттер көрсетеді: сілтілермсін әркеттеседі, FeCl_3 -пен қанық бояулы ертінділер (α -нафтол – күлгін, β -нафтол – жасыл) береді. Нафтольдарды өнеркәсіпте белгілі әдіспен – нафталинсульфоқышқылдардың сыйкес тұздарын сілтімсін балқыту арқылы алады.

Нафтольдар мен олардың туындылары азобояулар өндірісінде кеңінсін қолданылады.