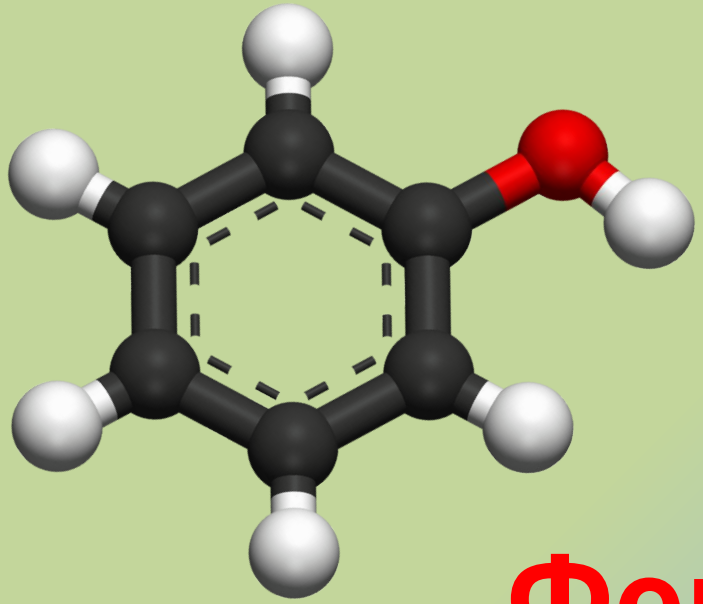
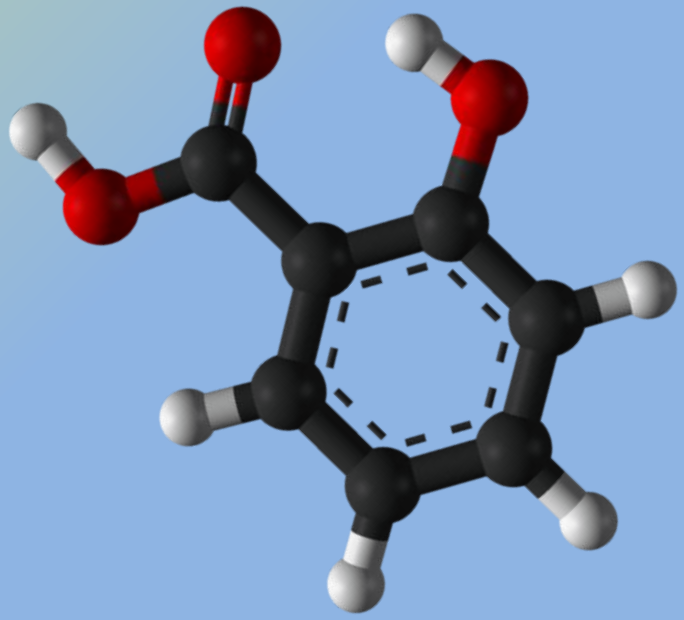
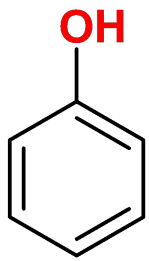


Фенолы



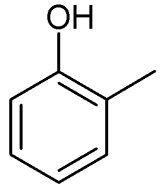
Фено́лы — органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца



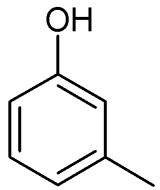
фенол

гидроксибензол, устар. *карболовая кислот* (5 % Раствор в воде — антисептик)

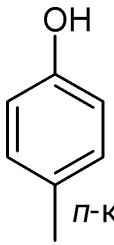
Одноатомные фенолы (аренолы)



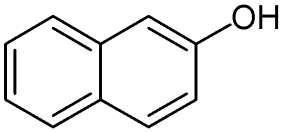
о-крезол



м-крезол

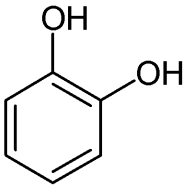


п-крезол

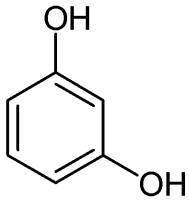


нафтол-2

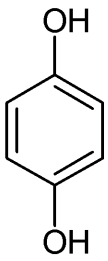
Двухатомные фенолы (арендиолы)



пирокатехин

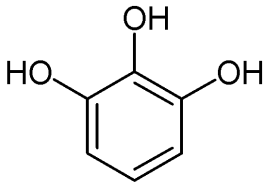


резорцин

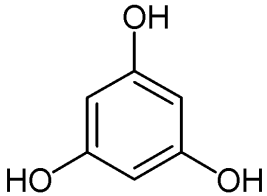


гидрохинон

Трёхатомные фенолы (арентриолы)



пирогаллол
(1,2,3-триоксибензол)



флороглюцин
(1,3,5-триоксибензол)

Физические свойства

Фенол	**Т. пл. ^{0}С**	**Т. кип. ^{0}С**	**Растворимость при 25^{0}С, г/100г H_2O**
Фенол	41	182	9.3
м-Крезол	11	201	2.6
о-Хлорфенол	9	173	2.8
п-Аминофенол	186		1.0 (при 0^{0}С)
Пирокатехин	104	246	45
Пирогаллол	132.8	309	

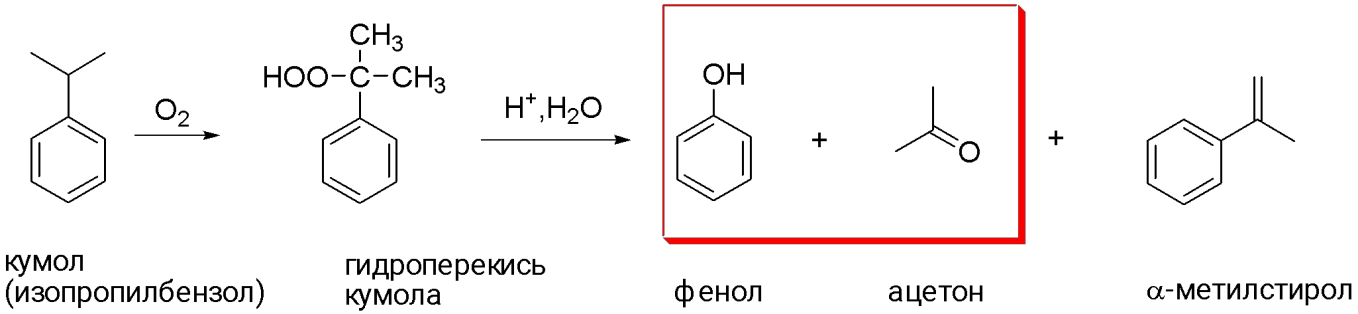
Фенол — токсичное вещество, вызывает ожоги кожи; вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу (ПДК 5мг/м^3, в водоёмах 0,001 мг/л).

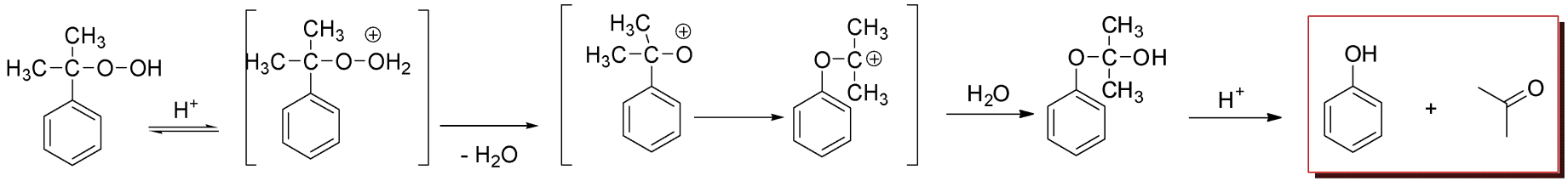
Получение фенолов

Мировое производство фенола - более 8,3 млн тонн/год (2006г.)

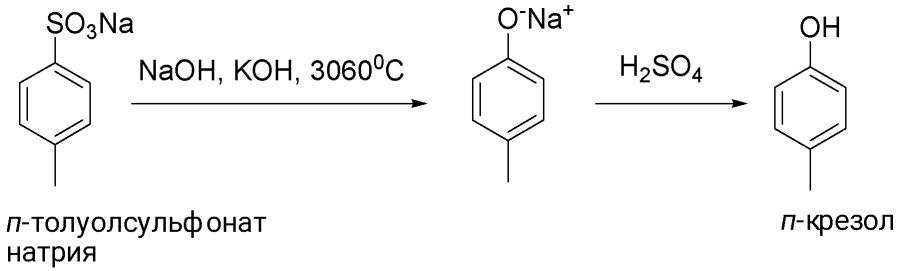
Около 2% фенола и крезолы получают из каменноугольной смолы

Кумольный метод (более 95 % всего производимого в мире фенола)

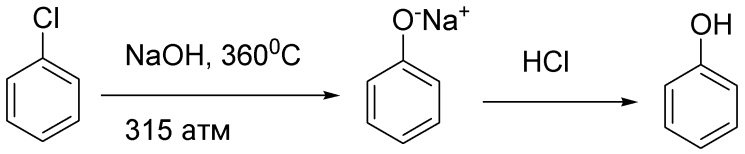




Сплавление сульфонатов со щелочью

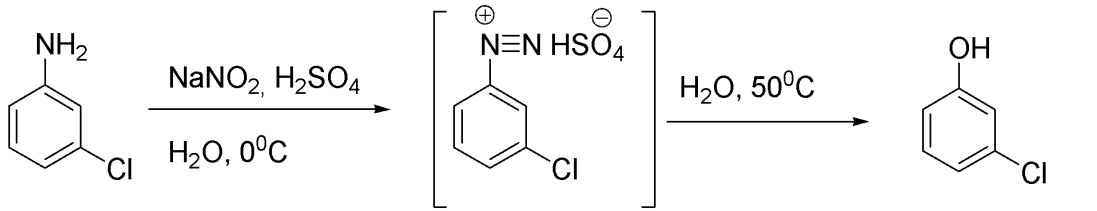


«Dow»-процесс



Получение фенолов

Гидролиз солей диазония

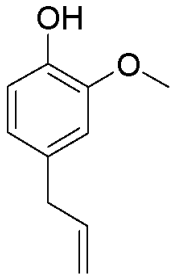


м-хлоранилин

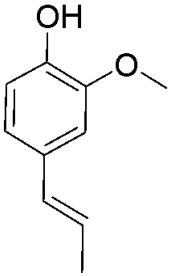
кислый сульфат *м*-хлорфенилдиазония

м-хлорфенол

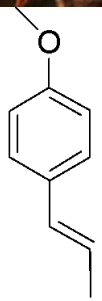
Из растительного сырья



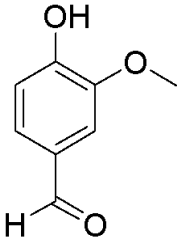
эвгенол (гвоздичное масло)



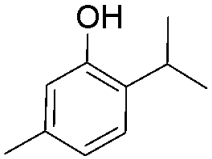
изоэвгенол (масло мускатного ореха)



анетол (масло аниса)



ванилин (масло бобов ванили)

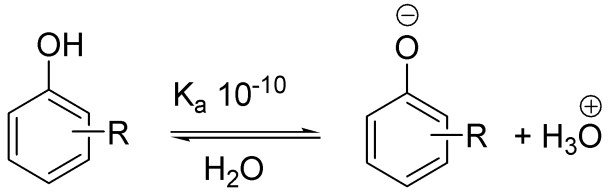


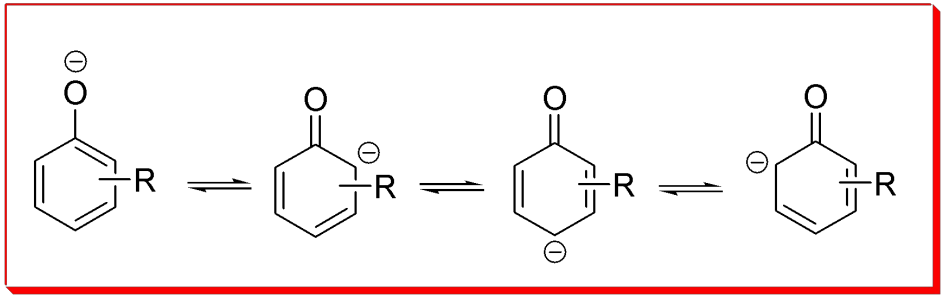
тимол (масло чабреца и мяты)

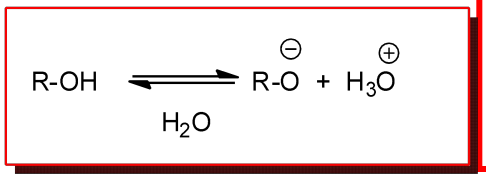
Реакции фенолов

1. Реакции по гидроксильной группе

Кислотные свойства

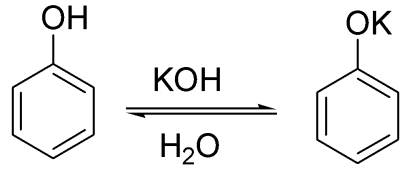






R-OH < Ar-OH < R-COOH

K_a карбоновых кислот ~ 10^{-5}

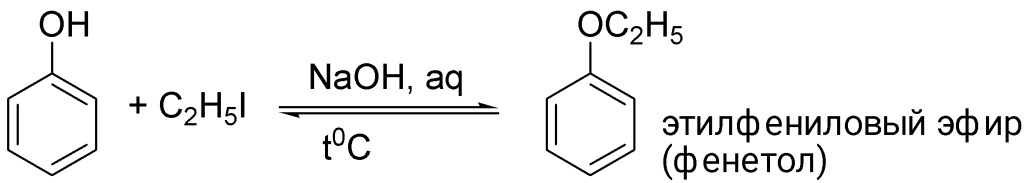


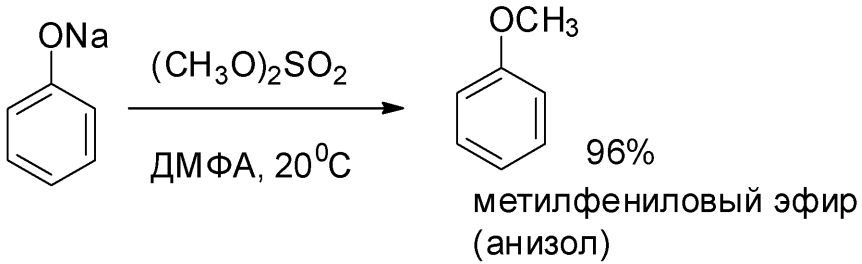
плохо растворим в воде

хорошо растворим в воде

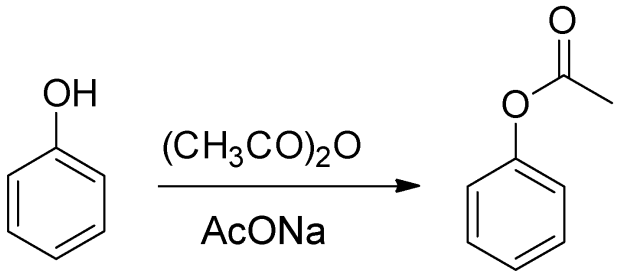
В отличие от карбоновых кислот не растворимы в водном растворе Na_2CO_3

Образование простых эфиров. Синтез Вильямсона



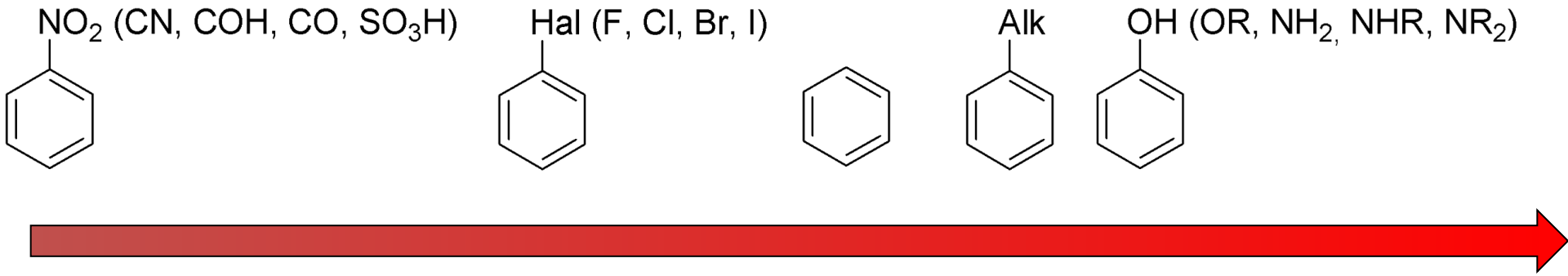


Образование сложных эфиров



Реакции фенолов

2. Реакции с участием бензольного кольца



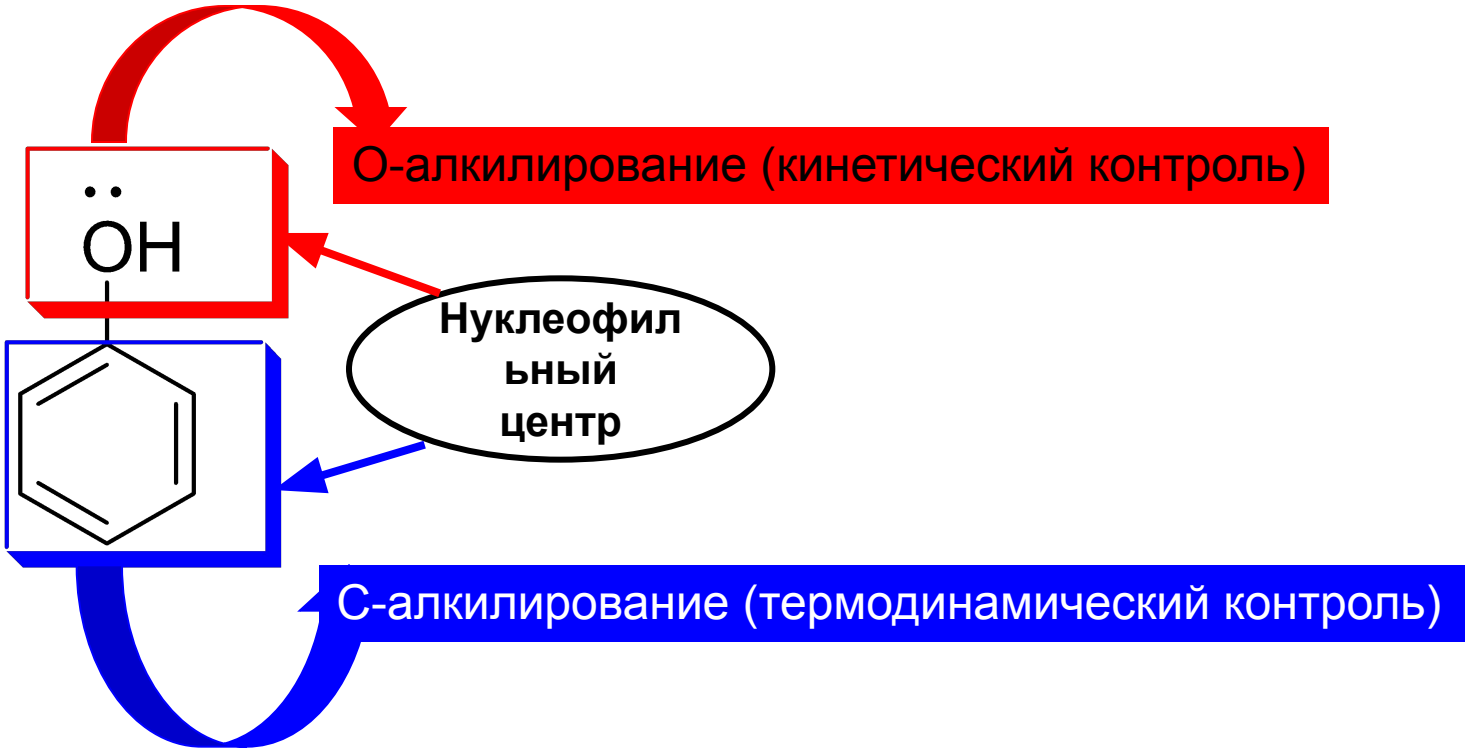
Увеличение реакционной способности замещенных аренов в реакциях S_E

Реакции электрофильного замещения:

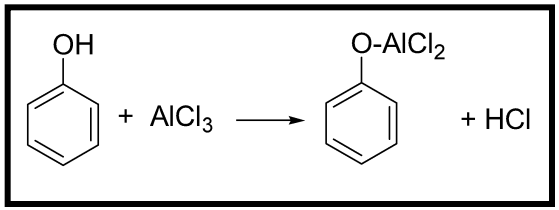
- сульфирование
- нитрование
- Галогенирование

(*см. тему «Реакции ароматических систем*)

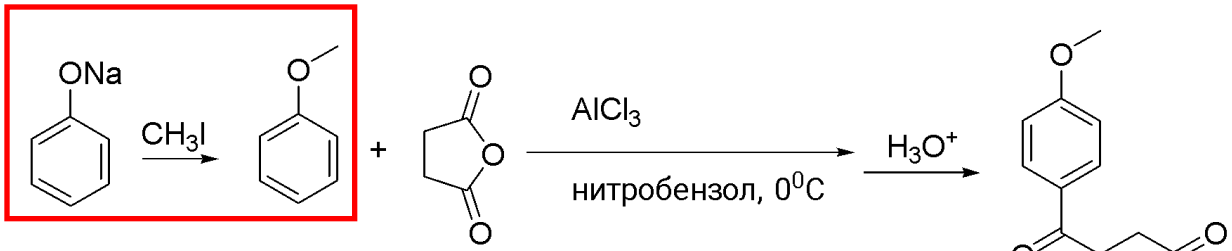
Реакции фенолов.
Алкилирование и ацилирование



Алкилирование и ацилирование



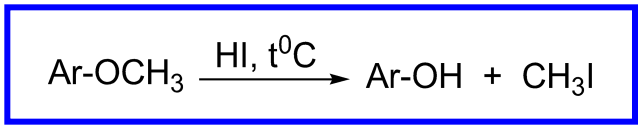
Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу (в присутсвии $AlCl_3$) затруднено



«Защита» OH-группы

янтарный ангидрид

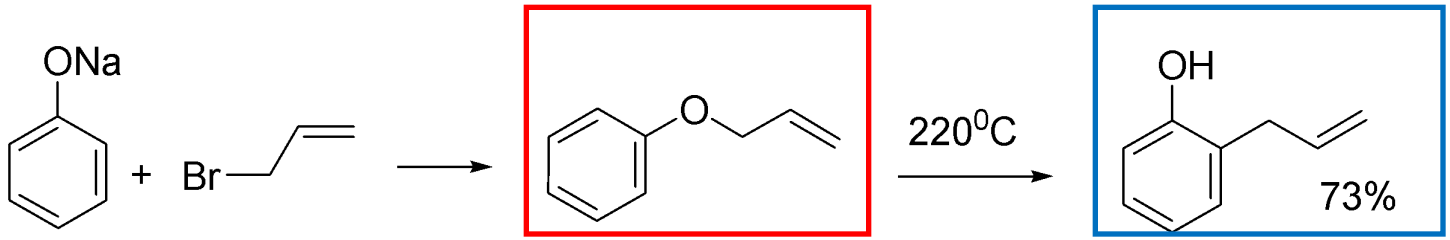
β–(п-метоксибензоил)пропионовая кислота



Снятие «защиты»

Алкилирование и ацилирование

Перегруппировка Кляйзена



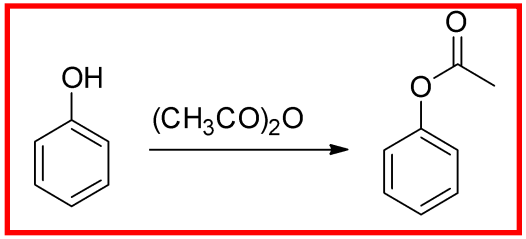
аллилфениловый эфир

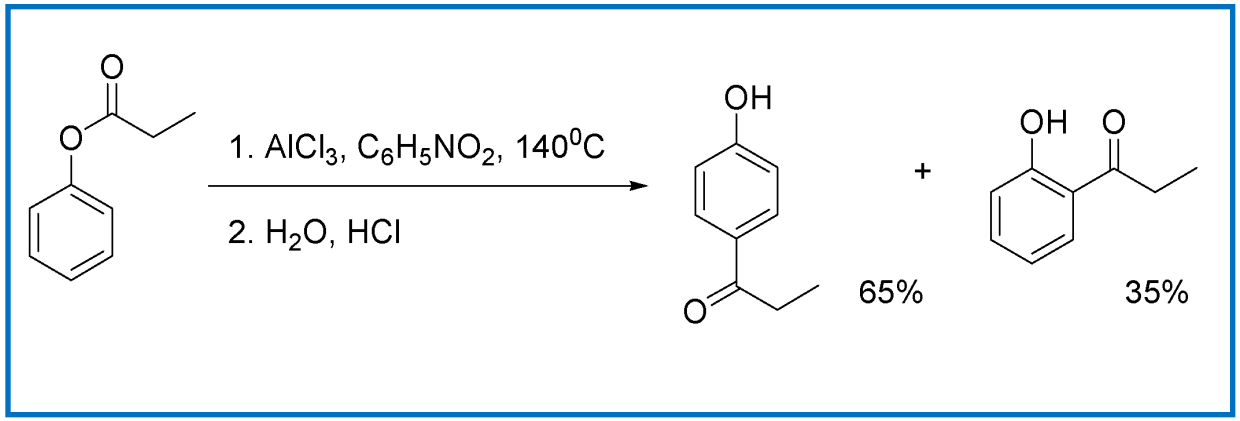
Кинетически контролируемый продукт

о-аллилфенол

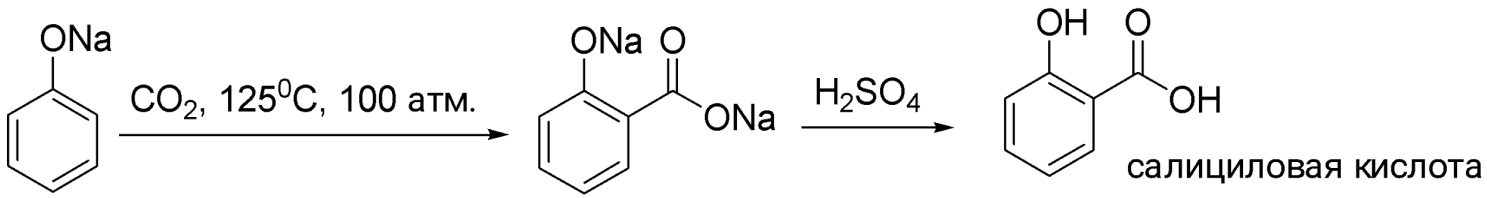
Термодинамически Контролируемый продукт

Перегруппировка Фриса

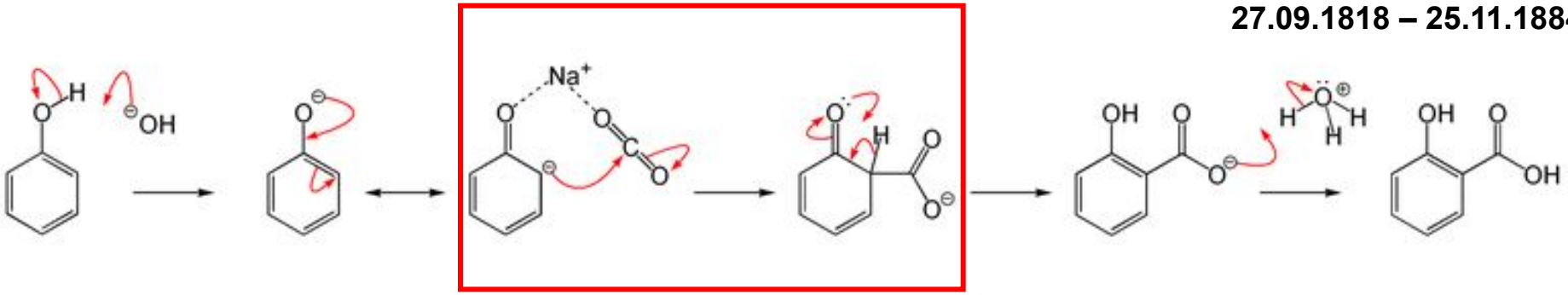




Карбоксилирование. Реакция Кольбе



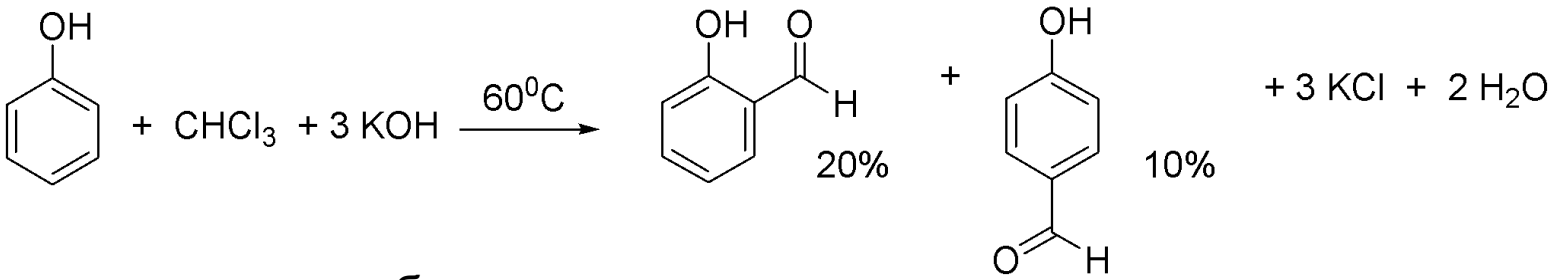
Адольф Вильгельм Герман Кольбе
27.09.1818 – 25.11.1884



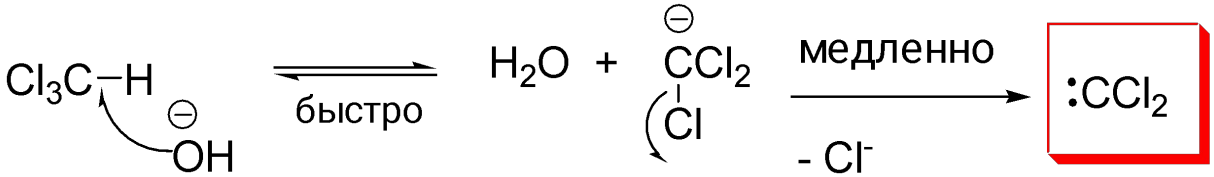
Ключевая стадия - нуклеофильное присоединение фенолят-иона к CO_2, с образованием салицилата

Фенолят натрия образует *орто*-замещенный продукт,
Фенолят калия – *пара*-замещенный продукт

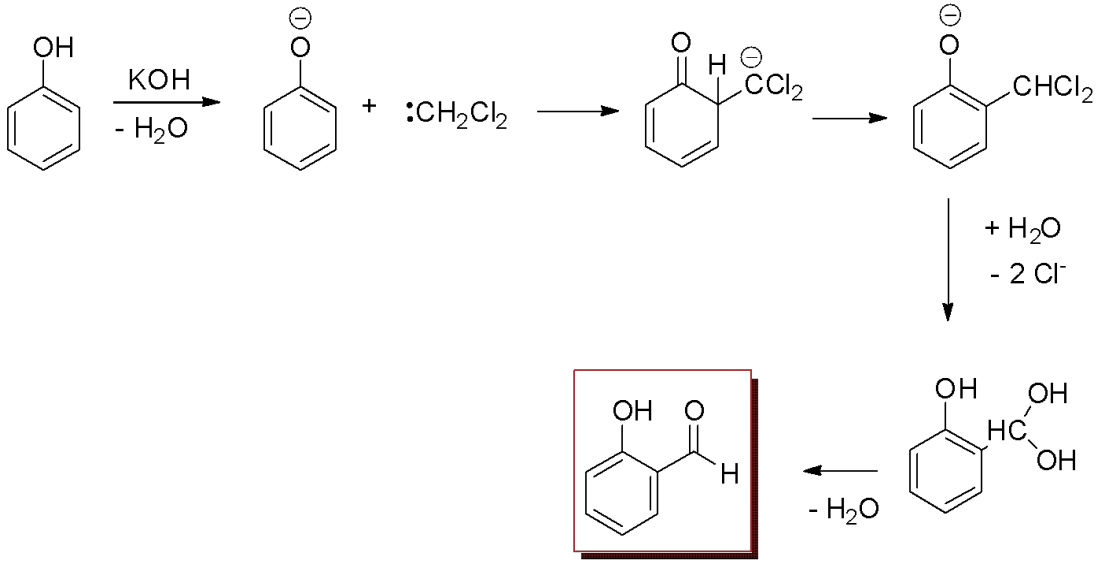
Формилирование фенола. Реакция Раймера-Тимана



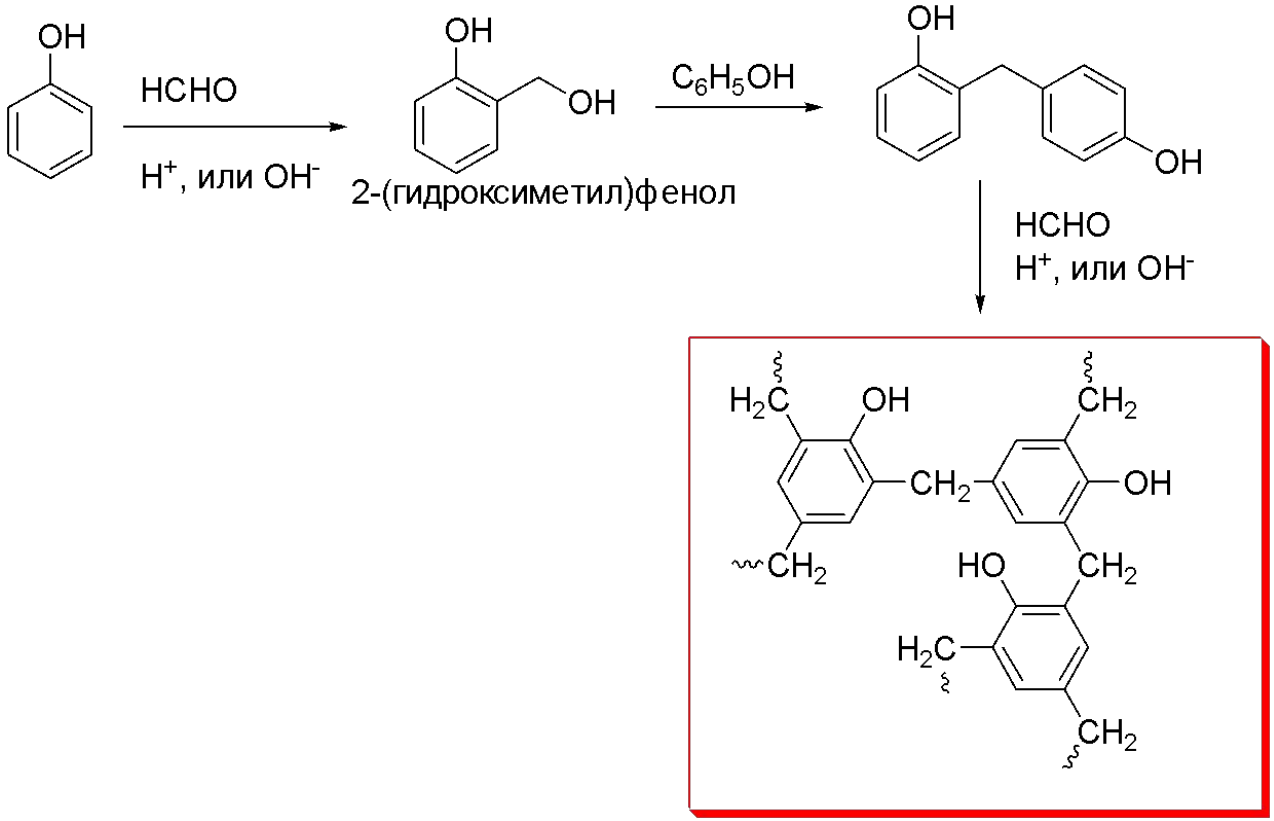
1. Генерирование карбена:



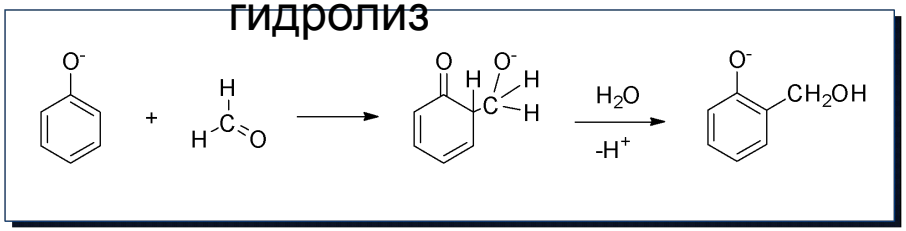
2. Присоединение дихлоркарбена и гидролиз



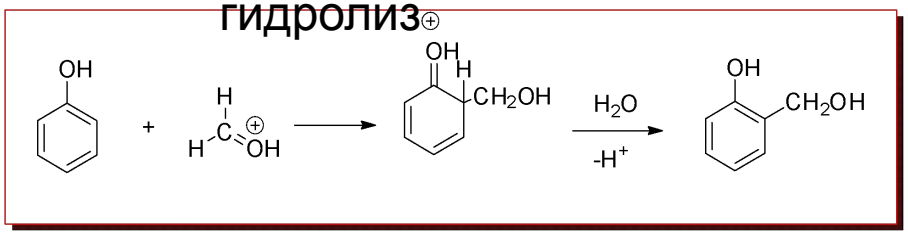
Реакция с формальдегидом. Фенолформальдегидные смолы



Основной гидролиз

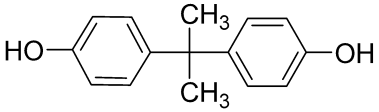


Кислотный гидролиз



Применение

Мировое потребление фенола (2006 г.):



бисфенол А

- 44 % - на производство бисфенола А, который, в свою очередь, используется для производства эпоксидных смол, антиоксидпнтов, гербицидов.
- 30 % - производство фенолформальдегидных смол
- 12 % фенола гидрированием превращается в циклогексанол (используемый для получения нейлона и капрона)
- 14 % - на другие нужды, в том числе на производство антиоксидпнтов (ионол), неионогенных ПАВ — полиоксиэтилированных алкилфенолов (неонолы), других фенолов (крезолов), лекарственных препаратов (аспирин), антисептиков (ксероформа) и пестицидов.

- Раствор 1,4 % фенола применяется в медицине (орасепт), как обезболивающее и антисептическое средство.
- Фенол и его производные обуславливают консервирующие свойства коптильного дыма.Также фенол используют в качестве консерванта в вакцинах.