

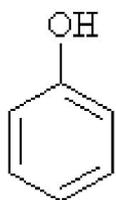
Ароматические кислородсодержащие соединения

Фенолы и ароматические спирты

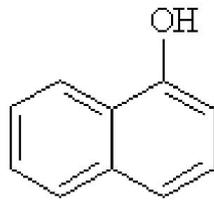
- Соединения, в которых гидроксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом, называются фенолами
- Ароматические соединения, в которых гидроксильная группа находится в алкильном радикале, относятся к классу ароматических спиртов



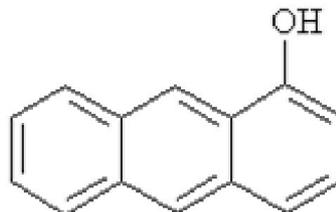
- В зависимости от количества колец различают собственно фенолы, нафтолы, антролы, фе



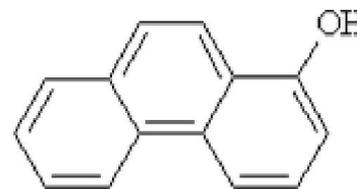
фенол



α-нафтол
1-нафтол



1-антрол



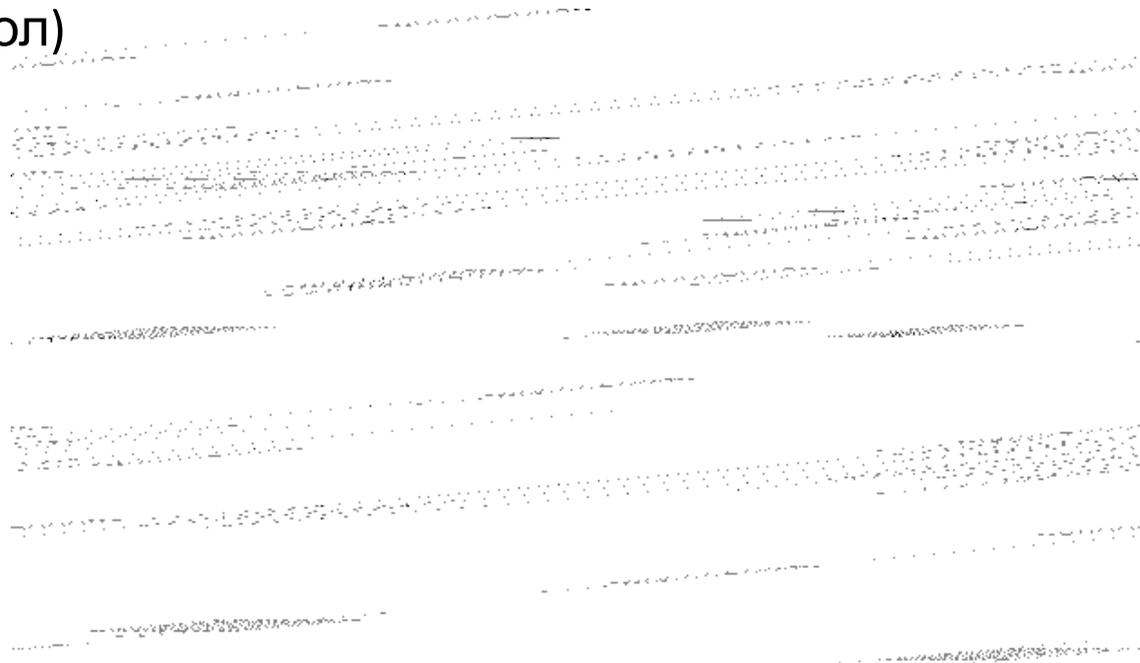
1-фенантрол

- По числу гидроксигрупп фенолы делят на одно-, двух-, трехатомные

Нумерация цикла начинается с атома углерода, связанного с гидроксильной группой. Многие производные фенолов имеют тривиальные названия, которые сохраняются и в систематической номенклатуре

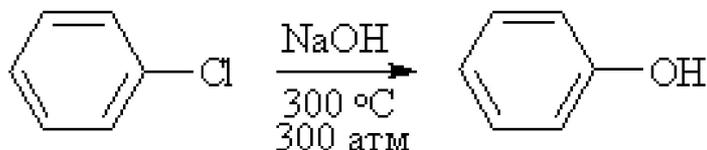
Нахождение в природе

- В свободном состоянии фенолы редко встречаются в природных объектах. Фенол присутствует в листьях и шишках сосны, гидрохинон – в листьях и семенах груши, тимол выделяют из травы тимьяна обыкновенного.
- Гораздо большее значение имеют производные фенолов. Так, фрагменты фенола встречаются в биофлавоноидах (кверцетин), аминокислотах (тирозин), витаминах (α -токоферол)

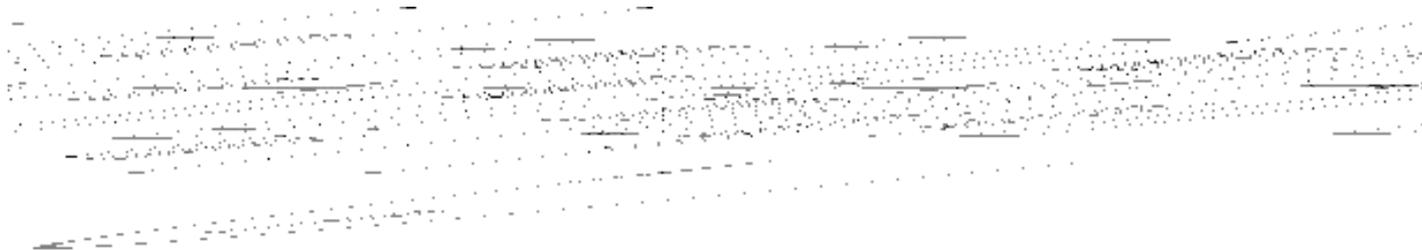


Получение

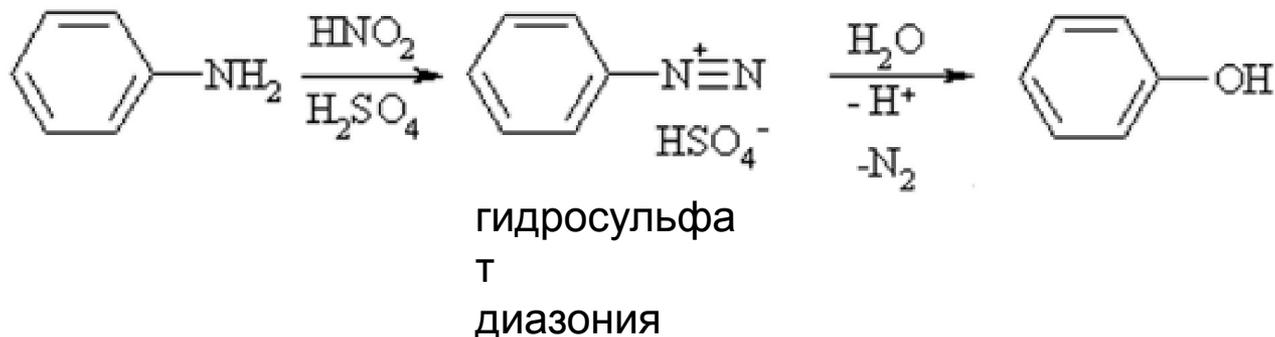
1) Действие щелочей на галогенарены



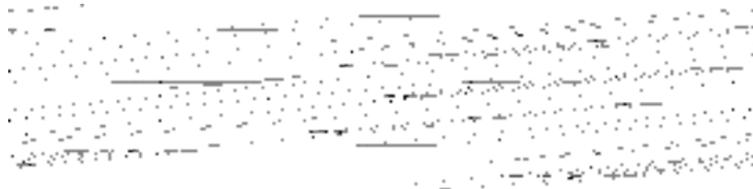
2) Щелочное плавление натриевых солей сульфокислот. Нагревание аренсульфонатов натрия или калия с гидроксидами щелочных металлов (щелочное плавление) приводит к образованию фенолятов натрия или калия



3) Замещение диазогруппы на гидроксил в солях арендиазония

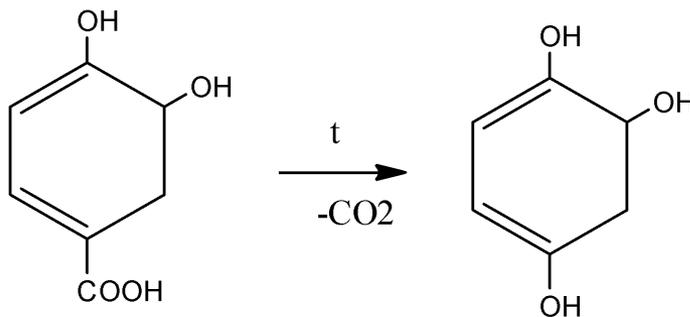


4) Электрофильное гидроксילирование бензола



5) Кумольный способ. Основную массу фенола в промышленности получают кумольным способом, который был разработан М.С.Немцовым

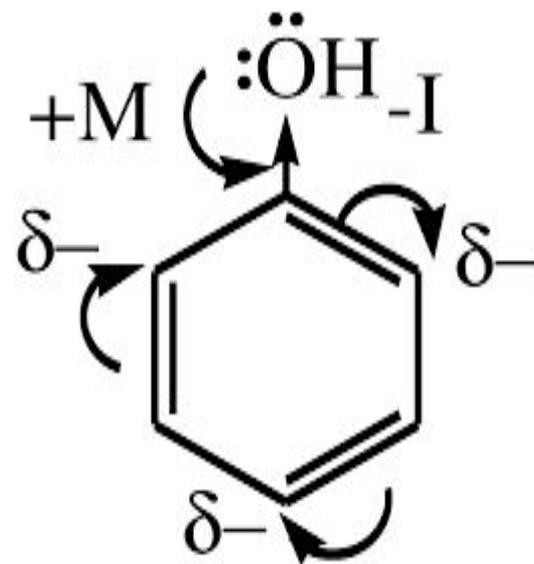
6) Окислительное декарбоксилирование ароматических кислот



Пирокатеховая
кислота

Строение фенола

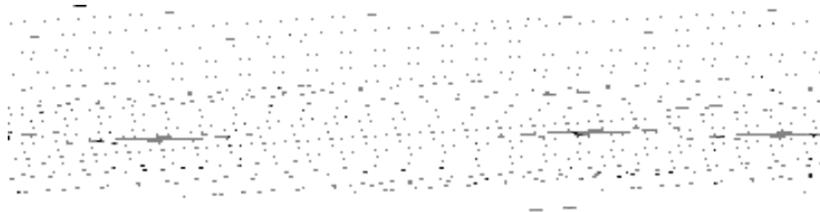
- ОН-группа проявляет +М-эффект и обогащает кольцо электронной плотностью. Замещение атома Н в кольце протекает легче в *орто*- и *пара*-положениях
- Прочность связи О-Н изменена по сравнению со спиртами, что приводит к увеличению подвижности водорода ОН группы и усилению кислотных свойств



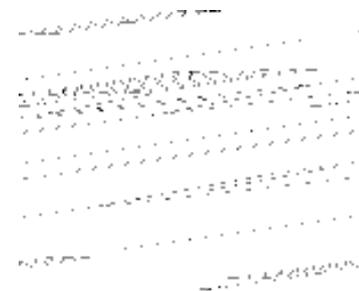
Химические свойства

1) Кисотно-основные свойства

Сам фенол значительно **более сильная кислота**, чем любой спирт и вода. Это объясняется большей стабилизацией фенолят-иона по сравнению с алкоголят-ионами за счет делокализации отрицательного заряда по орто- и пара-положениям бензольного кольца (+M эффект O)

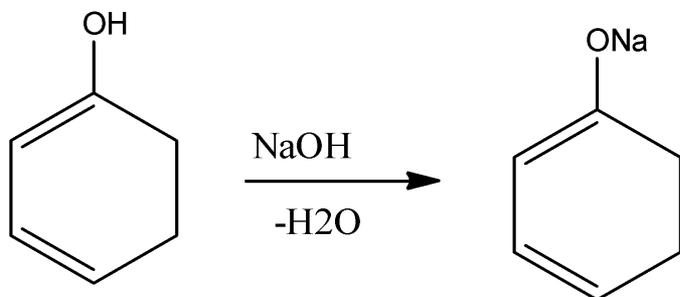


Электроноакцепторные заместители повышают, а электронодонорные понижают кислотность. Наибольшее влияние оказывают заместители, расположенные в **орто- и пара-положениях** кольца относительно гидроксила.



Пикриновая
кислота

Взаимодействие с гидроксидом натрия



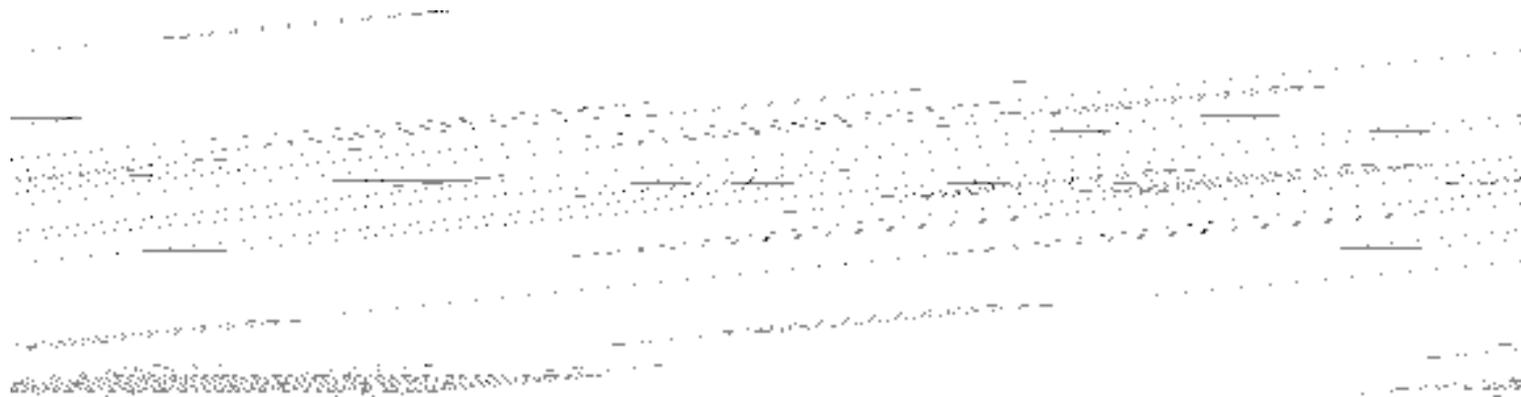
Фенол более слабая кислота, чем карбоновые кислоты и угольная кислота, поэтому он не реагирует с раствором гидрокарбоната натрия

2) Нуклеофильность фенолов и фенолят-ионов

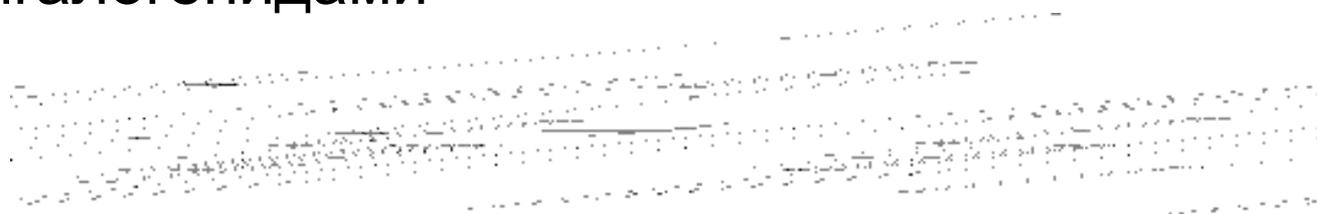
Фенольный гидроксил проявляет слабый нуклеофильный характер, тогда как анионы фенолов являются сильными нуклеофилами и могут участвовать в этом качестве в реакциях алкилирования, арилирования и ацилирования по атому кислорода

- Алкилирование

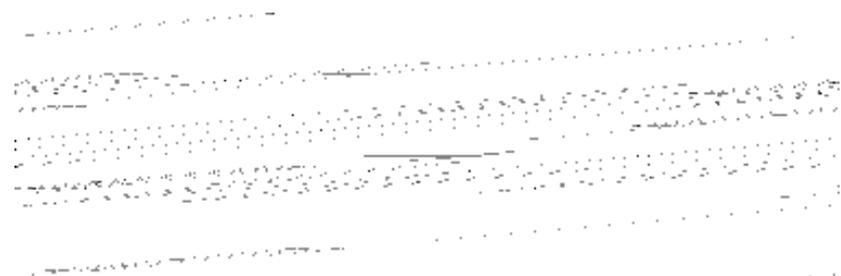
- Арилирование



- Ацилирование. В присутствии оснований фенолы подвергаются ацилированию ангидридами кислот и ацилгалогенидами

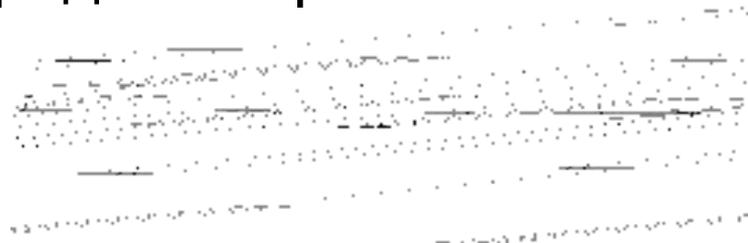


Под действием $AlCl_3$ эфиры претерпевают **перегруппировку Фриса**, в результате которой ацильная группа мигрирует в пара-положение молекулы



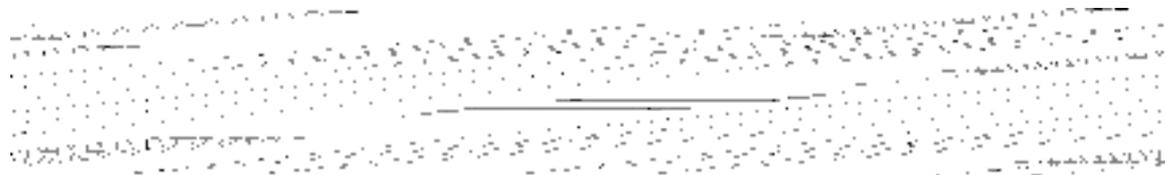
3) Замещение гидроксила галогенами

Протекает лишь в жестких условиях при действии галогенангидридов неорганических кислот

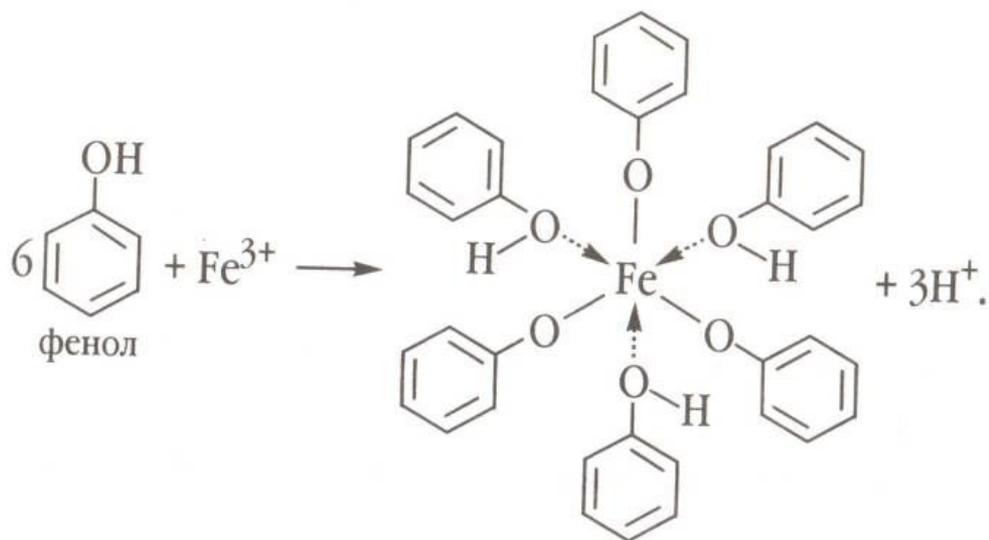


4) Замещение гидроксила аминогруппой

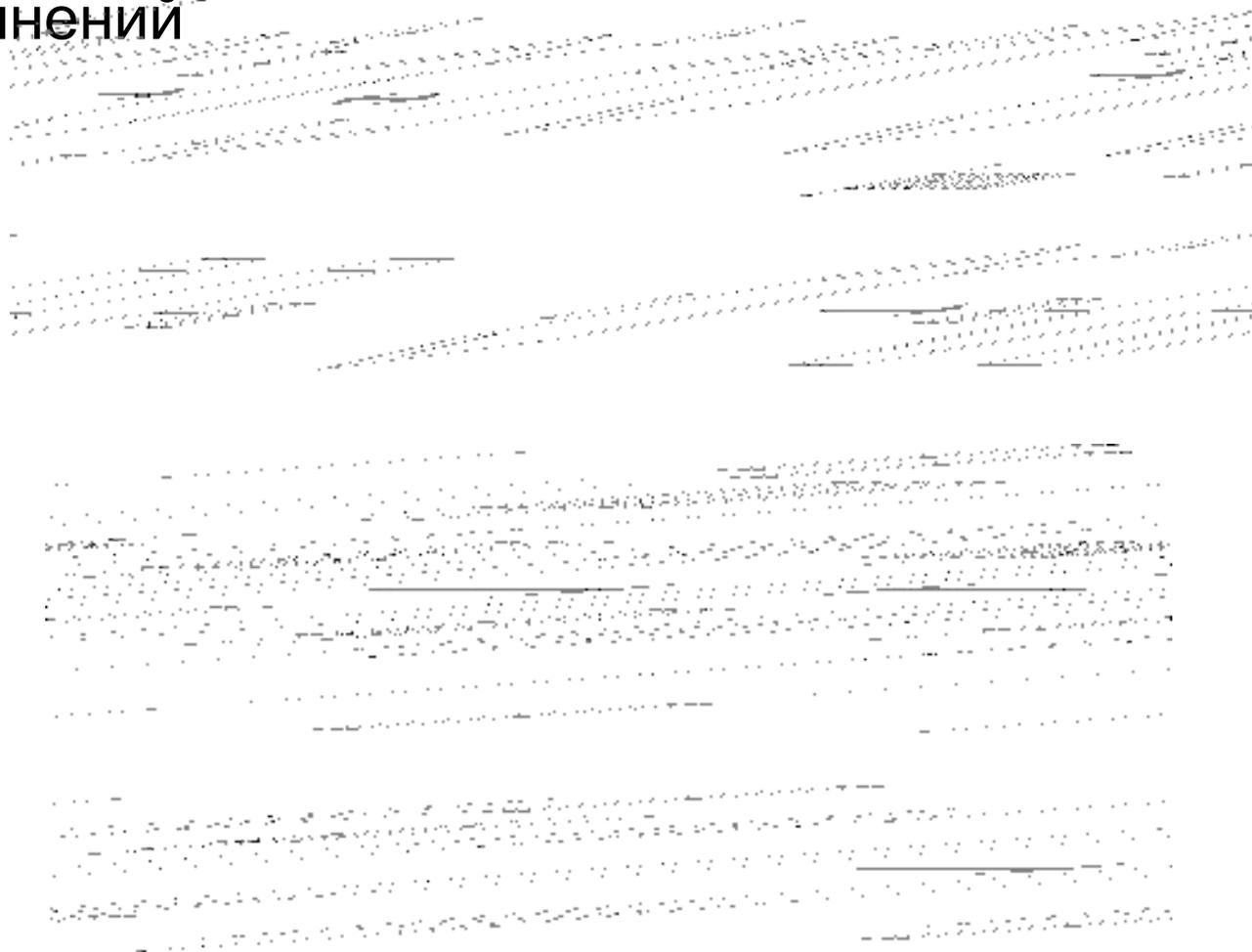
При нагревании с раствором гидросульфита аммония гидроксилы в нафтолах и многоатомных фенолах обратимо замещаются на аминогруппы. Сам фенол и его гомологи в эту реакцию не вступают.



5) Образование комплексных фенолятов железа (III). Фенолы образуют ярко окрашенные комплексные соединения с катионами железа(III) и других переходных металлов. Это свойство фенолов используется в качественном анализе для их идентификации, так как различные фенолы с ионами Fe^{+3} дают комплексы различной окраски



6) Окисление. Фенол и многие замещенные фенолы при хранении постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя сложную смесь соединений

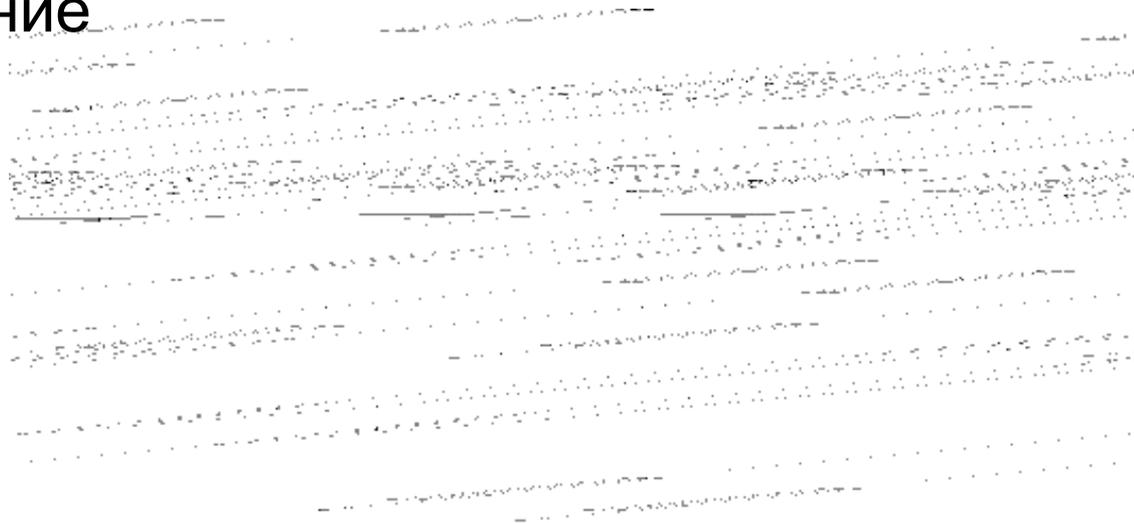


7) Электрофильное замещение в ароматическом кольце. Гидроксильная группа ориентирует вступление электрофильного реагента в ***орто- и пара-положения*** бензольного кольца. Реакции электрофильного замещения в фенолах протекают значительно легче, чем в бензоле и его гомологах

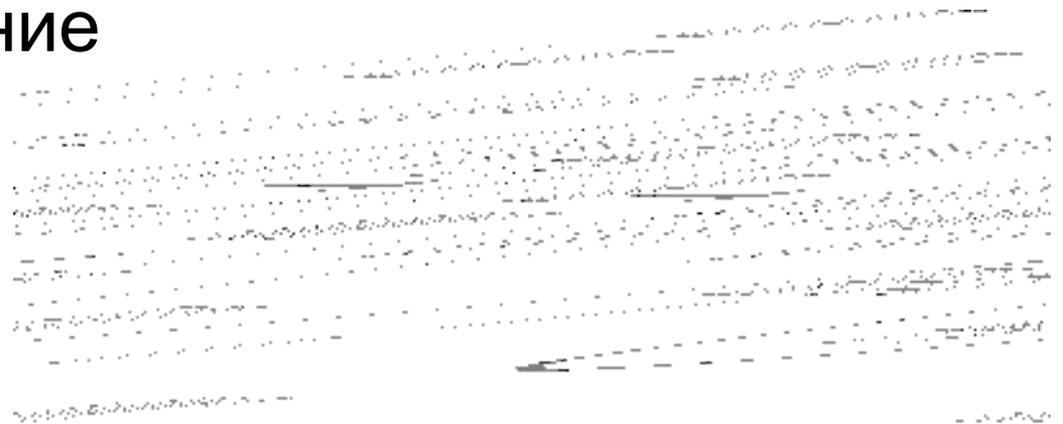
- Галогенирование



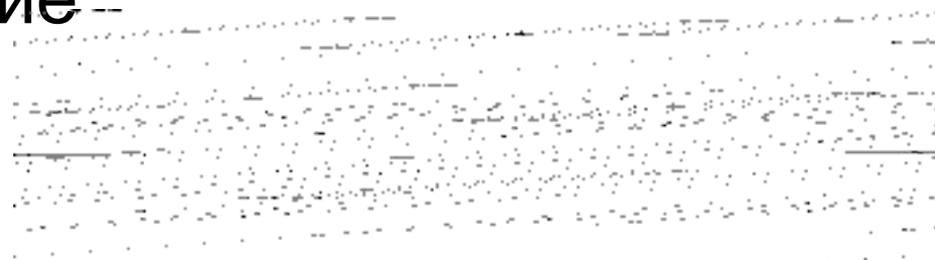
- Нитрование



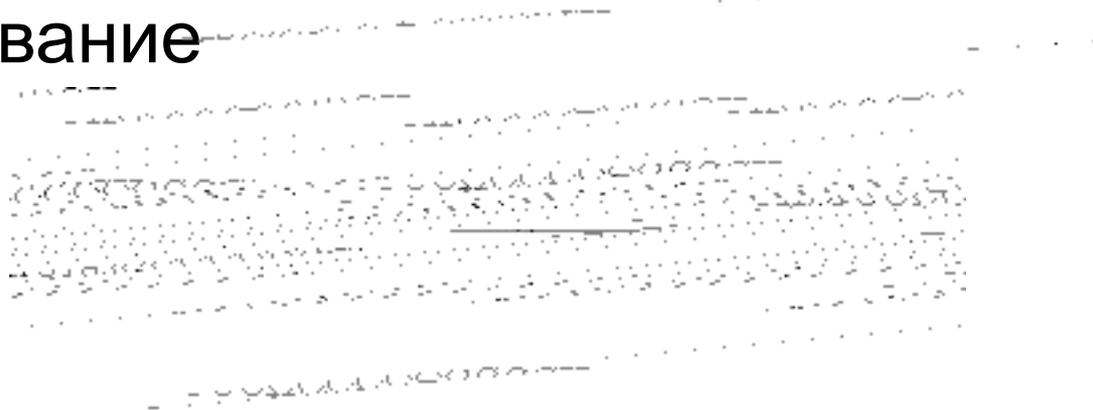
- Сульфирование



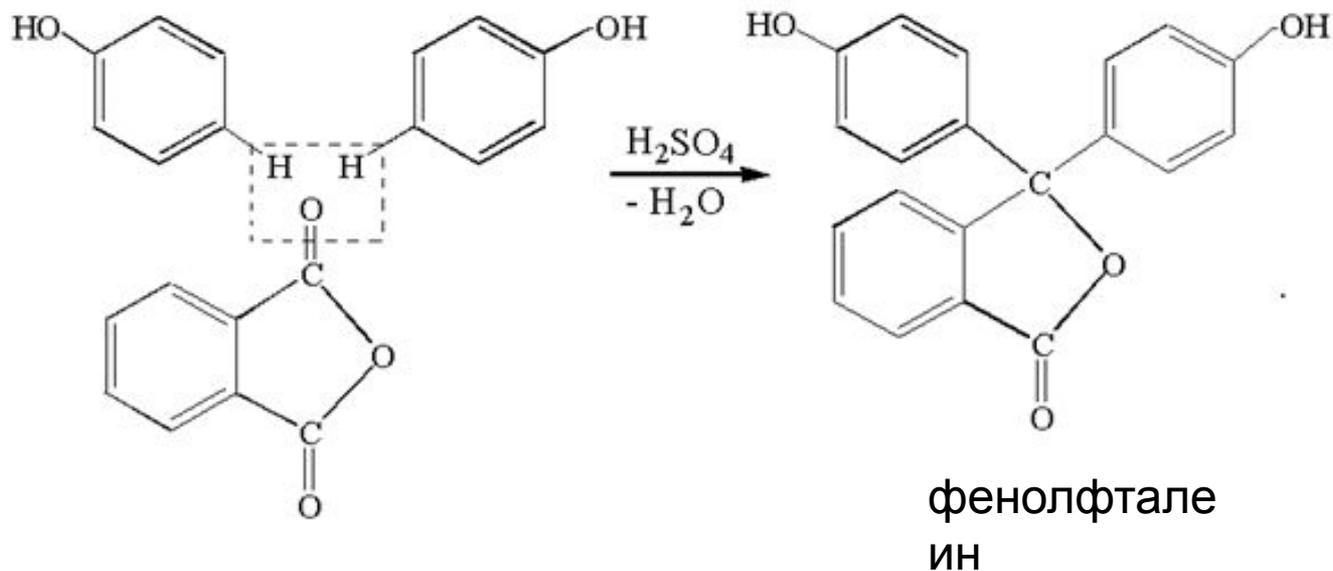
- Алкилирование



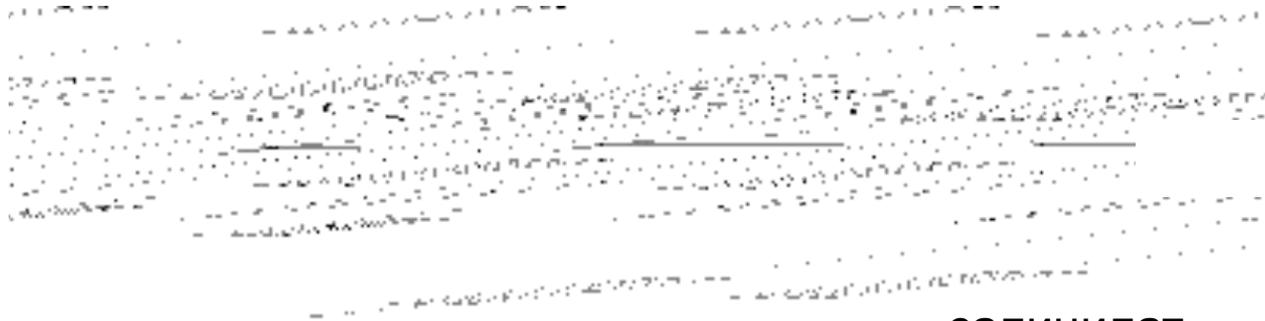
- Ацилирование



- Ацилирование фенолов фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты или хлорида цинка приводит к образованию **фталеинов**, многие из которых являются **индикаторами** (фенолфталеин, тимолфталеин) или **красителями** (флуоресцеин)



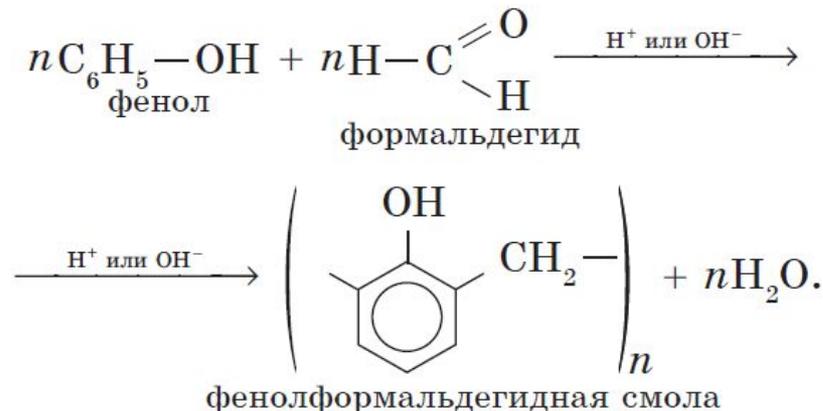
- Карбоксилирование (реакция Кольбе)



p-гидроксибензоат
натрия

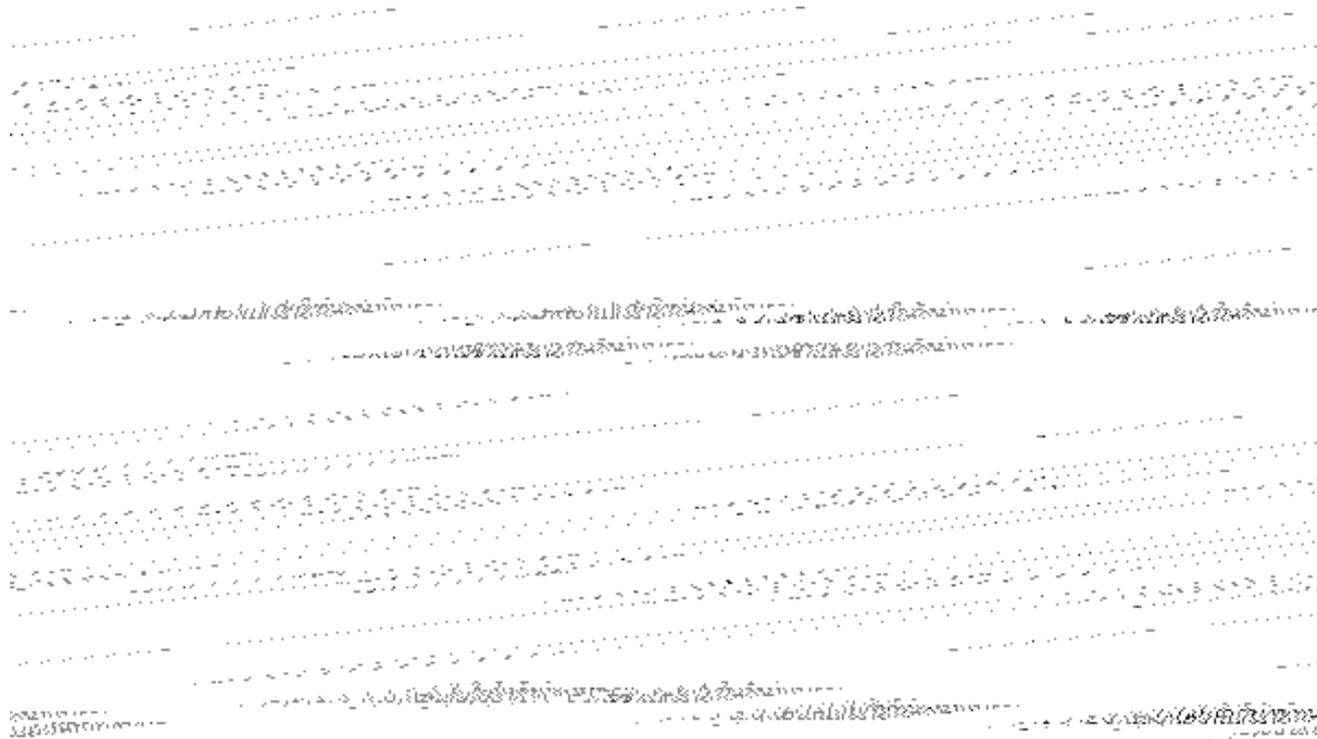
салицилат
натрия

- Конденсация с формальдегидом (получение фенол-формальдегидных смол)

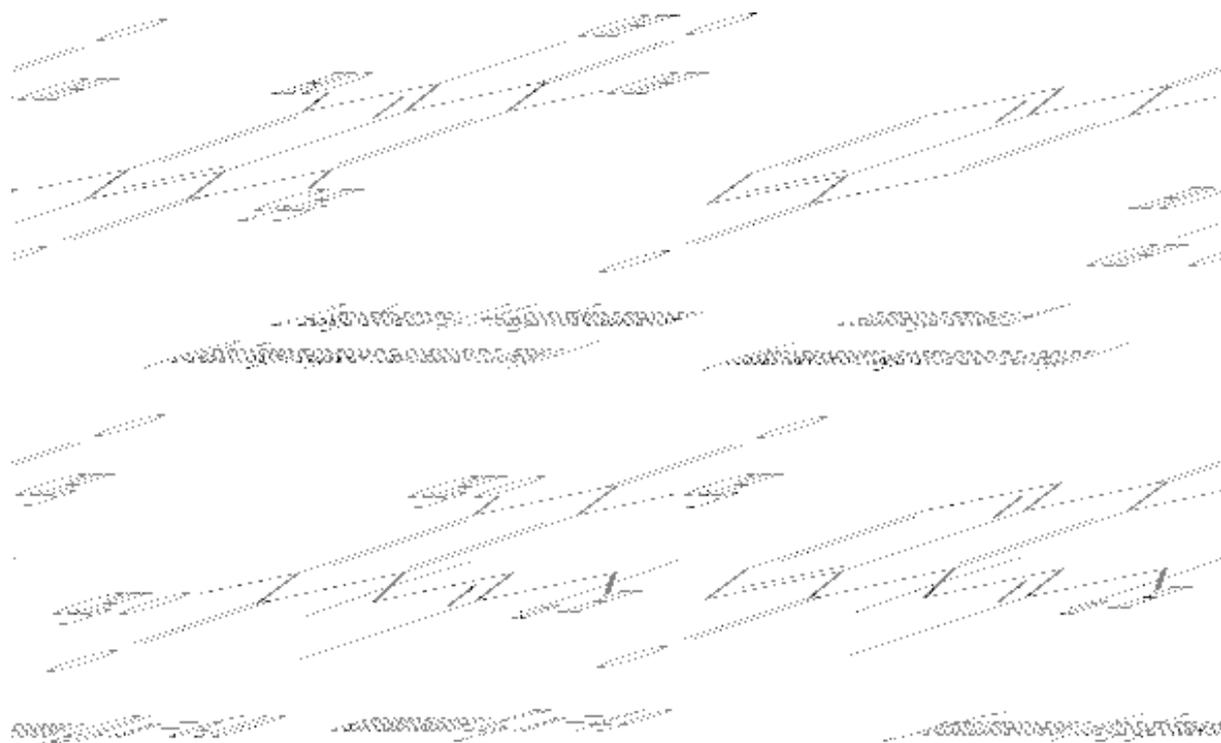


Хиноны

- К хинонам относятся циклические сопряженные дикарбонильные соединения

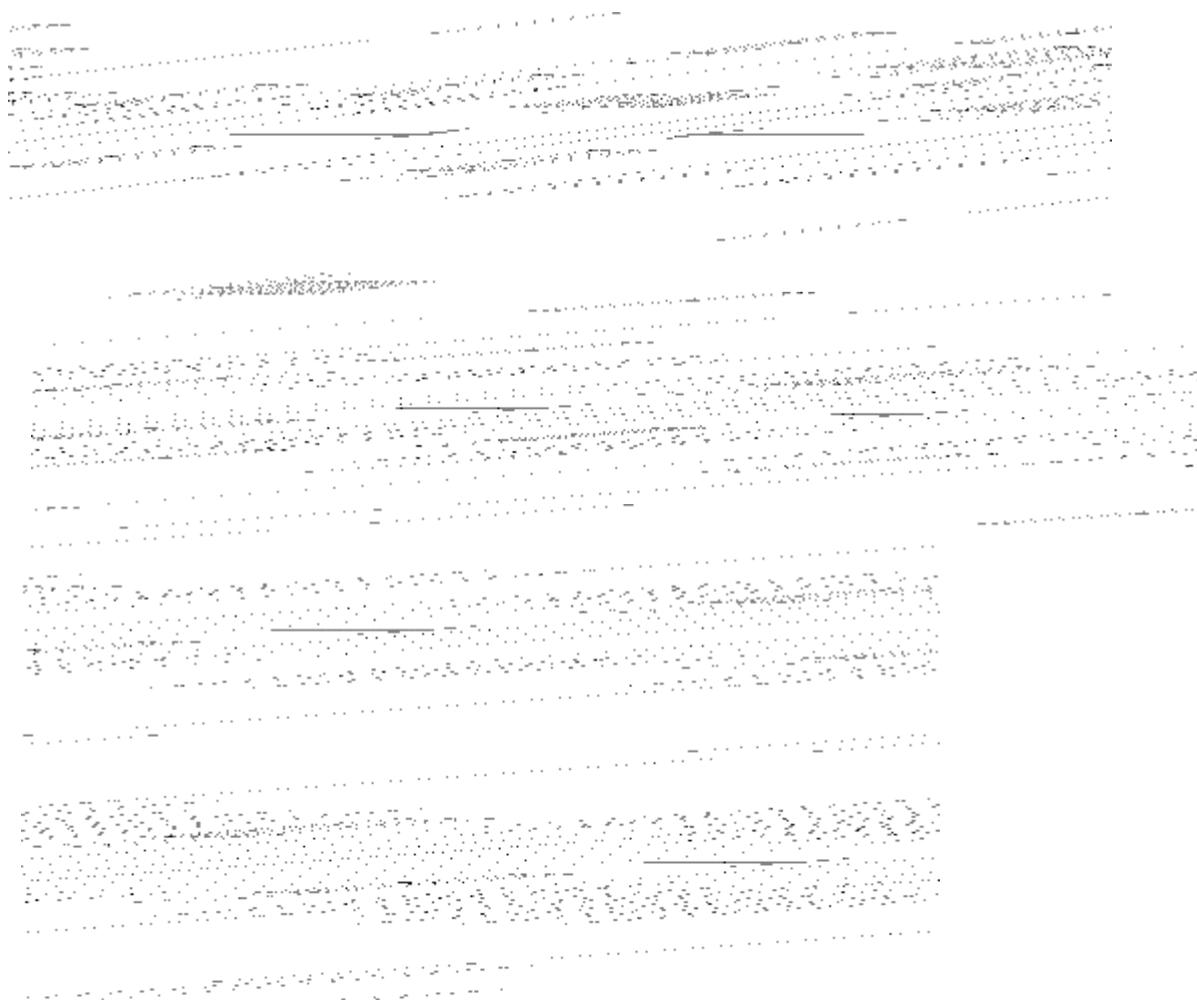


- Хиноны широко распространены в природе в качестве **пигментов и биологически активных веществ**, играющих важную роль в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в живых организмах. Хиноидная структура входит в состав **витаминов группы К**, отвечающих за свертываемость крови, и **убихинонов (коферментов Q)**, участвующих в дыхании и окислительном фосфорилировании



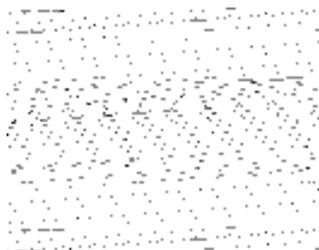
Получение

Реакции окисления



Химические свойства

- 1) Образование молекулярных комплексов с электроноизбыточными соединениями

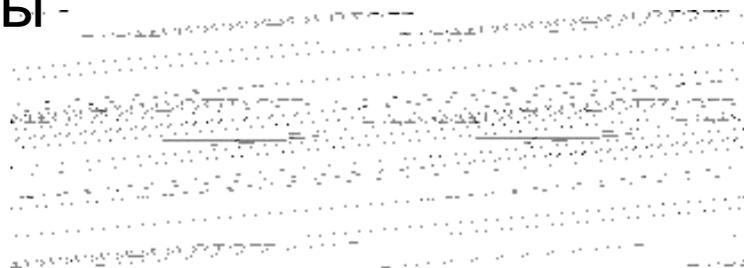


хингидрон – молекулярный комплекс пара-бензохинона (акцептора) и гидрохинона (донора)

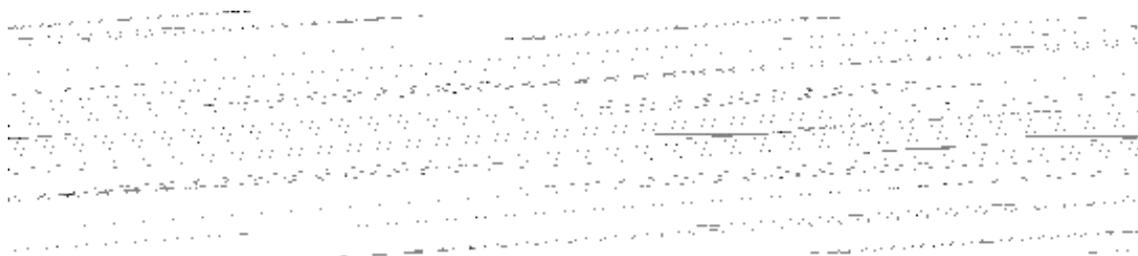
- 2) Реакции присоединения. Характерны реакции **1,4-присоединения**. Хиноны присоединяют галогенводородные и карбоновые кислоты, спирты, алифатические и ароматические амины



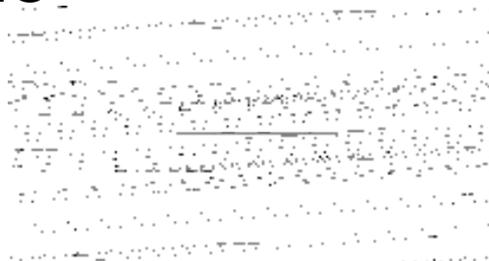
3) Реакция с гидроксиламином. Образуются моно- или диоксимы -



4) Реакция Дильса-Альдера. Хиноны в качестве диенофилов вступают в реакции диенового синтеза

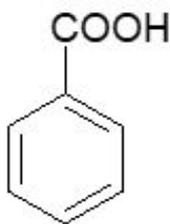


5) Восстановление

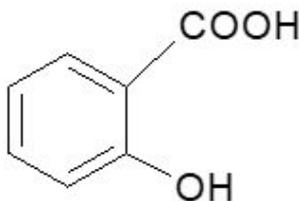


Ароматические карбоновые кислоты

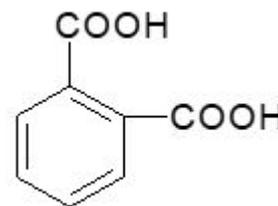
- класс органических соединений, производных ароматических углеводородов, у которых функциональной группой является карбоксильная группа - COOH, непосредственно связанная с углеродным атомом бензольного ядра
- Молекулы могут содержать одну или несколько карбоксильных групп: монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые и т. д. кислоты



Бензойная
кислота



Салициловая
кислота



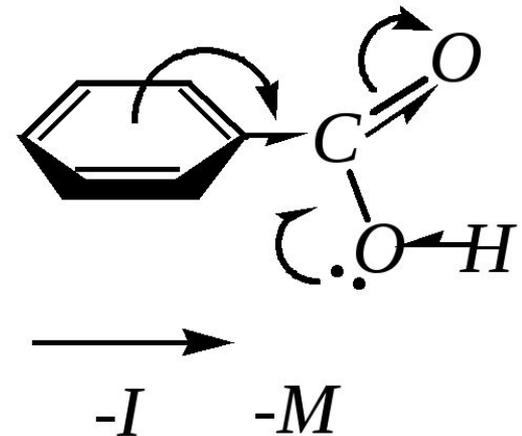
Фталевая
кислота

Особенности строения

- Карбоксильная группа в молекуле бензойной кислоты оказывает по отношению к ароматическому кольцу отрицательный индуктивный и мезомерный эффекты.

Электронная плотность на кольце понижена, особенно в орто- и пара-положениях.

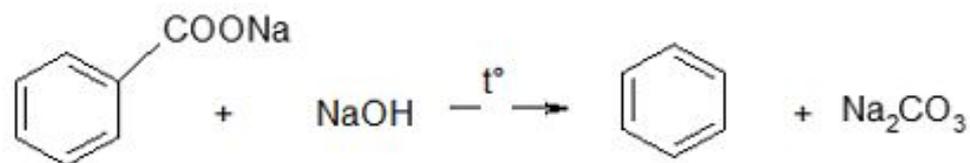
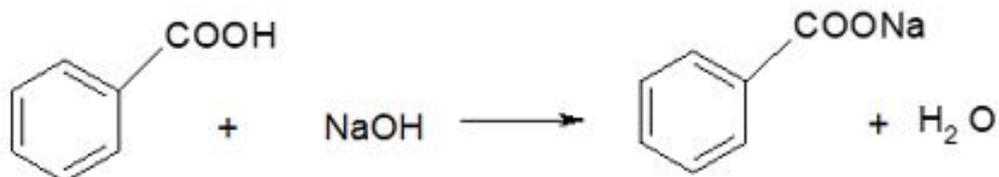
- Реакции замещения водорода в кольце протекают с трудом
- Кислотность ароматических кислот выше, чем алифатических



Химические свойства

1. Реакции по карбоксильной группе

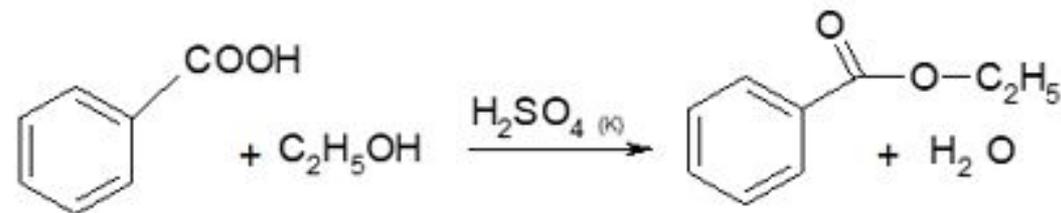
Взаимодействие
с щелочами



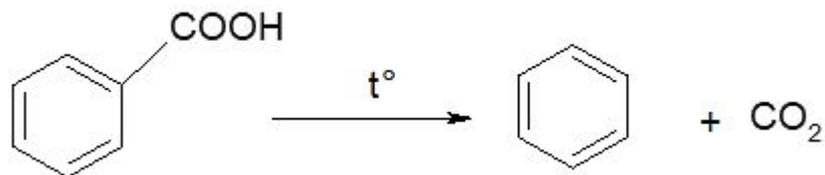
Взаимодействие
с
гидрокарбонато
м натрия



Реакция
этерификации

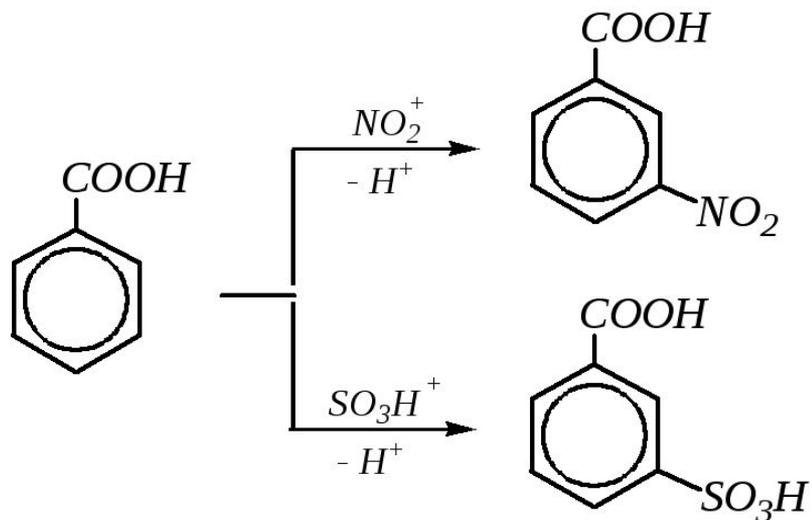


Декарбоксилирование



2. Реакции по ароматическому ядру. Замещение водорода

Карбоксильная группа оказывает электроноакцепторное влияние на бензольное кольцо, в связи с чем уменьшает электронную плотность на кольце и направляет вступающий электрофил преимущественно в **мета-положение**



Применение ароматических кислородсодержащих соединений

- Основная часть производимого в мире фенола используется для получения феноло-формальдегидных смол. Кроме того, фенолы и их производные находят применение в производстве ПАВ, сельском хозяйстве (пестициды), медицине

