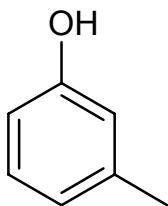
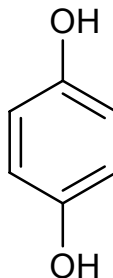


Классификация

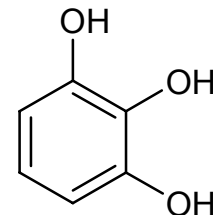
По числу –ОН – групп:



мета-крезол
(одноатомный)

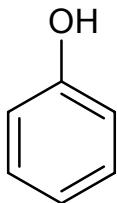


гидрохинон
(двухатомный)

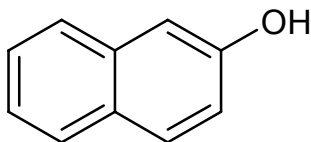


пирогаллол
(трехатомный)

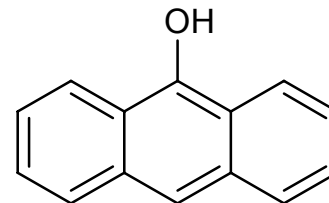
По типу ароматической системы:



фенол



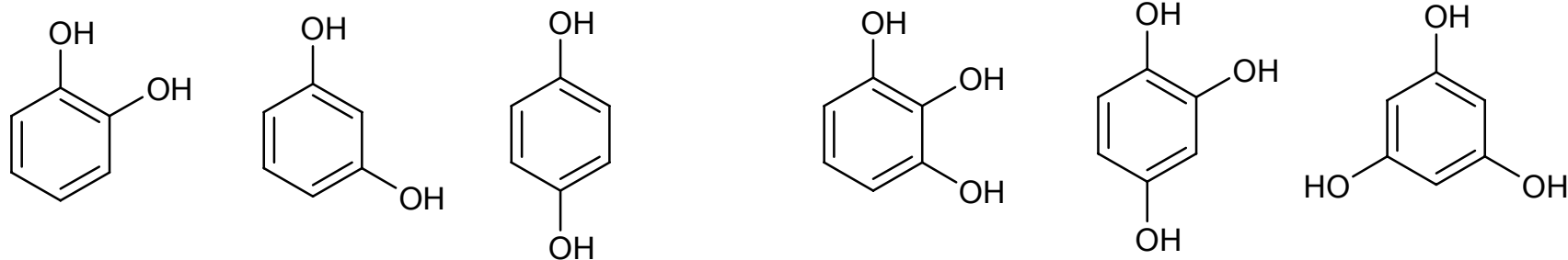
2-нафтол



9-антрол

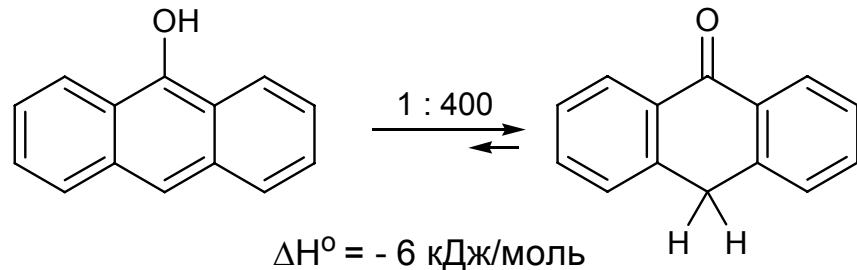
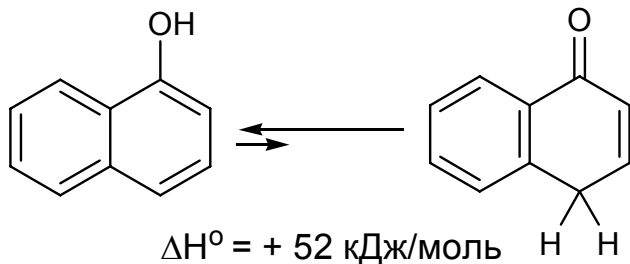
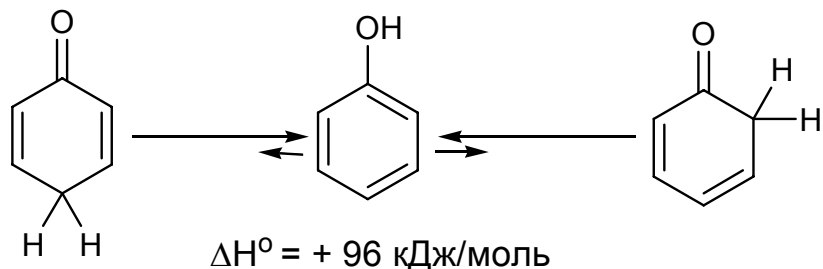
Изомерия фенолов

СТРУКТУРНАЯ изомерия

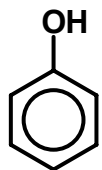


ТАУТОМЕРИЯ:

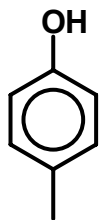
изомерия, обусловленная **обратимым самопроизвольным** взаимопревращением структурных изомеров, называемых **таутомерами**.



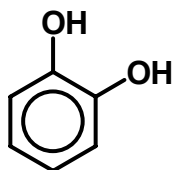
Номенклатура фенолов



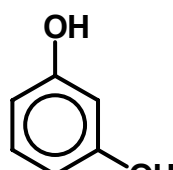
фенол



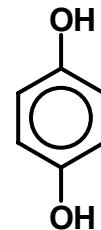
п-крезол



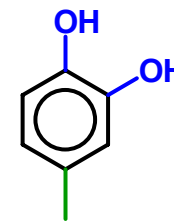
пирокатехин



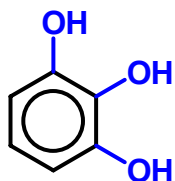
резорцин



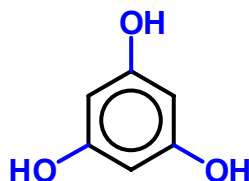
гидрохинон



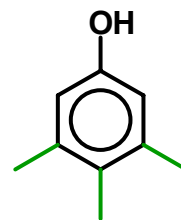
4-метил-
1,2-бензолдиол



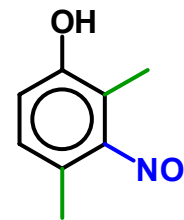
1,2,3-бензолтриол
пирогаллол



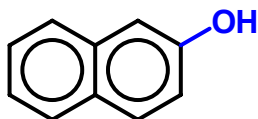
1,3,5-бензолтриол
флороглюцин



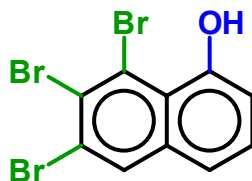
3,4,5-триметил-
фенол



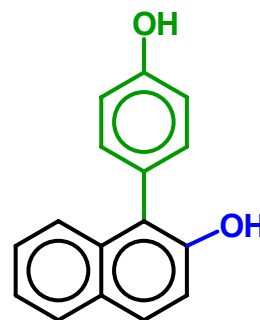
2,4-диметил-
3-нитрофенол



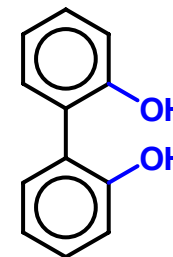
2-нафтол



6,7,8-трибromo-
1-нафтол



1-(4-гидроксифенил)-
2-нафтол

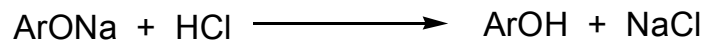
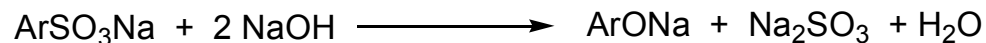


1,1'-бифенил-
2,2'-диол

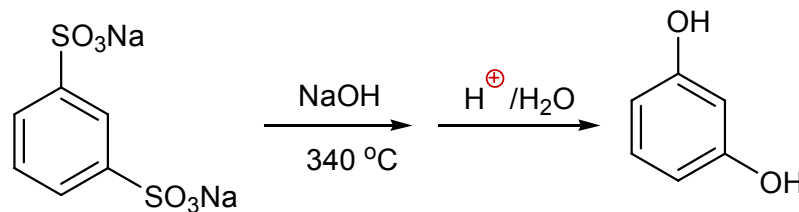
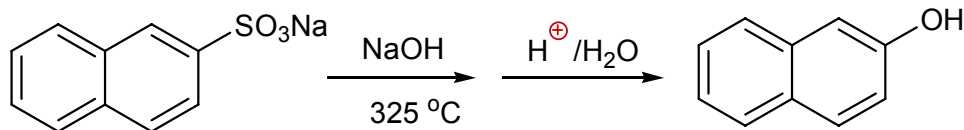
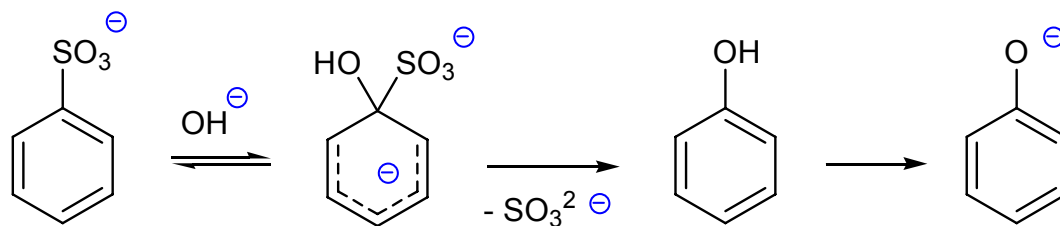
Получение фенолов

В незначительных количествах выделяют из **каменноугольной смолы**

1. Щелочное плавление солей сульфокислот

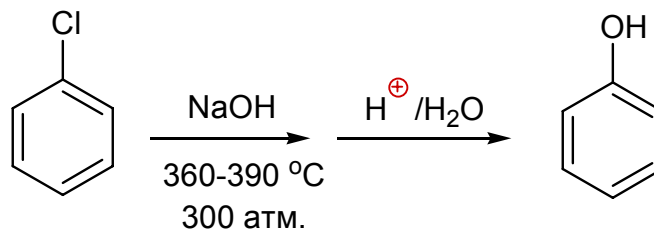


механизм:
нуклеофильное ароматическое замещение

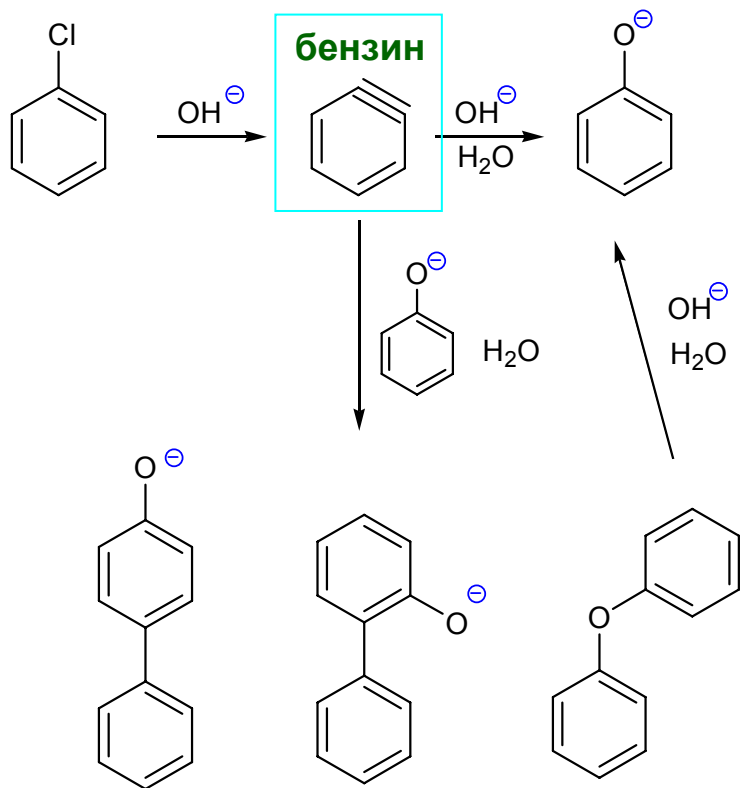


2. Гидролиз арилгалогенидов

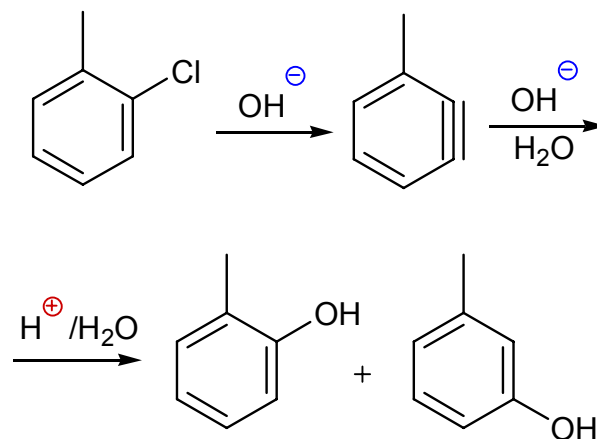
жесткие условия:



Для **неактивированных** субстратов механизм – **отщепление-присоединение**:

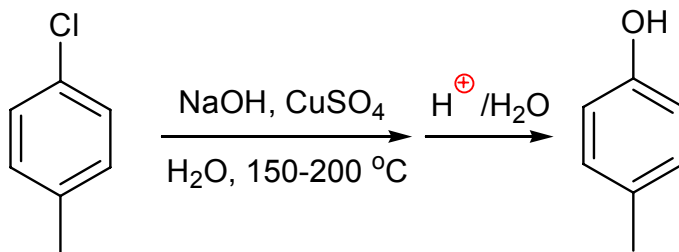


экспериментальное доказательство:

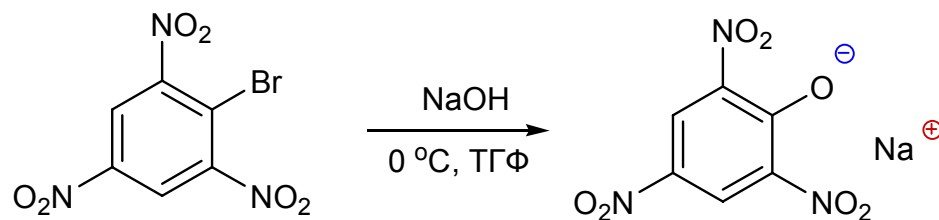


2. Гидролиз арилгалогенидов

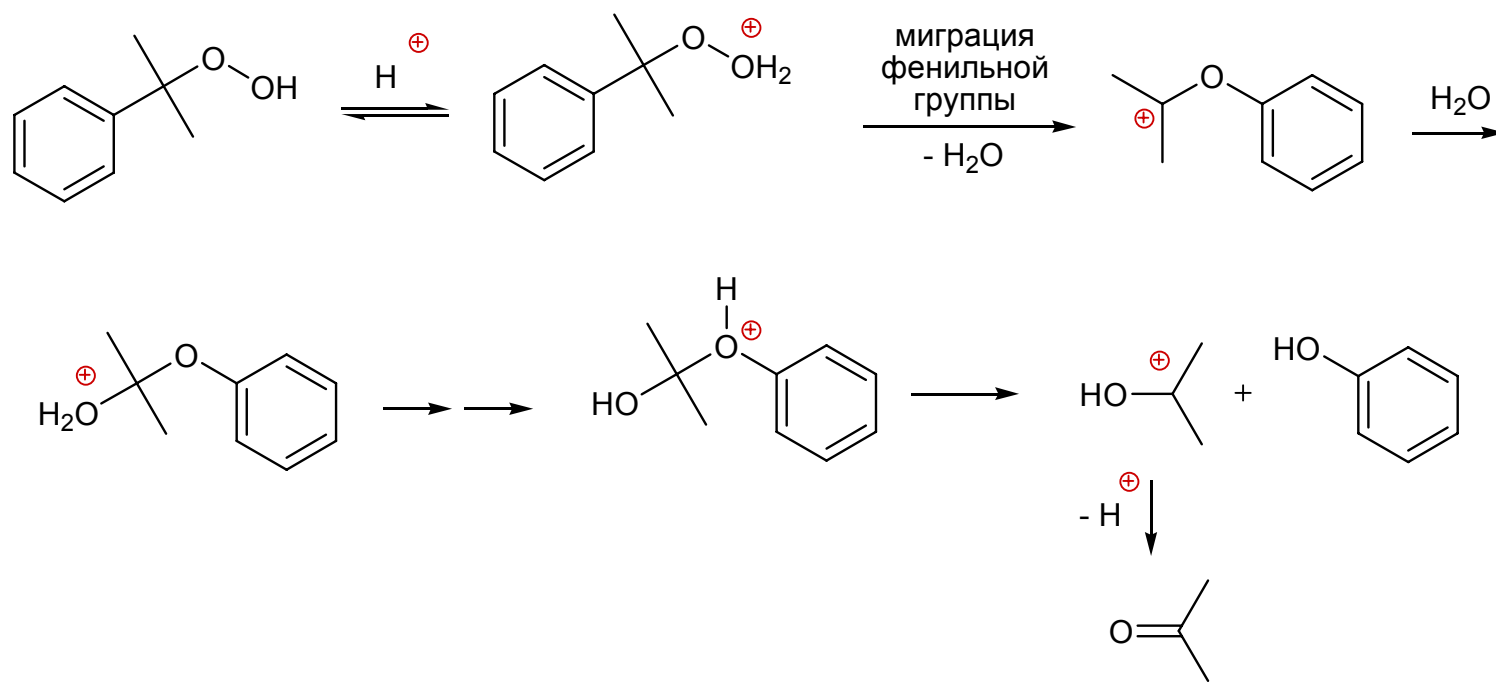
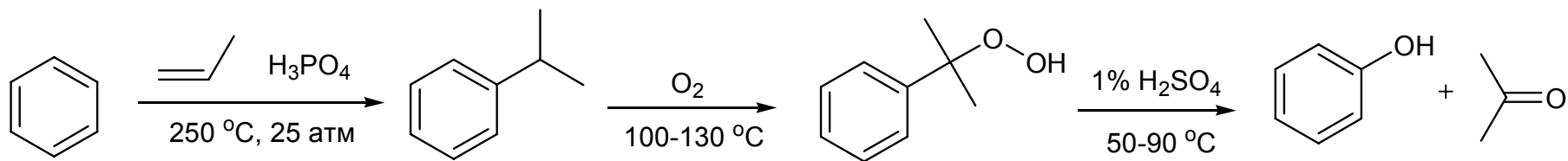
Использование катализатора - Cu (II) – мягкие условия, **единственный** продукт:



Наличие сильных электроноакцепторных групп – **механизм S_N(Ar)**, мягкие условия

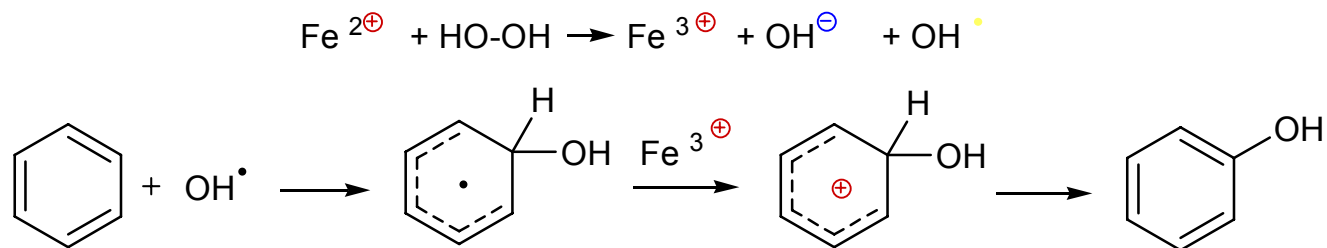


3. "КУМОЛЬНЫЙ" способ получения фенола

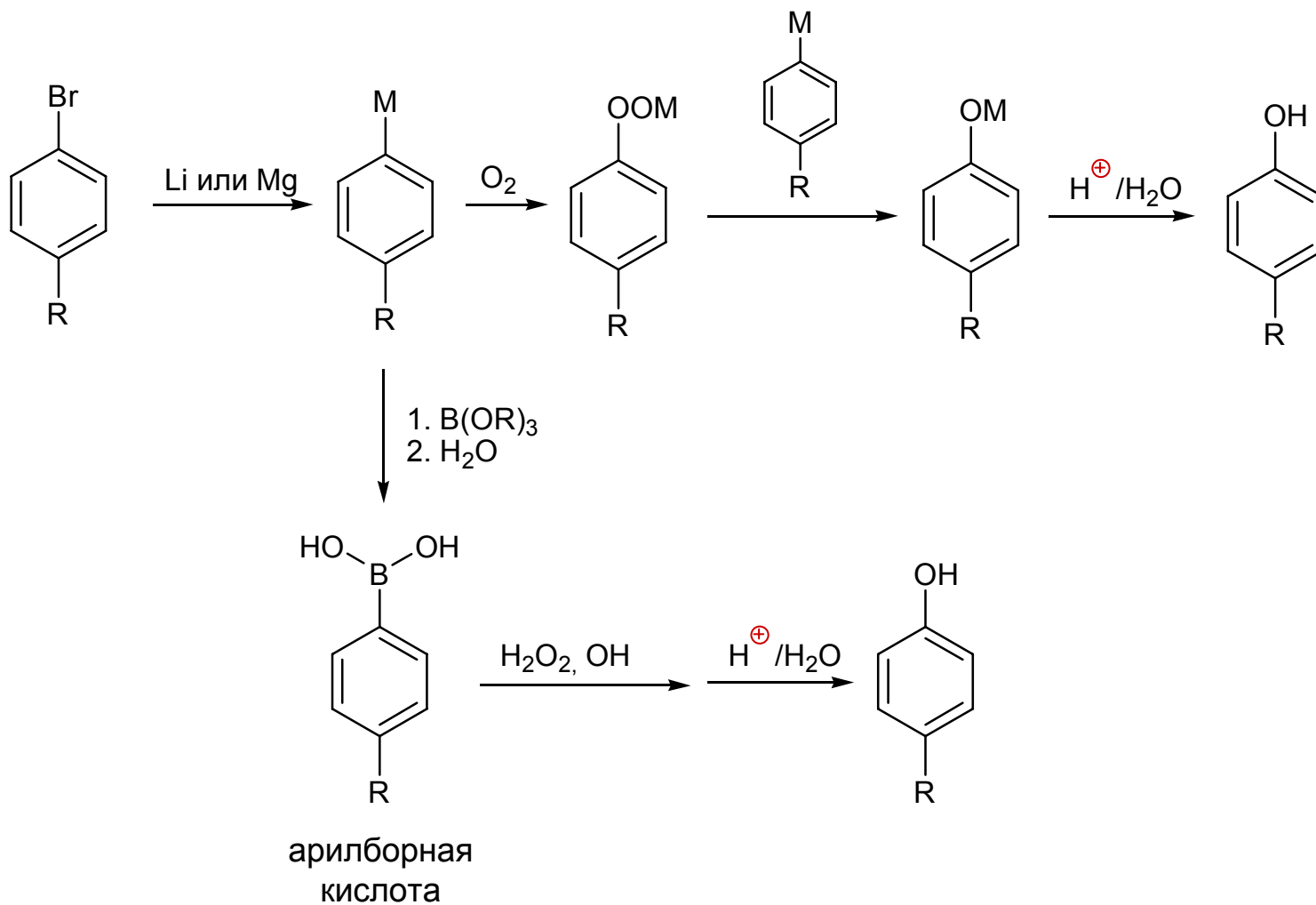


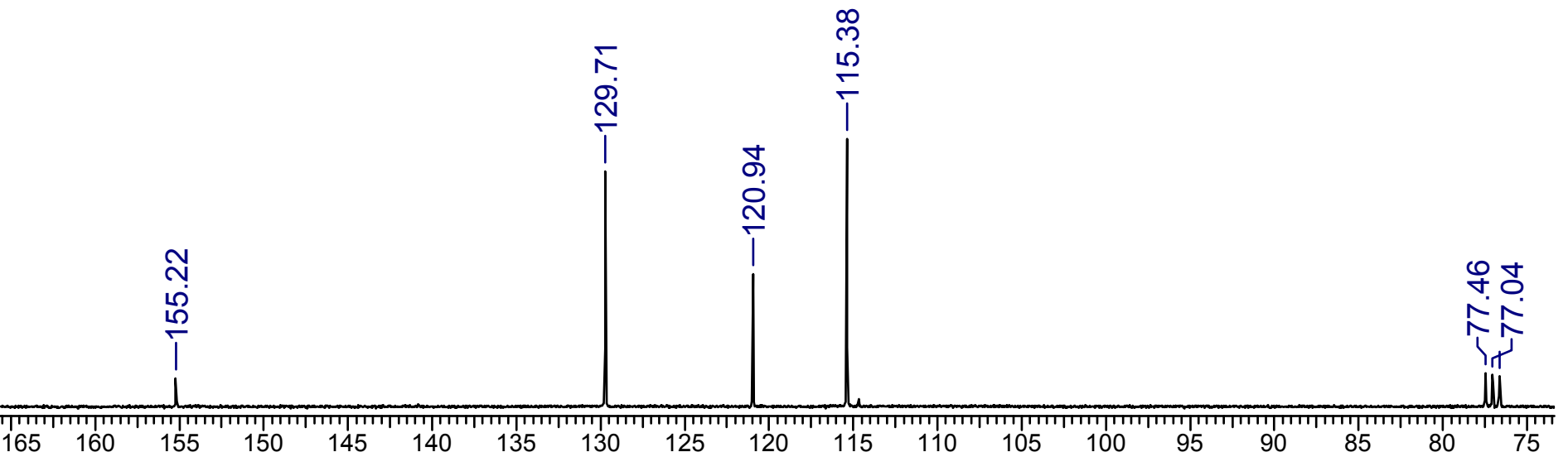
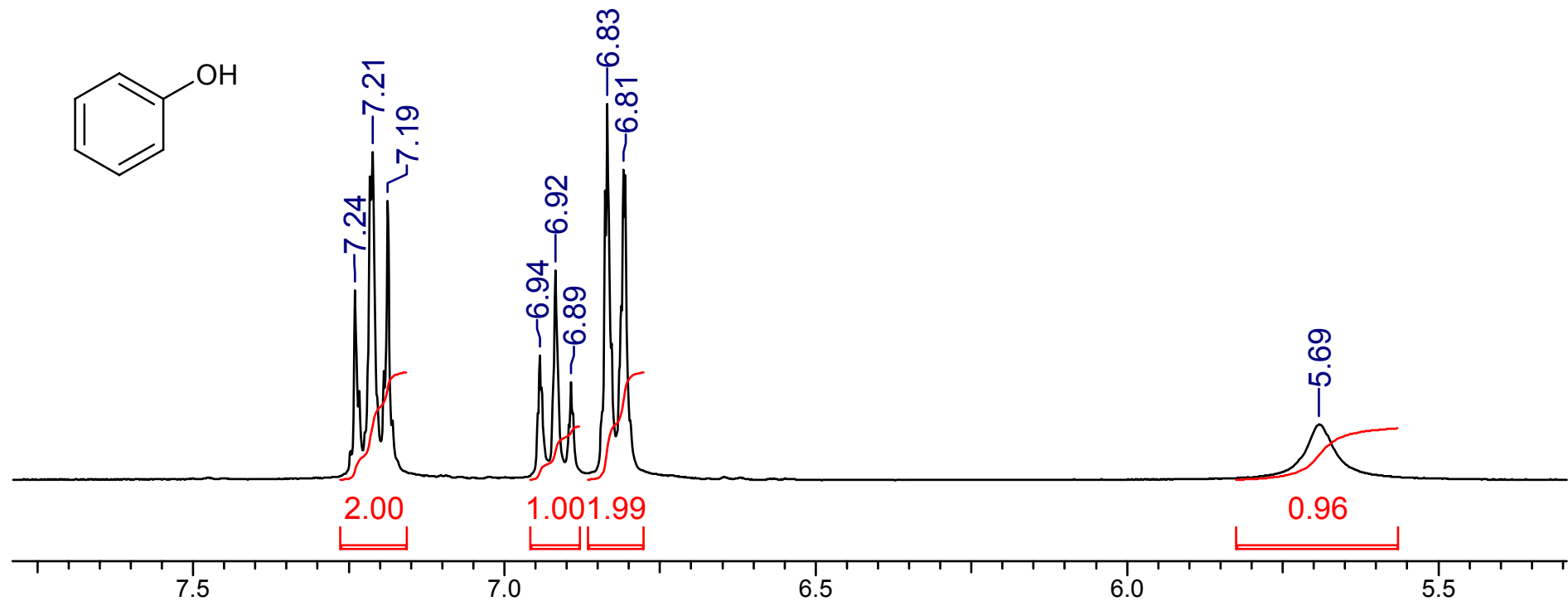
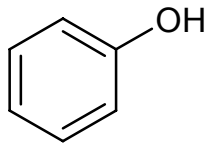
4. Прямое окисление бензола

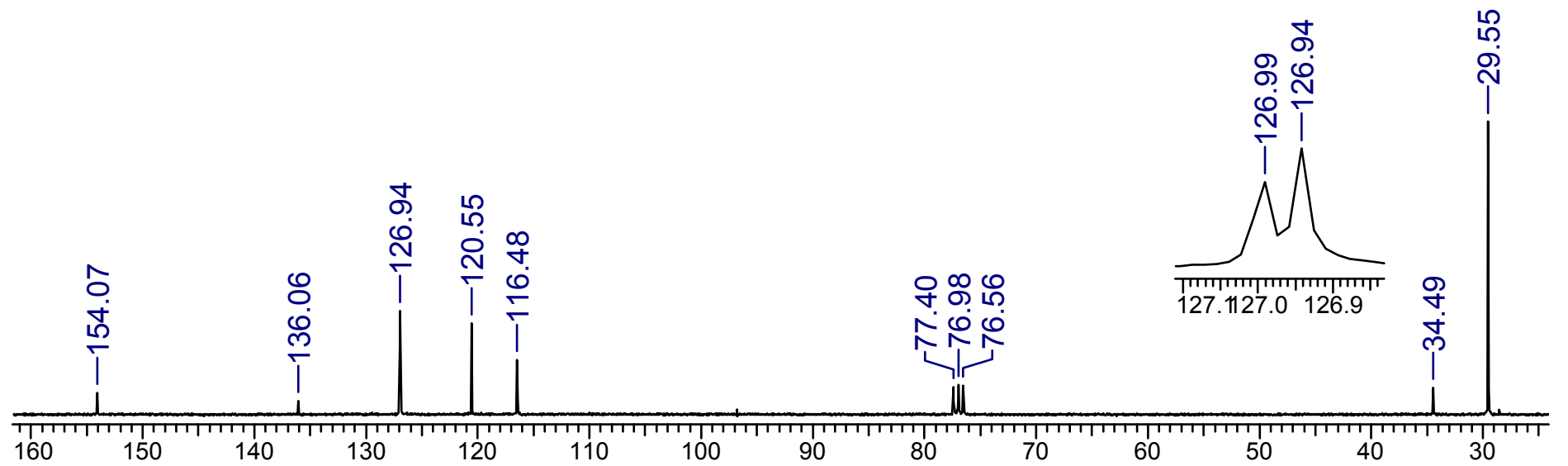
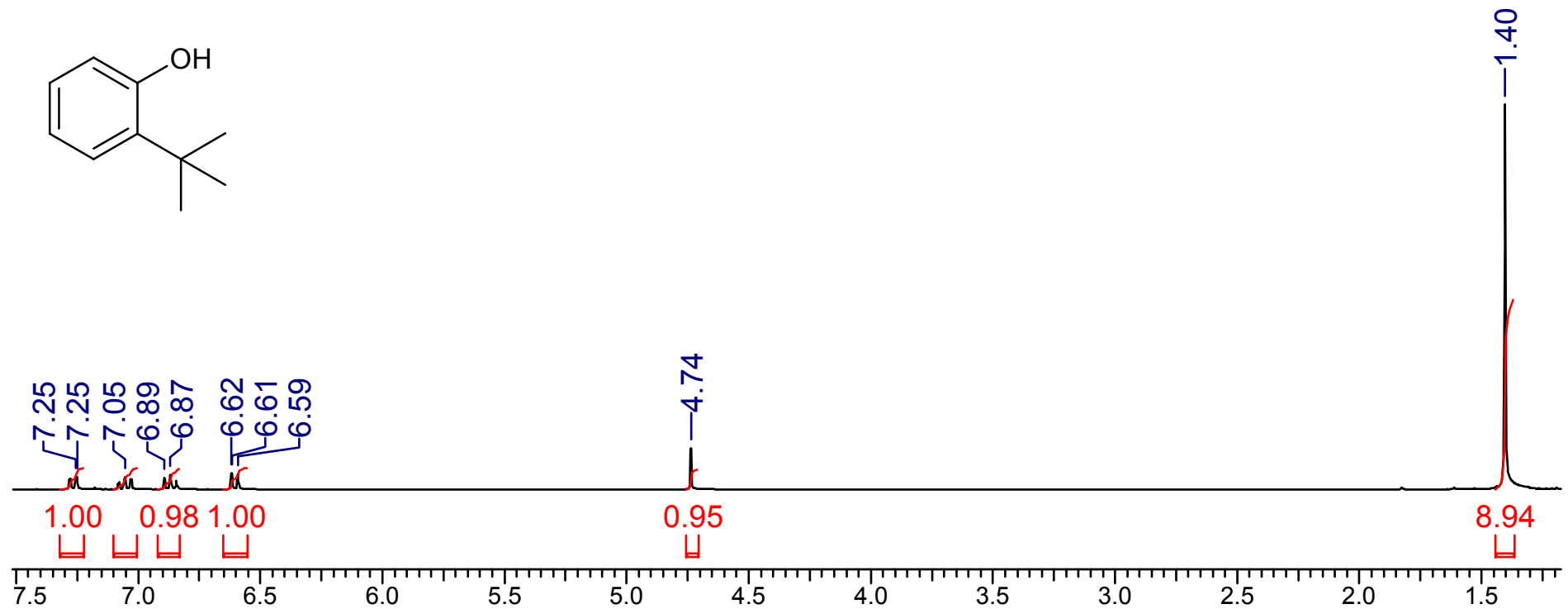
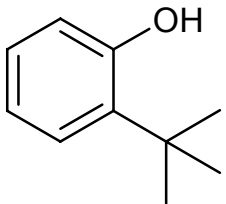
реактивом **Фентона** – H_2O_2 , содержащей соли железа (II) и железа (III):

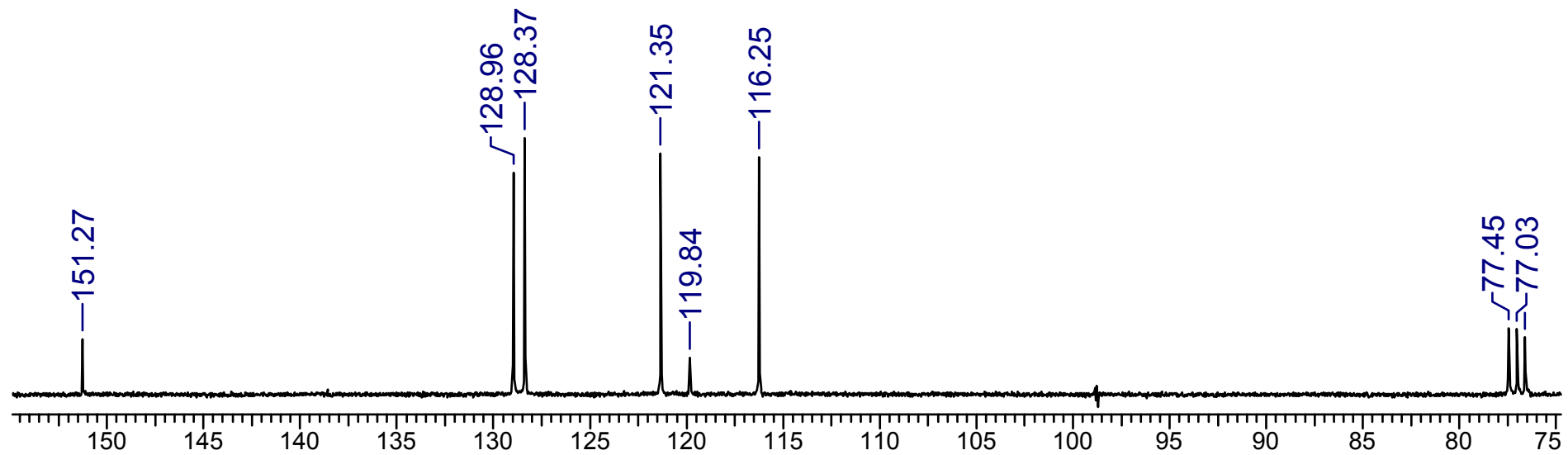
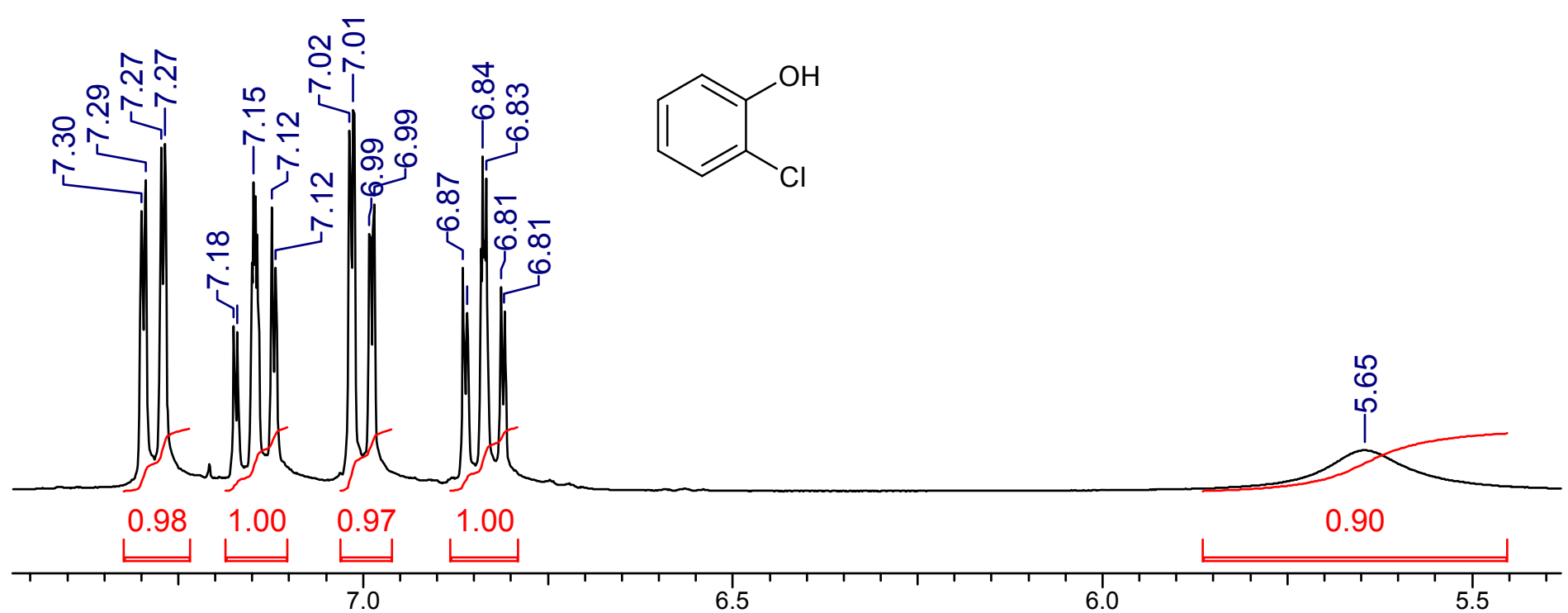
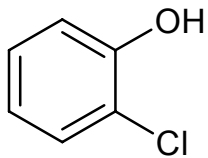


5. Окисление металло- и элементоорганических соединений









Химические свойства фенолов

1. Кислотные свойства

равновесие диссоциации
кислоты

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Z^-]}{[HZ]}$$

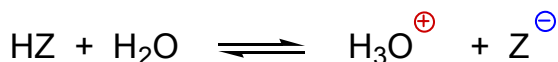
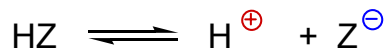
константа
диссоциации

$$pK_a = -\lg K_a$$

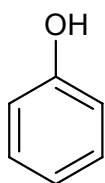
H₂O – 14

спирты – 15-18

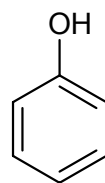
фенол – 10



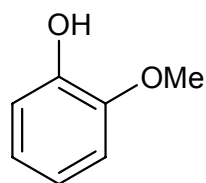
электроноакцепторные заместители **увеличивают** кислотность фенолов
электронодонорные - незначительно **понижают**



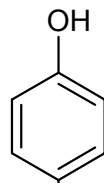
10.00



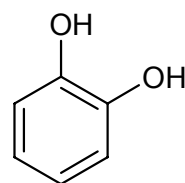
10.26



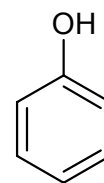
9.98



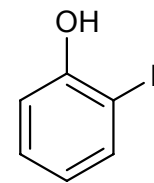
10.21



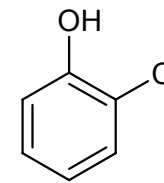
9.34



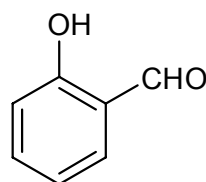
9.85



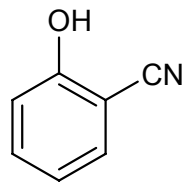
8.73



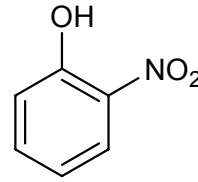
8.56



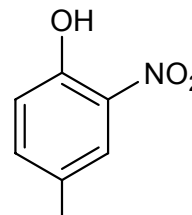
8.37



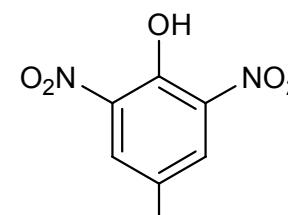
6.86



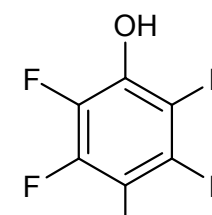
7.23



4.07

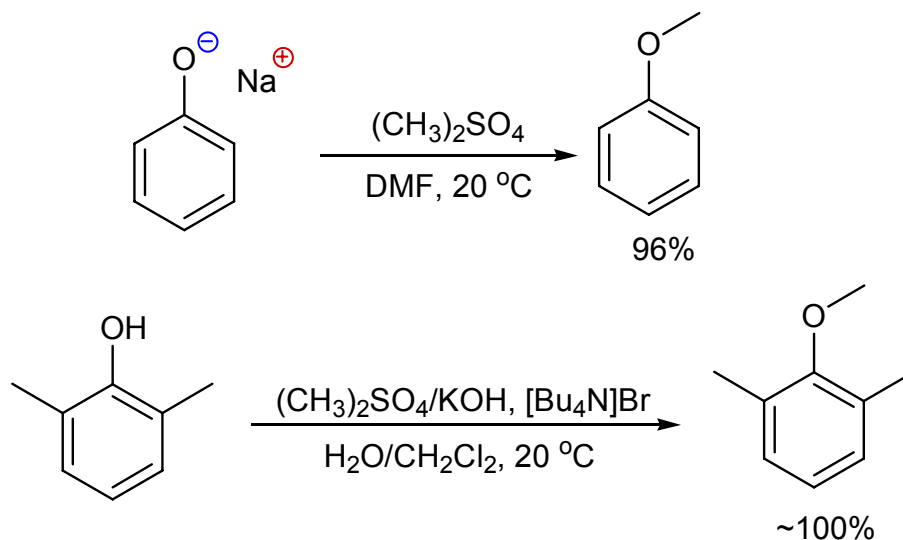
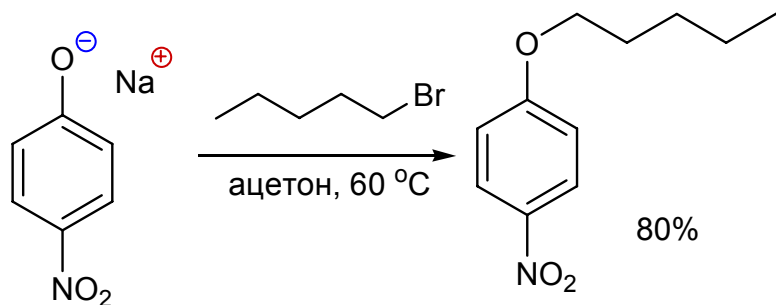


0.42

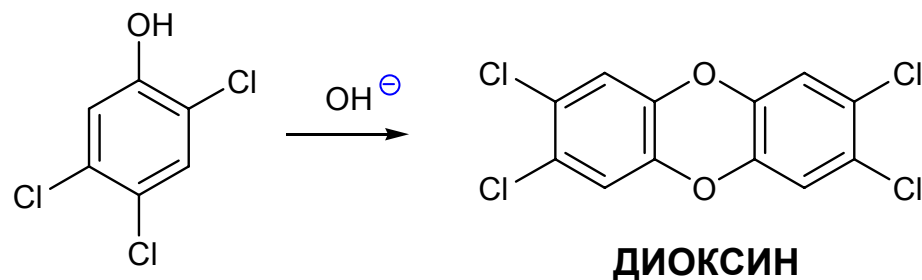
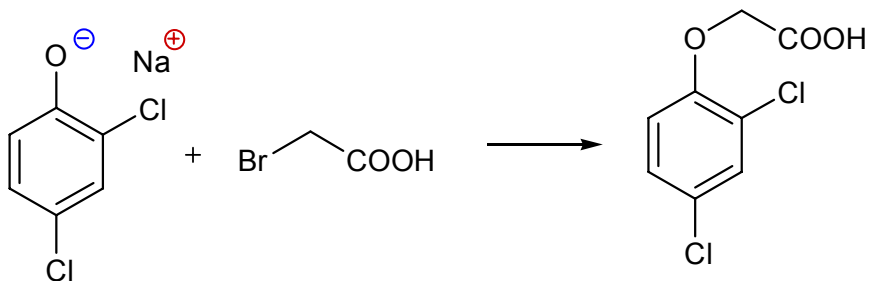


5.5

2. Алкилирование фенолят-анионов

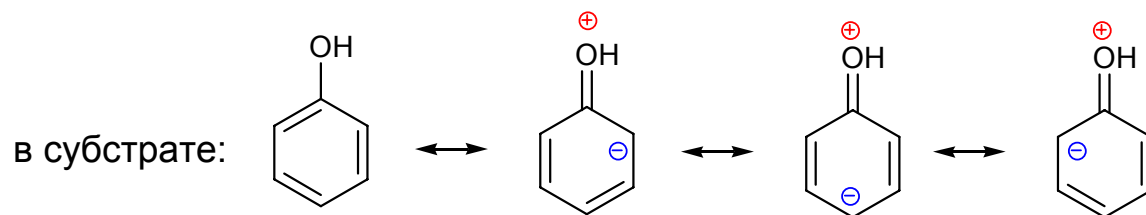


2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота
(2,4 – Д)

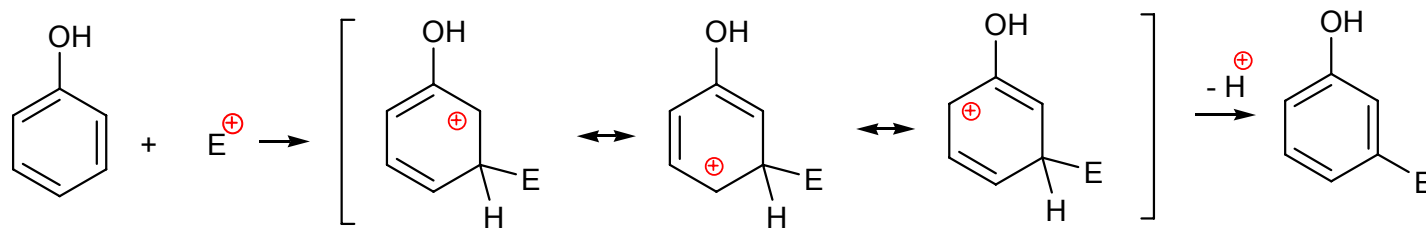
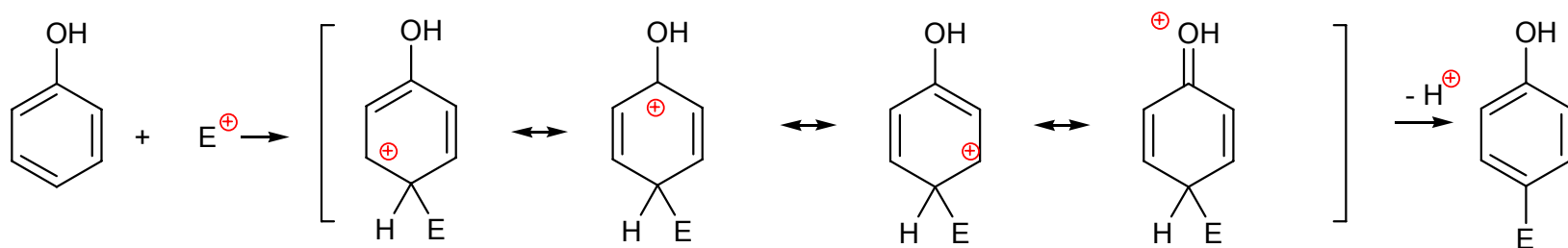
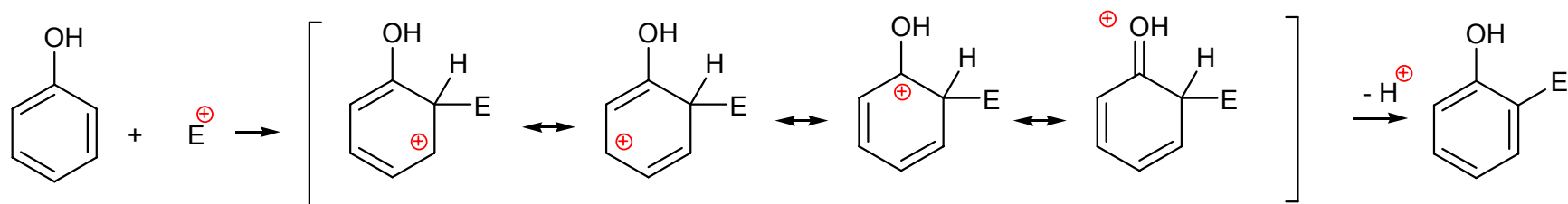


Б. Реакции электрофильного замещения

группа -OH является **сильным ориентантом 1 рода**:



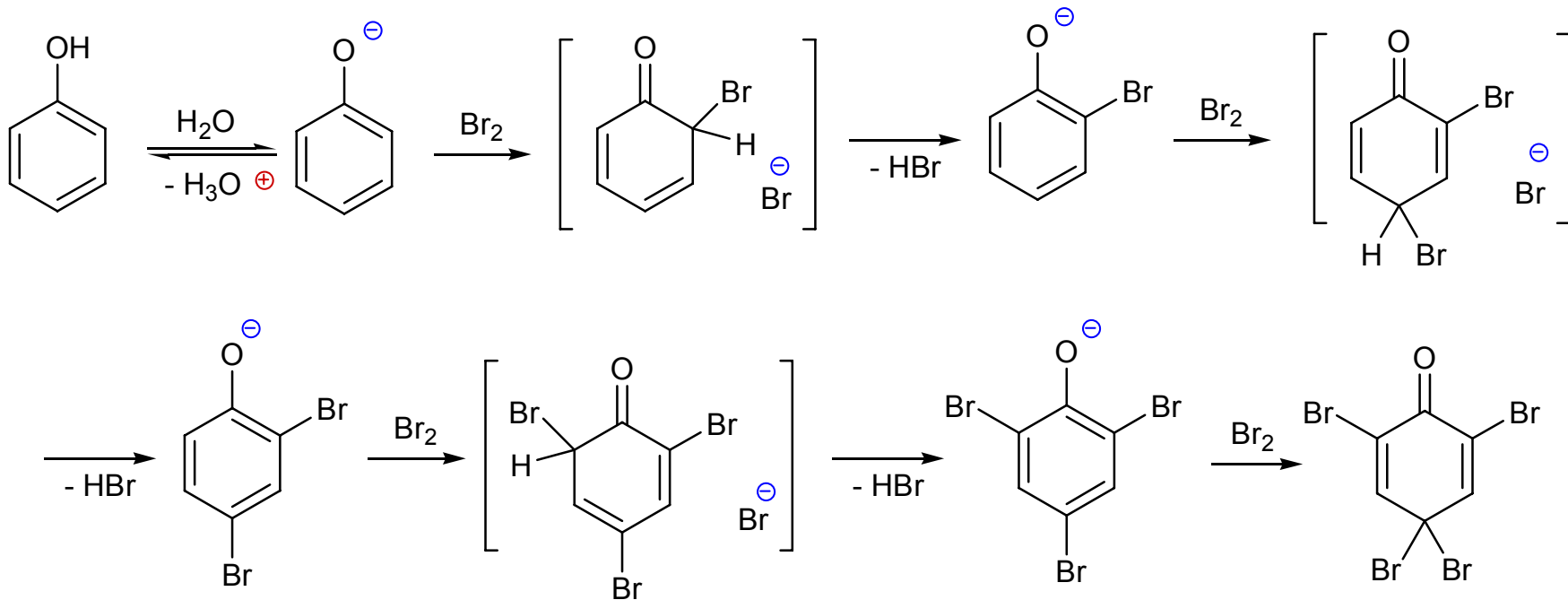
в интермедиате:



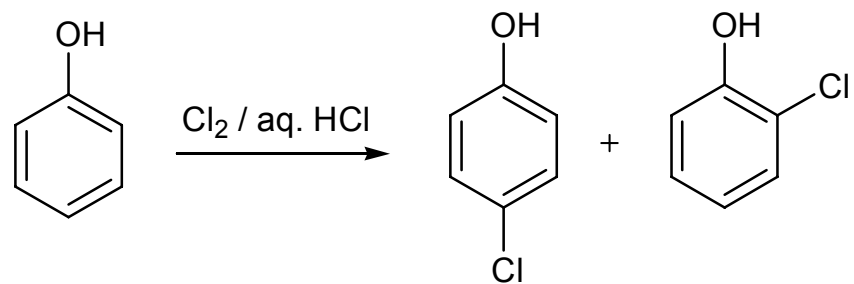
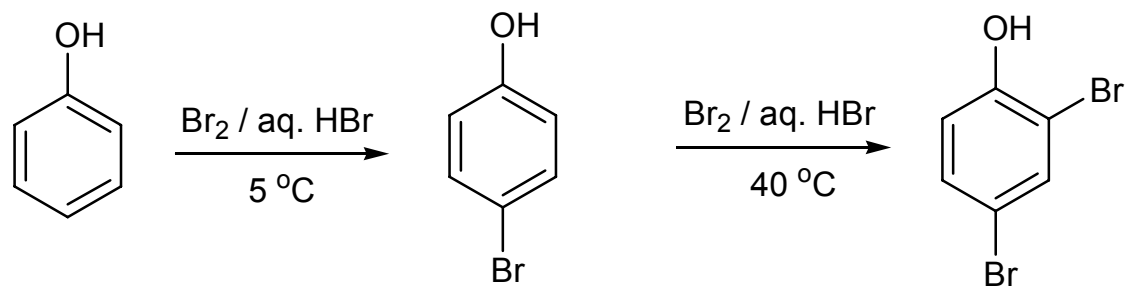
Б. Реакции электрофильного замещения

1. Галогенирование

в полярных растворителях:

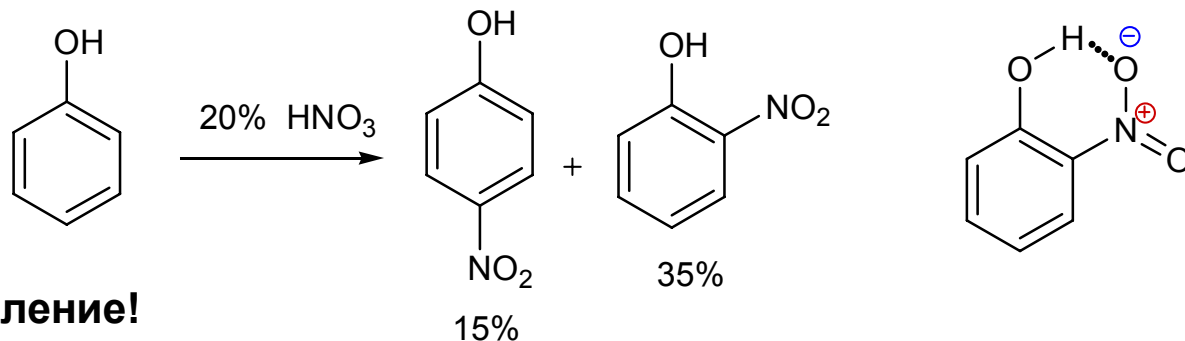


в водном HHal:

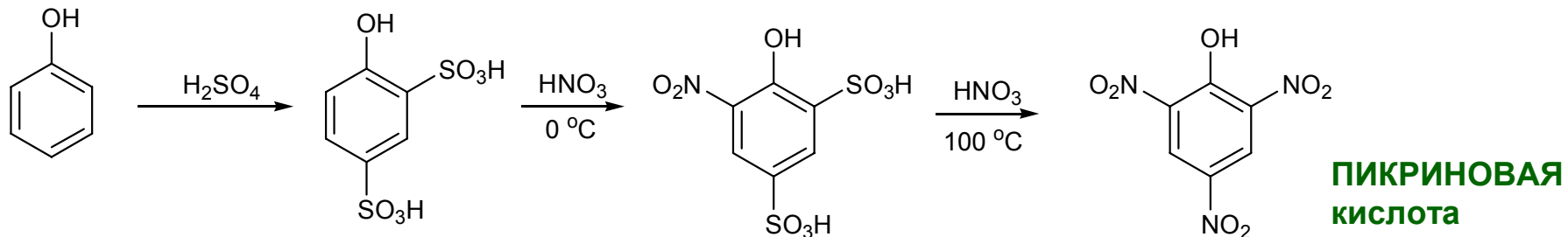


Б. Реакции электрофильного замещения

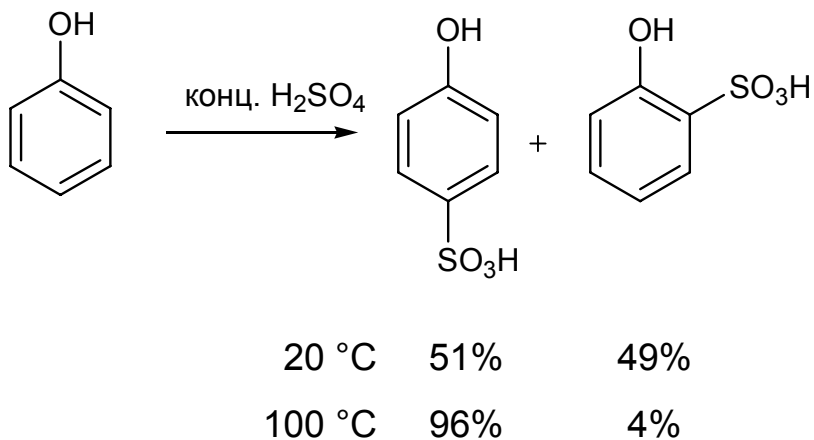
2. Нитрование



конц. HNO₃ – окисление!



3. Сульфирование



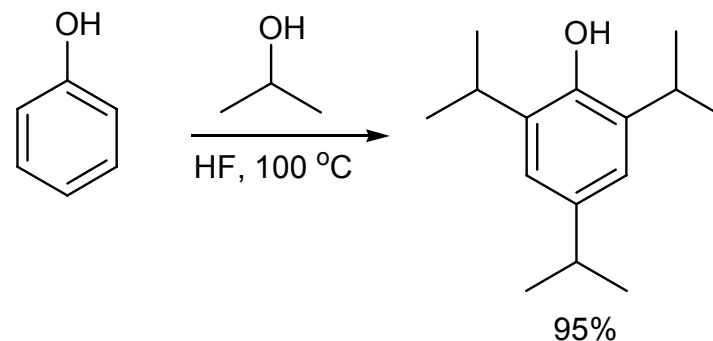
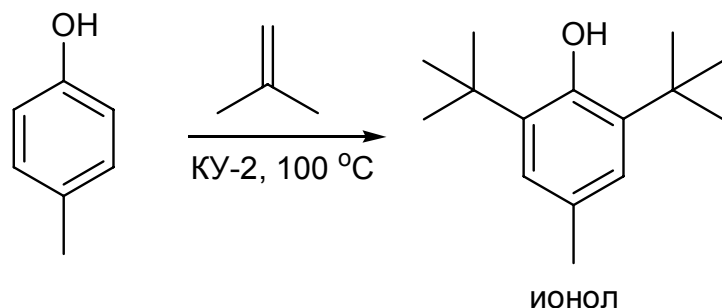
Б. Реакции электрофильного замещения

4. Алкилирование по ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ

использование AlCl_3 недопустимо – применяют кислотный катализ

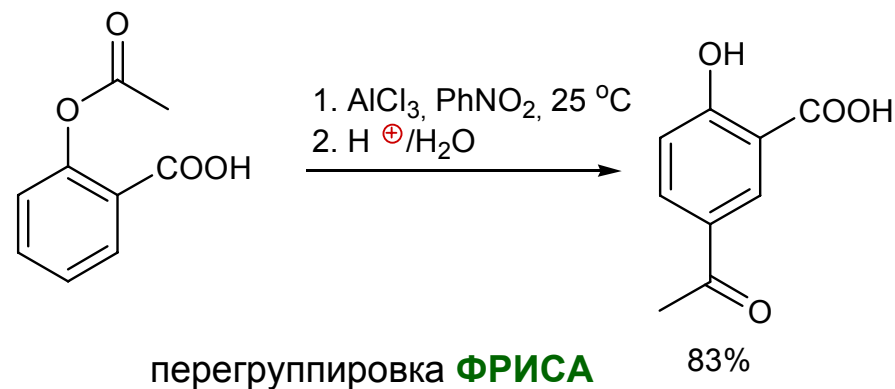
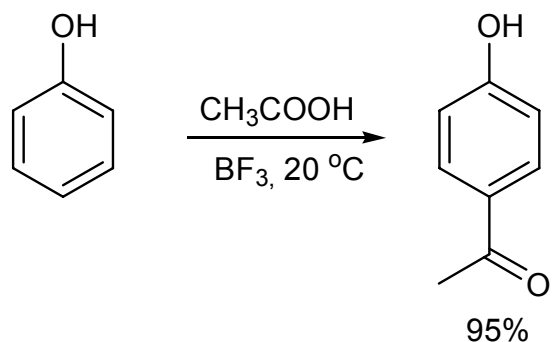
моноалкилирование: смеси орто- и пара-изомеров

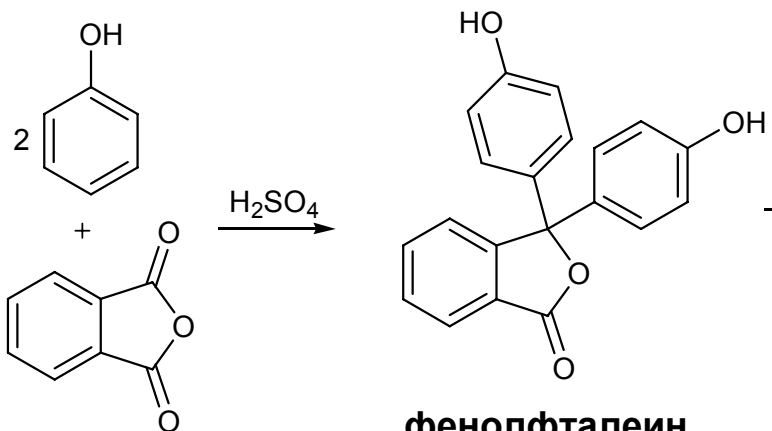
практически важно: получение триалкилфенолов:



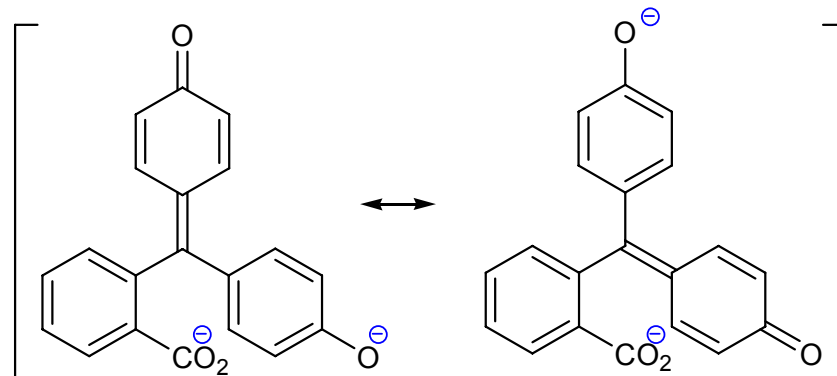
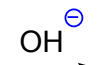
5. Ацилирование по ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ

использование AlCl_3 – ацилирование по атому O.

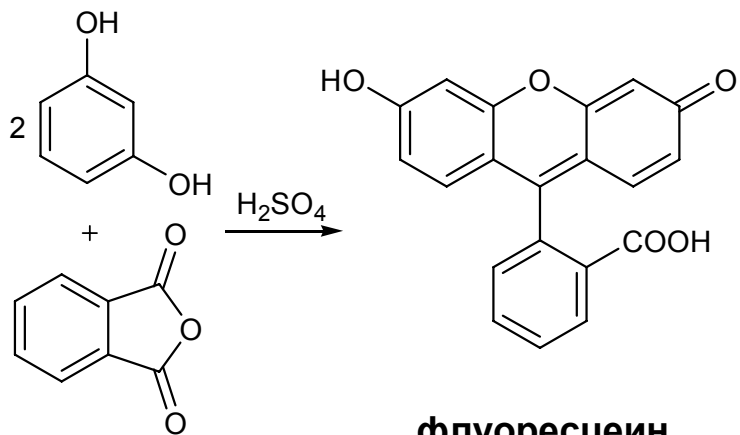




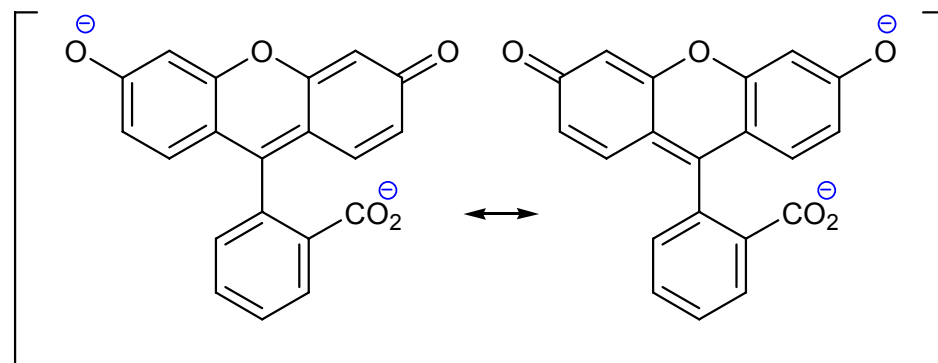
фенолфталеин
бесцветный



малиновый



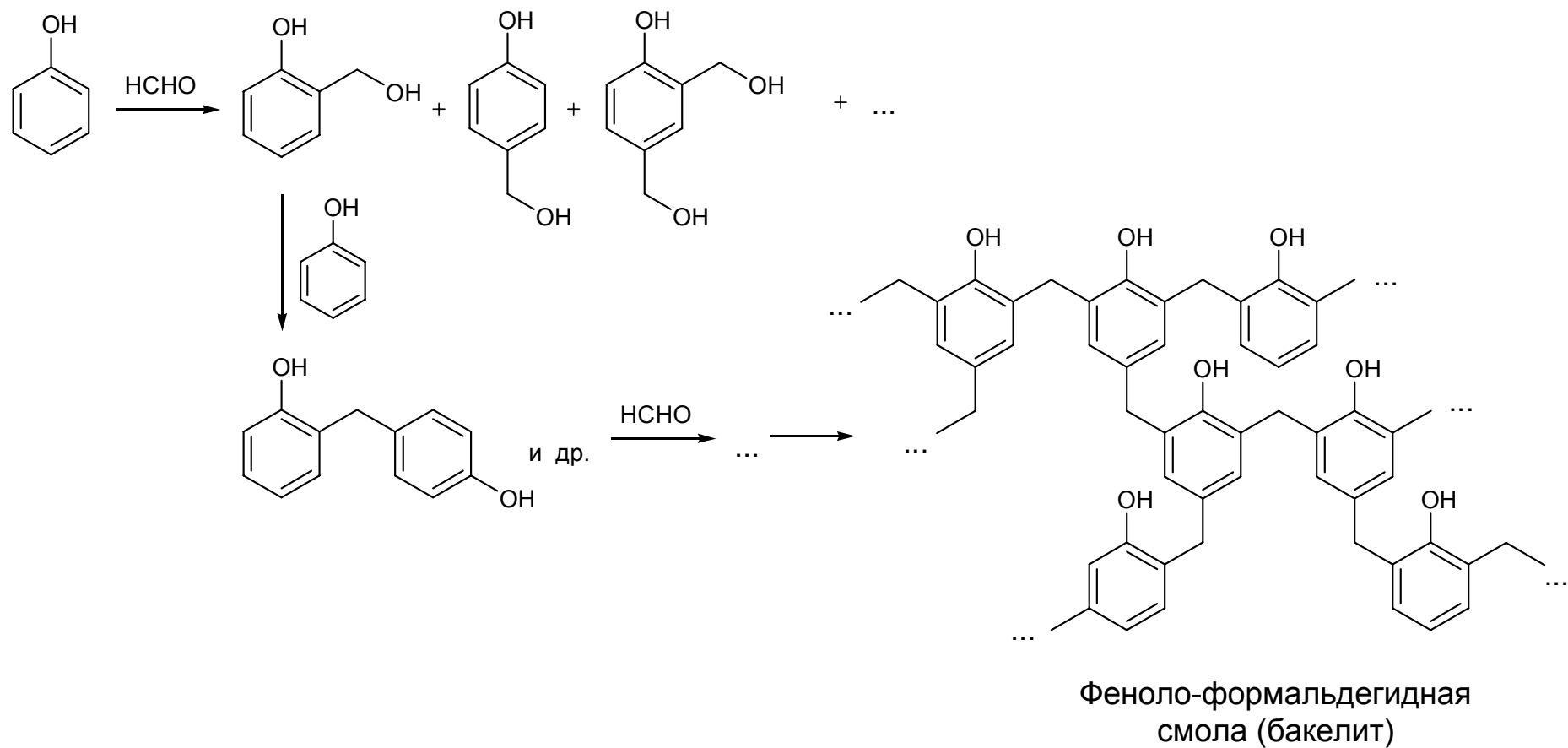
флуоресцеин



зеленая флуоресценция

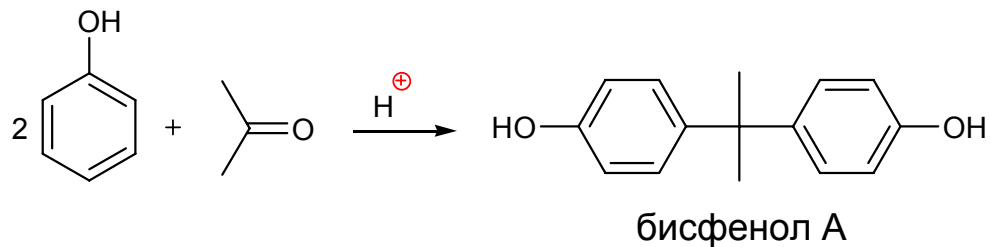
Б. Реакции электрофильного замещения

6. Реакции с формальдегидом и карбонильными соединениями

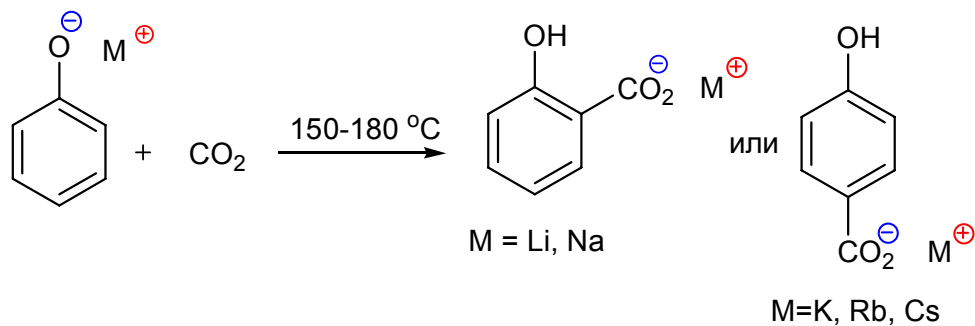


Б. Реакции электрофильного замещения

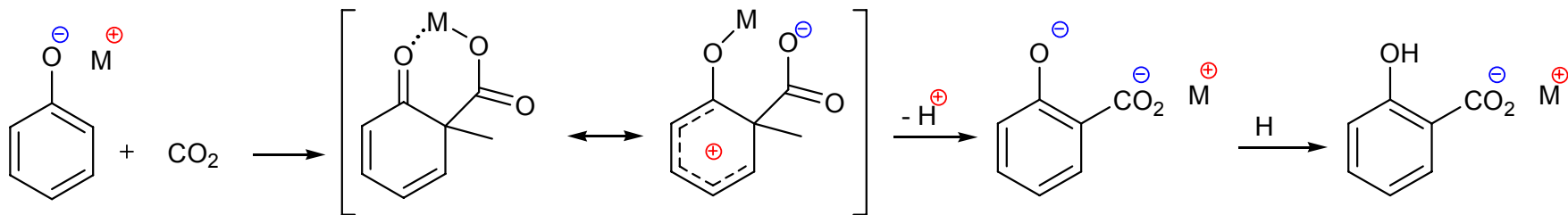
6. Реакции с формальдегидом и карбонильными соединениями



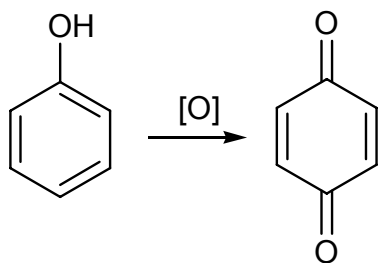
7. Карбоксилирование по КОЛЬБЕ



вероятное объяснение *орто*-замещения для Li и Na – координация металла по кислороду при образовании σ -комплекса

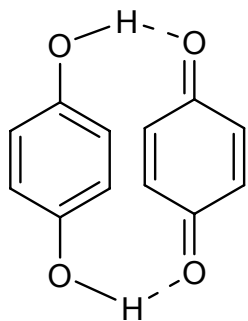
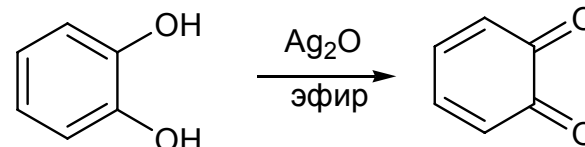
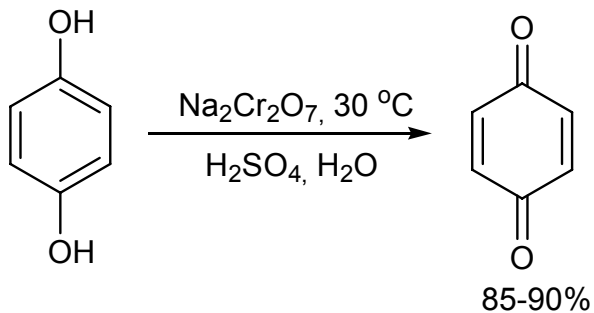


1. Окисление до хинонов



окислители - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или MnO_2

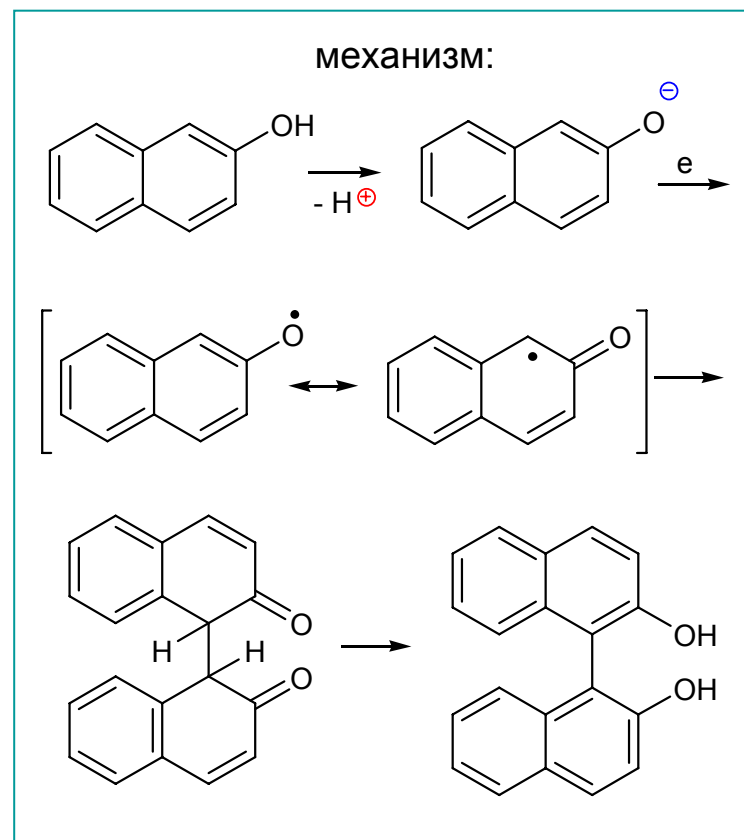
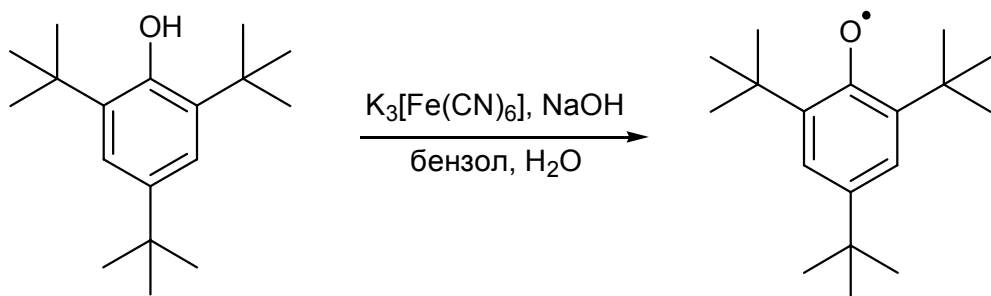
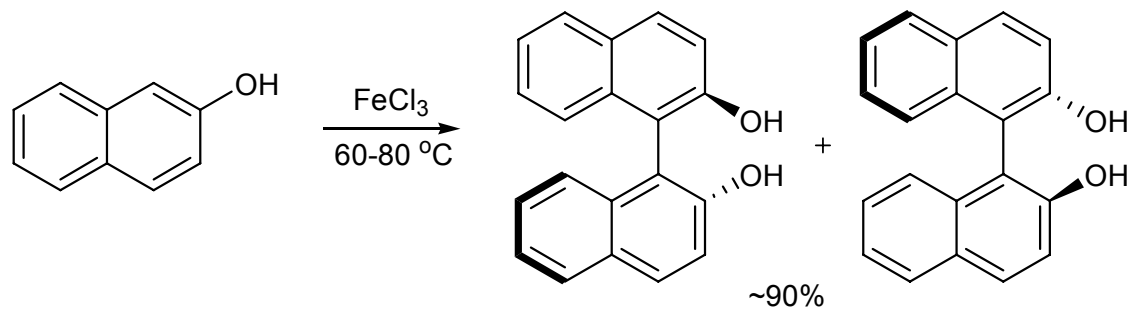
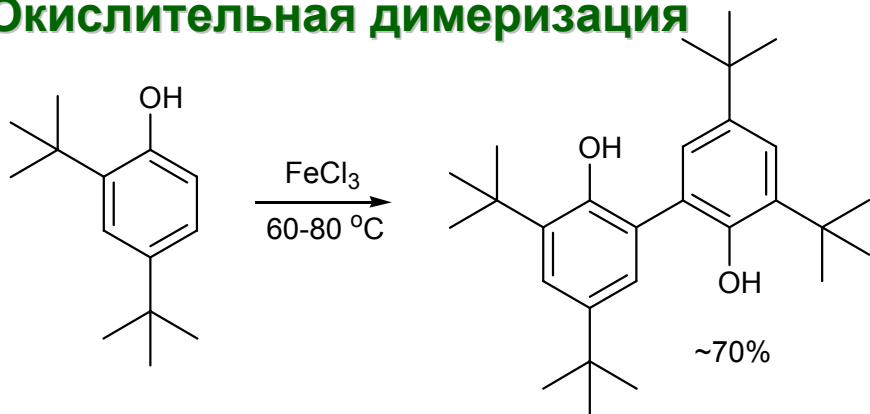
низкие выходы



хингидрон

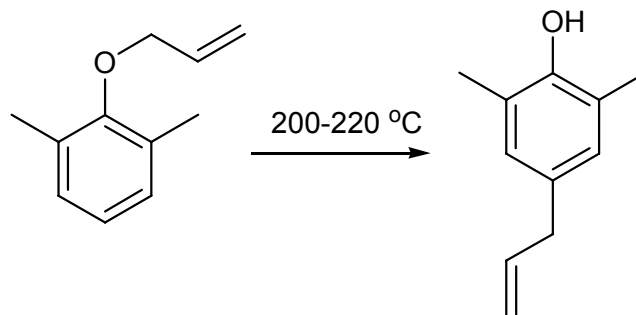
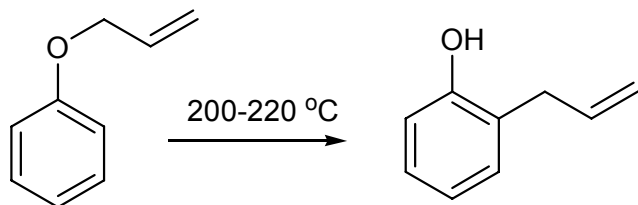
В. Окисление

2. Окислительная димеризация

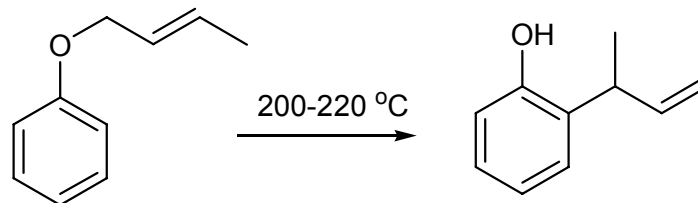


стабильный
радикал
(синий)

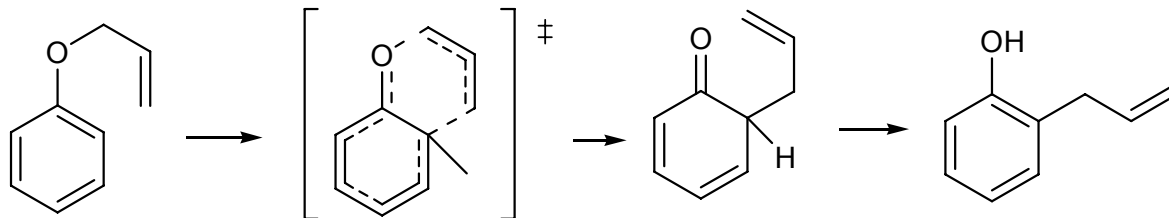
Перегруппировка КЛАЙЗЕНА



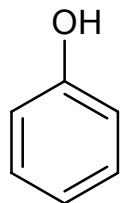
наблюдается
ИНВЕРСИЯ
аллильного
фрагмента:



механизм:



Отдельные представители

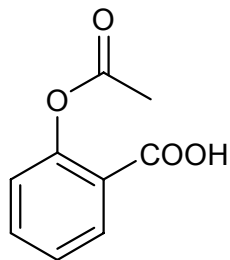


Фенол (карболовая кислота) - бесцветные, розовеющие на воздухе кристаллы с характерным запахом; т. пл. 40,8 °С, т. кип. 181,8 °С.

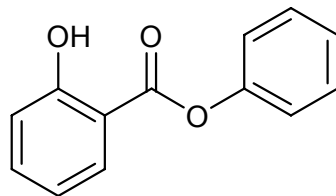
Получение:

- 1) Окисление кумола в гидропероксид с кислотно-катализируемым разложением последнего (метод **Сергеева-Удриса**).
- 2) Окисление толуола O_2 воздуха в бензойную кислоту (150-170 °С, 15 атм, кат.- Со) с последующим окислительным декарбоксилированием.
- 3) Окислительное, гидрохлорирование бензола (270 °С, кат.- оксиды Fe и Cu) с последующим гидролизом хлорбензола водяным паром при 450-550 °С, кат.- SiO_2 (хлорбензолный метод **Хугера - Рашига**, выход 90-95%).
- 4) Сульфирование бензола H_2SO_4 (120-150 °С, 2,5 атм) с последующим щелочным плавлением бензолсульфокислоты с NaOH при 320 °С (сульфурационный метод, выход 92%).
- 5) Окисление циклогексана O_2 воздуха (130-160 °С, 30-40 атм, кат.-соли Со) в смесь циклогексанола и циклогексанона с последующим дегидрированием при 250-420 °С, кат.- Со, Pt или Ni (циклогексановый метод, выход 95%).

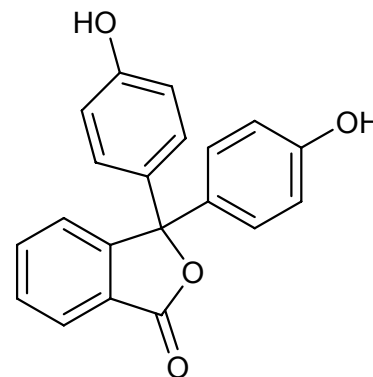
Эффективное (но устаревшее) антисептическое средство. Широко применяется в химической (получение ϵ -капролактама, адипиновой кислоты, анилина, бисфенола А, алкилфенолов, пестицидов, пластификаторов, производство фенольных смол) и фармацевтической (аспирин, салол, фенолфталеин) промышленности.



аспирин

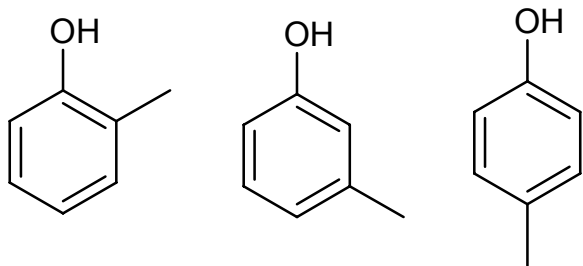


салол



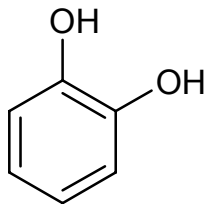
фенолфталеин

Отдельные представители

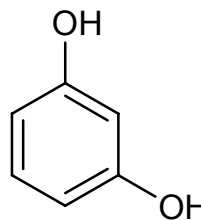


Крезолы - изомерные метилфенолы.

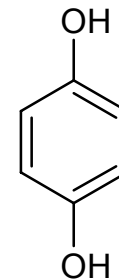
Двухатомные фенолы



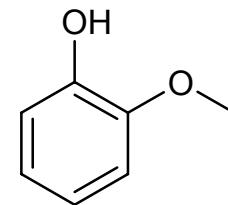
пирокатехин



резорцин



гидрохинон



гваякол

Креозот - бесцветная, труднорастворимая в воде маслянистая жидкость, получается из древесного и каменноугольного дегтя и представляет смесь фенолов, главным образом, гваякола и крезолов. Применяется для консервирования дерева (пропитывание шпал), для антисептического мыла и др.

Таннины - группа фенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое число –ОН групп (молекулярная масса – от 500 до 3000).

примеры
структурных
фрагментов
таннинов:

