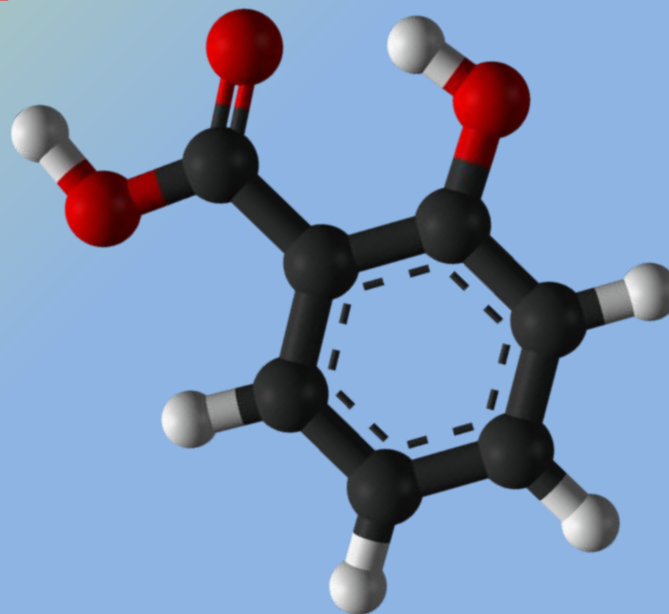
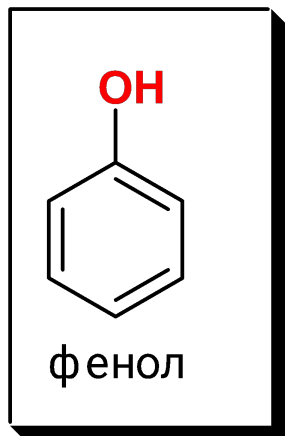


Фенолы

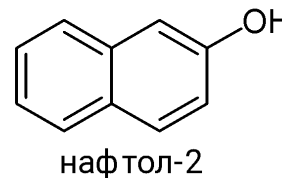
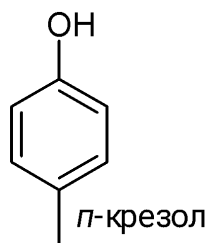
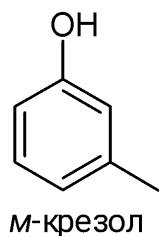
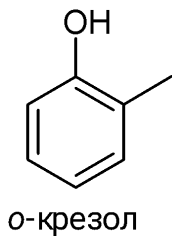


Фено́лы — органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца

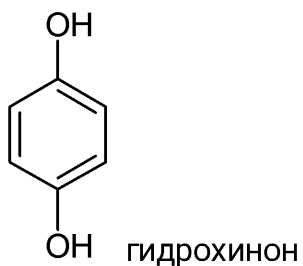
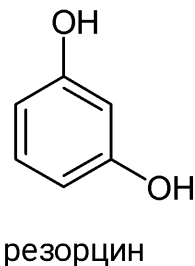
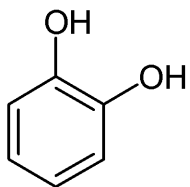


гидроксibenзол, устар. карболовая кислот (5 % Раствор в воде — антисептик)

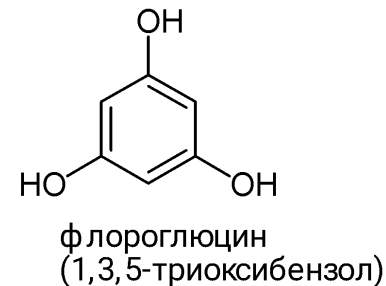
Одноатомные фенолы (аренолы)



Двухатомные фенолы (арендиолы)



Трёхатомные фенолы (арентриолы)



Физические свойства

Фенол	Т. пл. °С	Т. кип. °С	Растворимость при 25°С, г/100г Н ₂ О
Фенол	41	182	9.3
<i>m</i> -Крезол	11	201	2.6
<i>o</i> -Хлорфенол	9	173	2.8
<i>p</i> -Аминофенол	186		1.0 (при 0°С)
Пирокатехин	104	246	45
Пирогаллол	132.8	309	

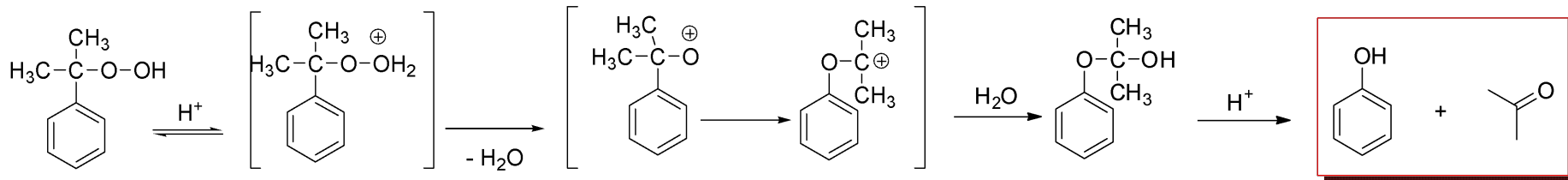
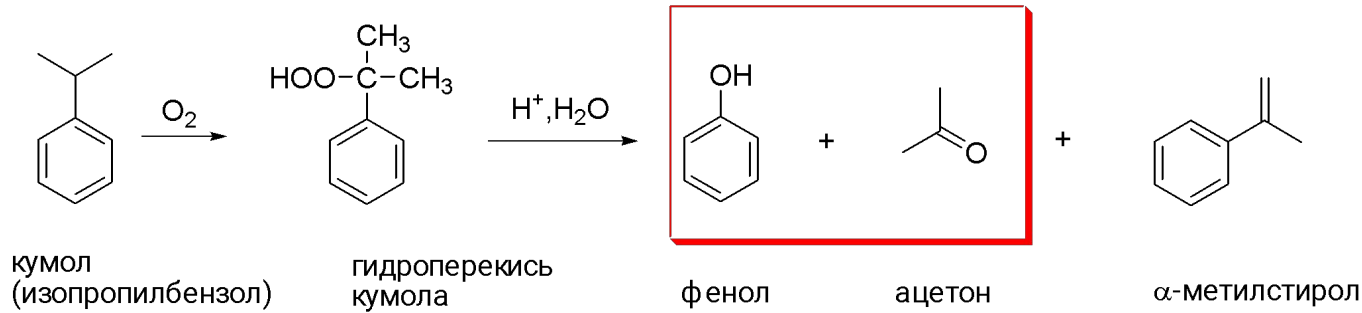
Фенол — токсичное вещество, вызывает ожоги кожи; вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу (ПДК 5мг/м³, в водоёмах 0,001 мг/л).

Получение фенолов

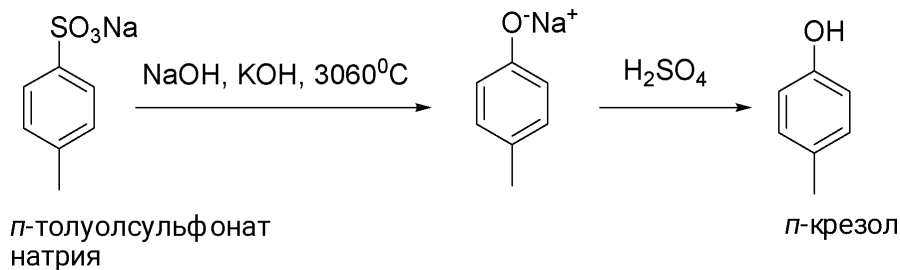
Мировое производство фенола - более 8,3 млн тонн/год (2006г.)

Около 2% фенола и крезолы получают из каменноугольной смолы

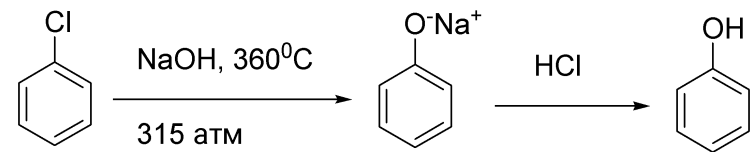
Кумольный метод (более 95 % всего производимого в мире фенола)



Сплавление сульфонатов со щелочью

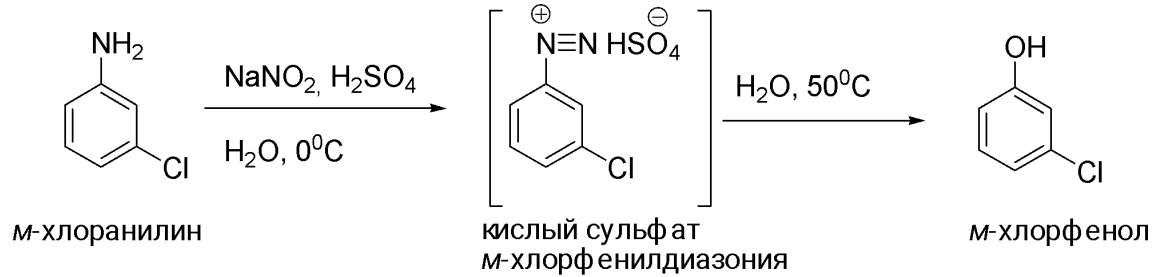


«Dow»-процесс

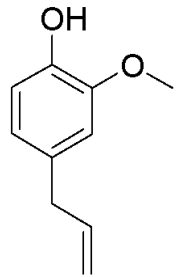


Получение фенолов

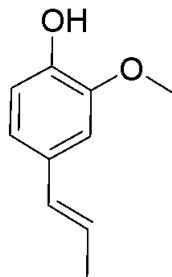
Гидролиз солей диазония



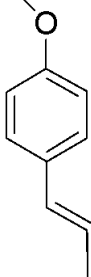
Из растительного сырья



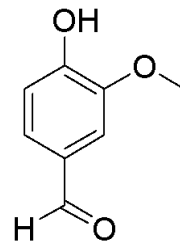
эвгенол
(гвоздичное
масло)



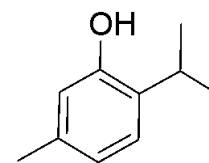
изоэвгенол
(масло
мускатного ореха)



анетол
(масло аниса)



ванилин
(масло
бобов ванили)

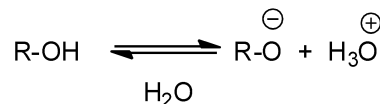
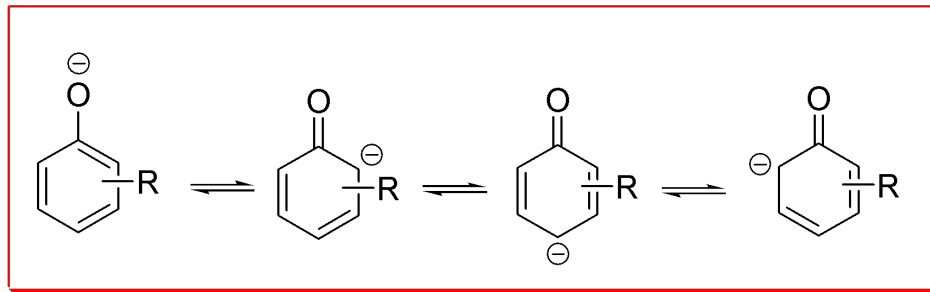
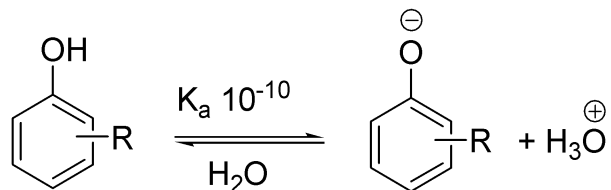


ТИМОЛ
(масло
чабреца и мяты)

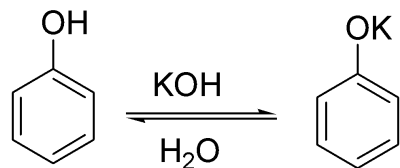
Реакции фенолов

1. Реакции по гидроксильной группе

Кислотные свойства



K_a карбоновых кислот $\sim 10^{-5}$

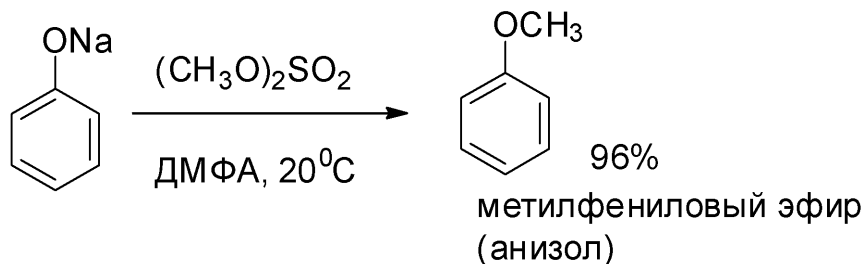
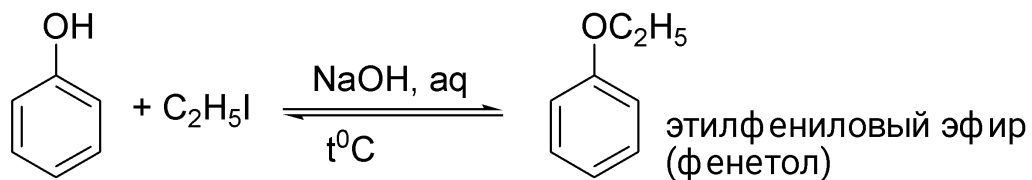


плохо растворим в воде

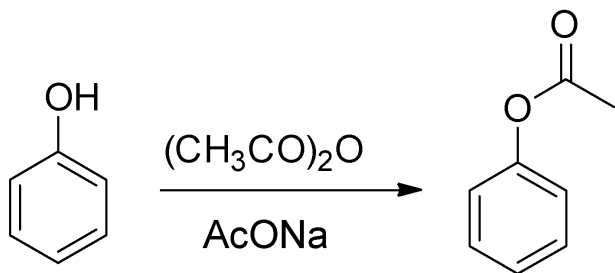
хорошо растворим в воде

В отличие от карбоновых кислот не растворимы в водном растворе Na_2CO_3

Образование простых эфиров. Синтез Вильямсона

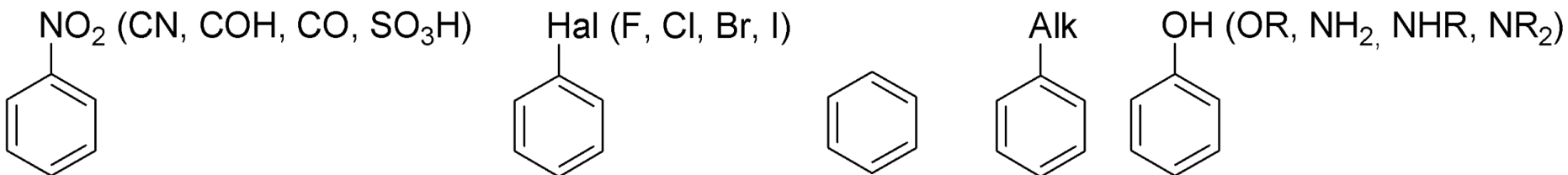


Образование сложных эфиров



Реакции фенолов

2. Реакции с участием бензольного кольца



Увеличение реакционной способности замещенных аренов в реакциях S_E

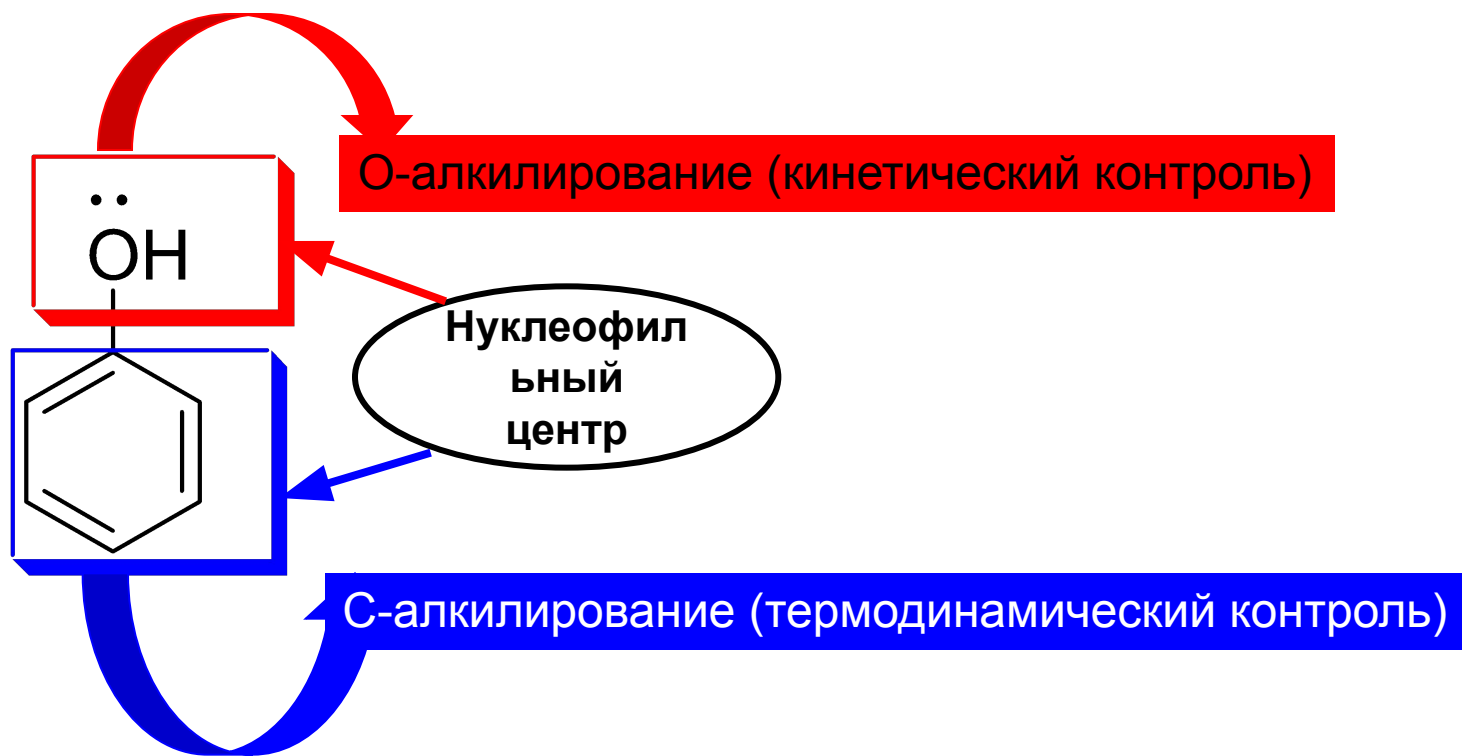
Реакции электрофильного замещения:

- сульфирование
- нитрование
- Галогенирование

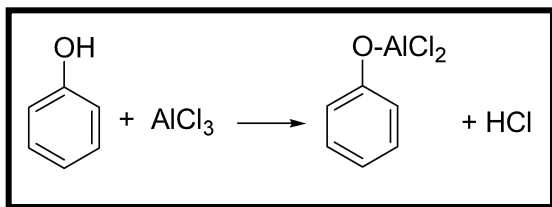
(см. тему «Реакции ароматических систем»)

Реакции фенолов.

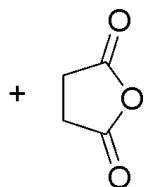
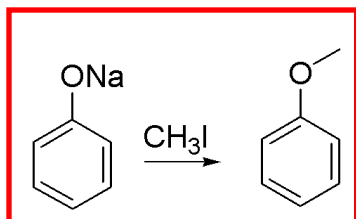
Алкилирование и ацилирование



Алкилирование и ацилирование



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

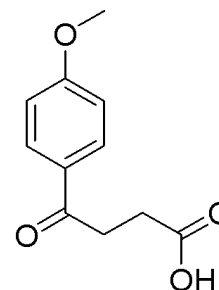


янтарный ангидрид

$AlCl_3$

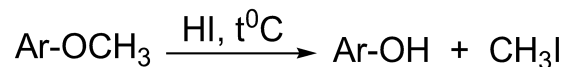
нитробензол, $0^\circ C$

H_3O^+



β -(*p*-метоксибензоил)пропионовая кислота

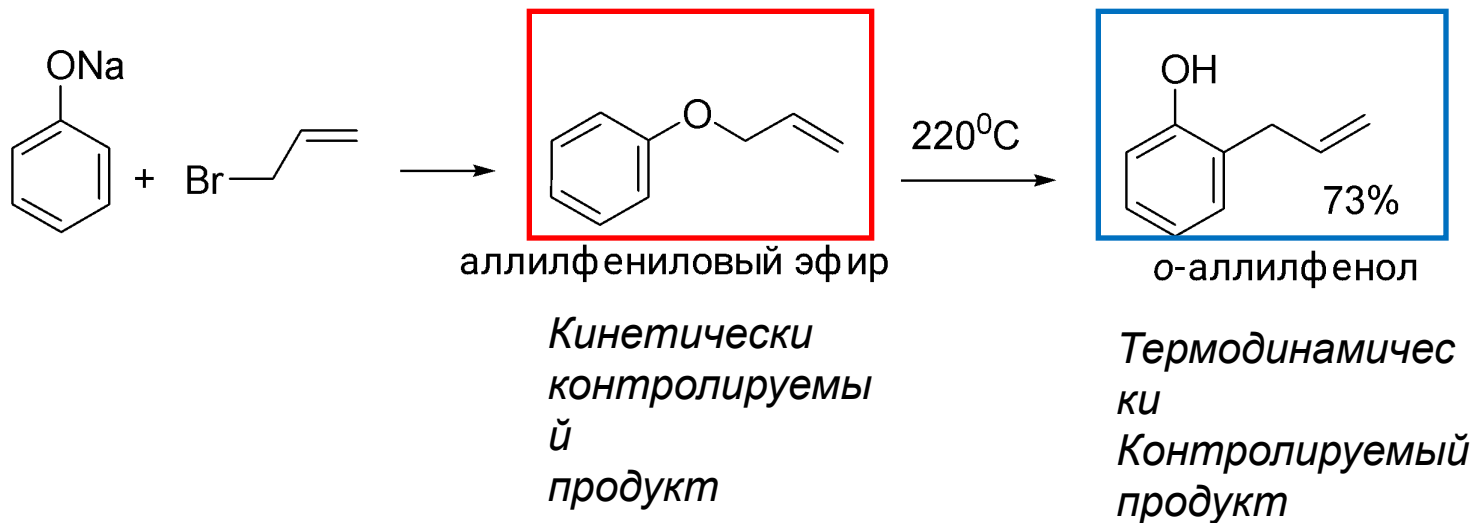
«Защита» OH -группы



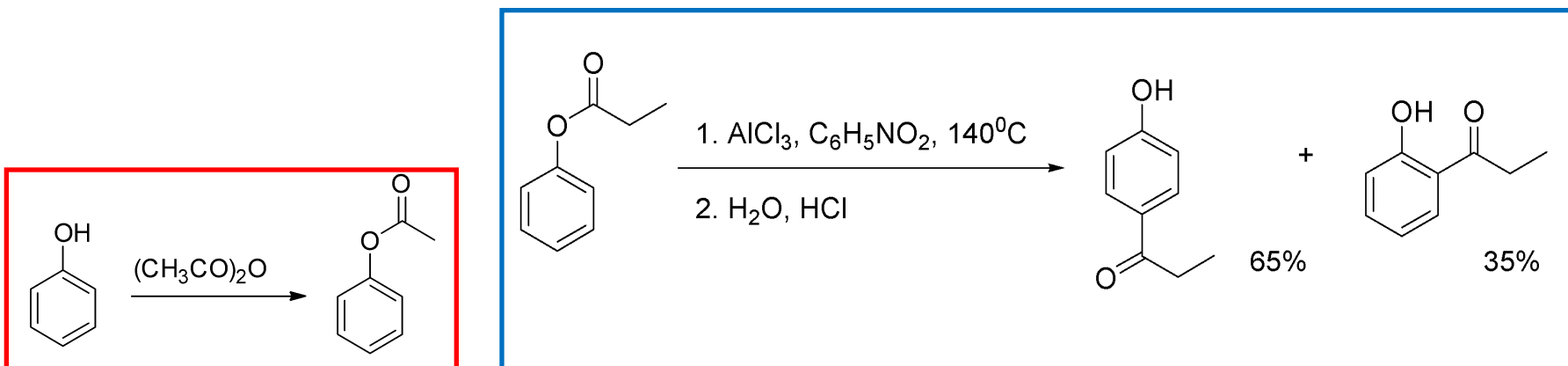
Снятие
«защиты»

Алкилирование и ацилирование

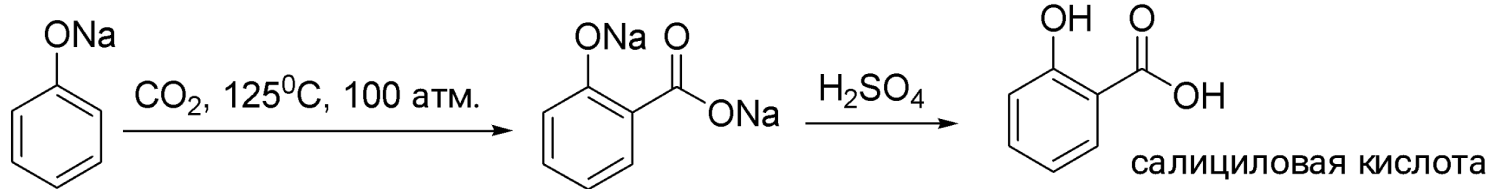
Перегруппировка Кляйзена



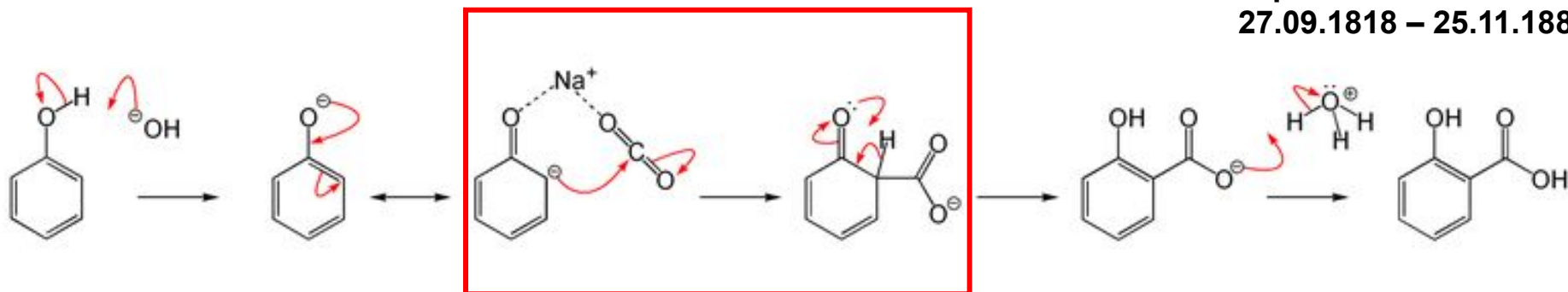
Перегруппировка Фриса



Карбоксилирование. Реакция Кольбе



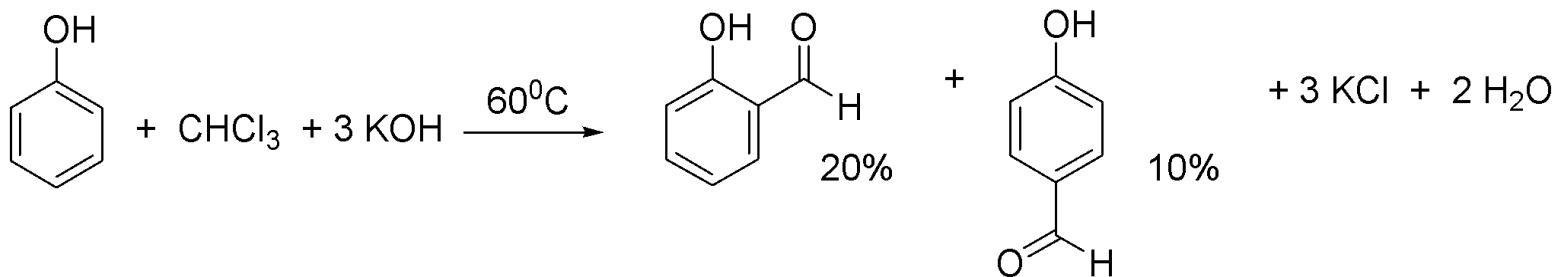
Адольф Вильгельм
Герман Кольбе
27.09.1818 – 25.11.1884



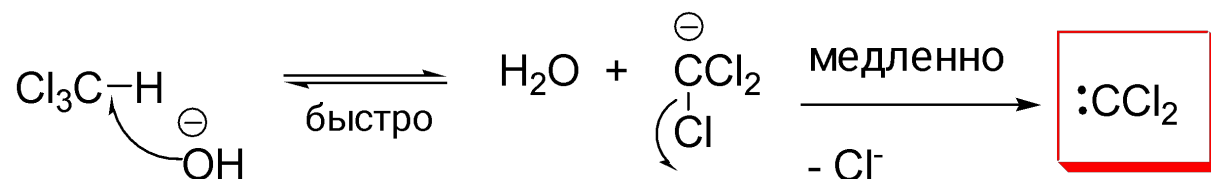
Ключевая стадия - нуклеофильное присоединение фенолят-иона к CO_2 , с образованием салицилата

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

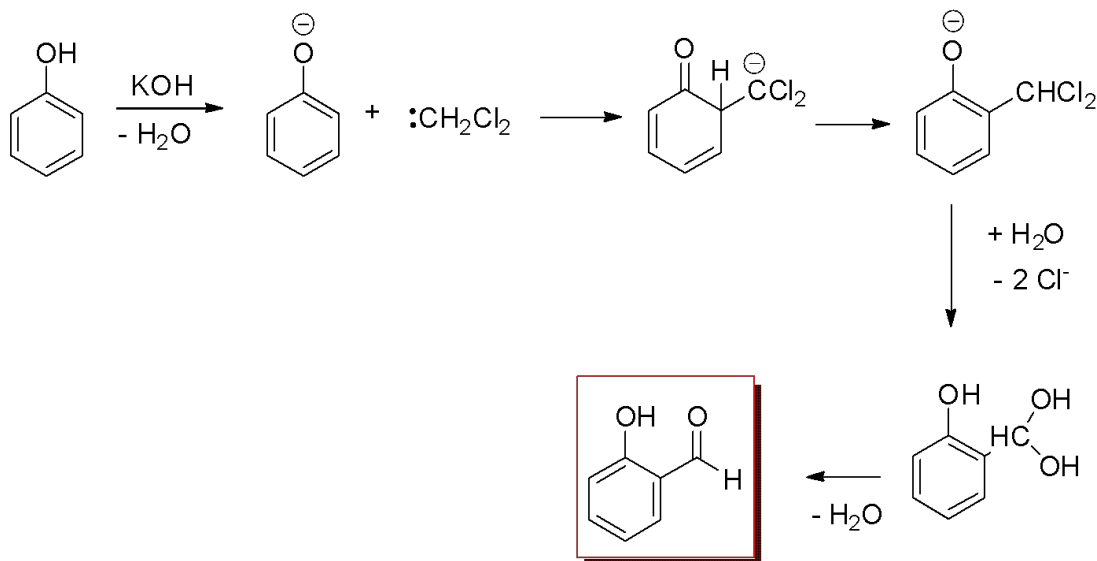
Формилирование фенола. Реакция Раймера-Тимана



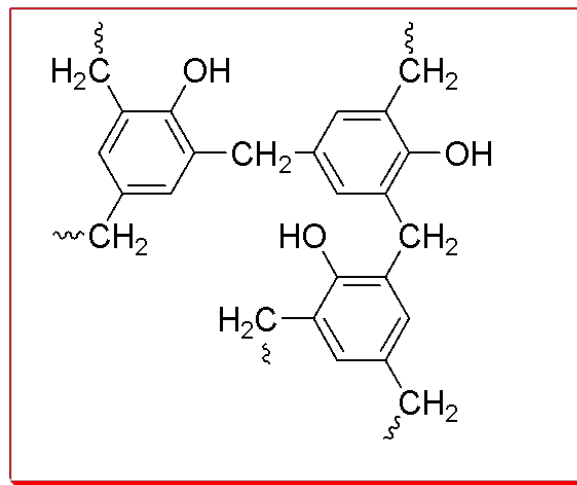
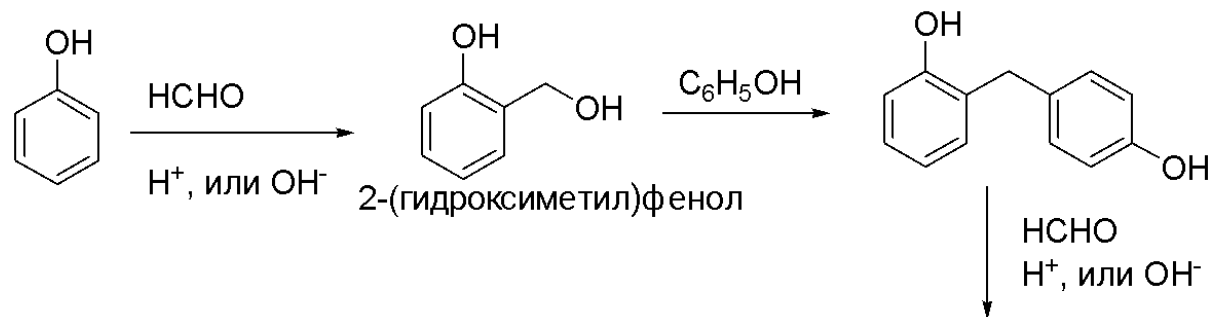
1. Генерирование карбена:



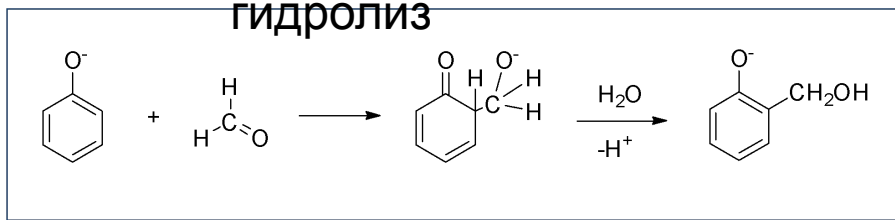
2. Присоединение дихлоркарбена и гидролиз



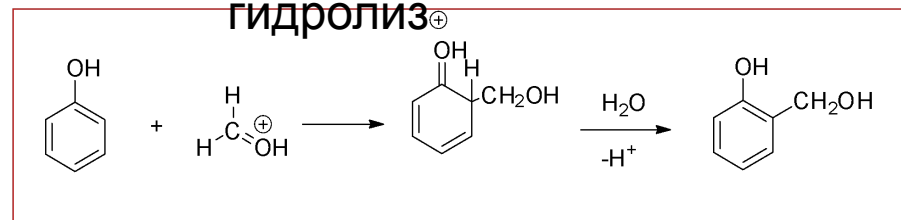
Реакция с формальдегидом. Фенолформальдегидные смолы



Основной гидролиз



Кислотный гидролиз⁺



Применение

Мировое потребление фенола (2006 г.):



- 44 % - на производство бисфенола А, который, в свою очередь, используется для производства эпоксидных смол, антиоксидантов, 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 антиоксидантов (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.