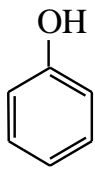


ЛЕКЦІЯ №23

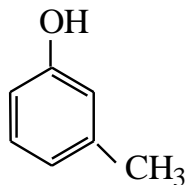
РОЗДІЛ 26. ФЕНОЛИ (ГІДРОКСИАРЕНИ)

Феноли (ареноли або гідроксиарени) – сполуки, у яких гідроксильна група сполучена безпосередньо з бензеновим ядром.

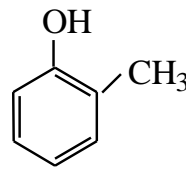
Назви гідроксипохідних бензену та інших ароматичних карбоциклічних сполук отримують додаванням до назви гідрокарбону суфіксів *-ол*, *-діол* і т. д. Для багатьох фенолів збереглися тривіальні назви:



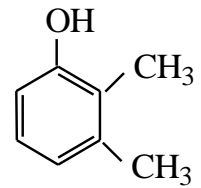
фенол



m-крезол

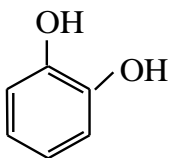


p-крезол

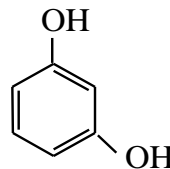


2,3-ксиленол

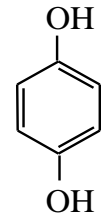
Феноли бувають *одно-*, *дво-* і *триатомні*, залежно від кількості гідроксильних груп:



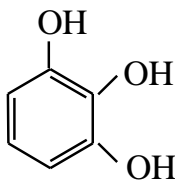
пірокатехол



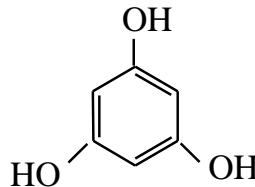
резорцинол



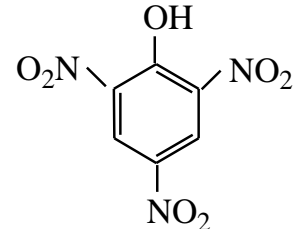
гідрохінол



пірогалол



флороглуцинол



пікринова кислота

У разі присутності в молекулі старшої групи наявність гідроксильної групи позначається префіксом *гідрокси-*:

o-гідроксибензойна (саліцилова) кислота *o*-HO-C₆H₄-COOH

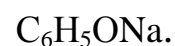
Радикалам ArO- дають назви додаванням суфікса *-окси* до назви радикала, наприклад:

бензилокси



Аніони, похідні від фенолів, отримують назву заміною *-ол* на *-олят* (*-оксид*):

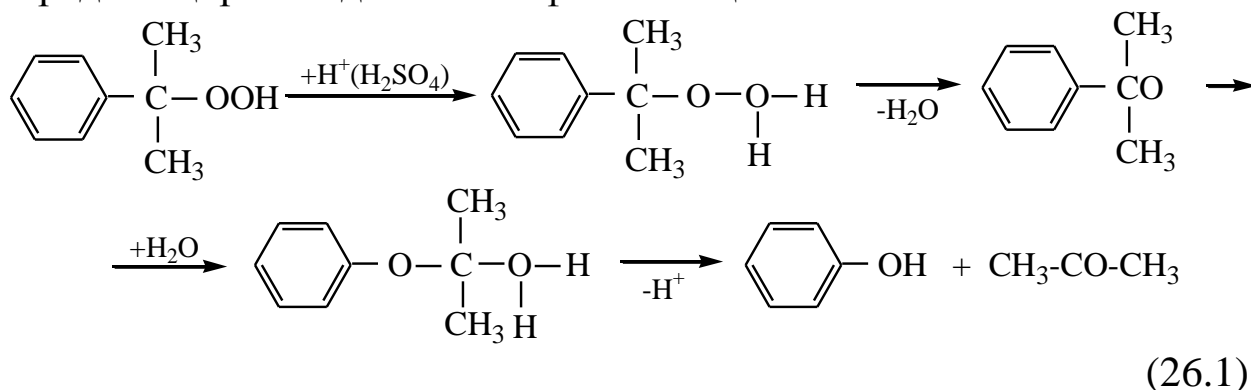
фенолят натрію або натрій феноксид



26.1 Одноатомні феноли

Методи одержання

1. З аренсульфононих кислот (реакція лужного сплаву – розділ 4).
2. З галогенбензенів (розділ 4).
3. З ізопропілбензену (кумолу) – Р. Удріс, П. Сергєєв, Б. Кружалов (1942 р.). Окиснення ізопропілбензену приводить до утворення *гідропероксиду ізопропілбензену*, який у кислому середовищі розкладається на фенол й ацетон за схемою:

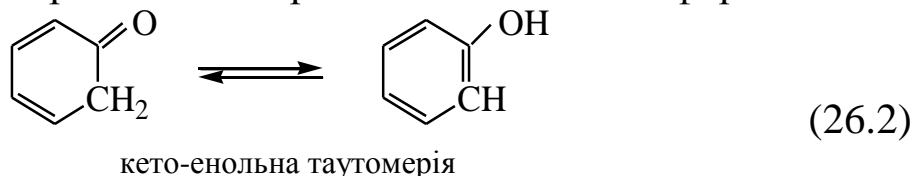


4. Розклад солей діазонію (розділ 8).
5. **Суша перегонка кам'яного вугілля.** Під час неї утворюється кам'яновугільна смола, яка розділяється на:
 - а) легку оливу – до 170°C (арени – бензен, толуен, ксилени);
 - б) середню оливу – 170–230°C (в основному – фенол);
 - в) важку оливу – 230–270°C (крезоли, ксиленоли);
 - г) антраценову оливу – 270–340°C (в основному антрацен).

Фізичні й хімічні властивості

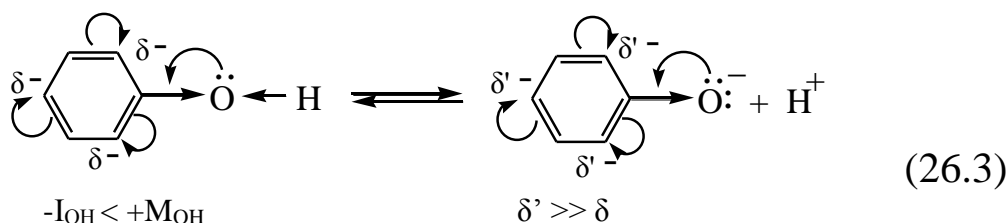
Феноли одноатомні – безколірні рідини або кристалічні речовини.

1. Кислотність фенолів. Відомо, що більшість фенолів існують виключно в енольній формі. Така стійкість зумовлена більш високим ступенем спряження в порівнянні з кетонною формою:



Таке спряження неподіленої пари електронів атома кисню з π -електронною системою бензенового ядра (*p*- π -спряження) зміщує електронну густину до бензенового ядра (*поляризація зв'язку O-H*) і сприяє відщепленню протона (прояв кислотних властивостей) з утворенням *фенолят-іона*. У фенолят-іоні негативний заряд атома

оксигену значною мірою делокалізований, що підвищує його стабільність:

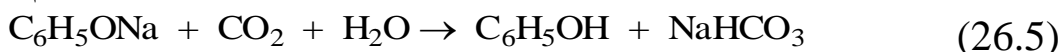


Феноли є більш сильними кислотами ніж аліфатичні спирти. Їх кислотність залежить від природи замісника в ядрі:



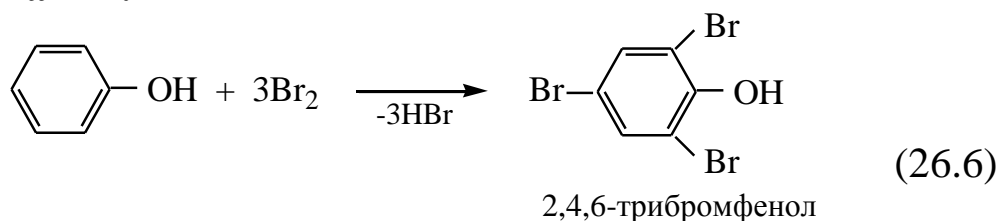
Електроноакцепторні замісники збільшують кислотність, а електронодонорні – зменшують. Наприклад, *тринітрофенол* (*пикринова кислота* – розділ 4) за силою кислот наближається до мінеральних.

У загальному, кислотність фенолів відносно невелика й менша від кислотності карбонатної кислоти H_2CO_3 , що підтверджується такою реакцією:



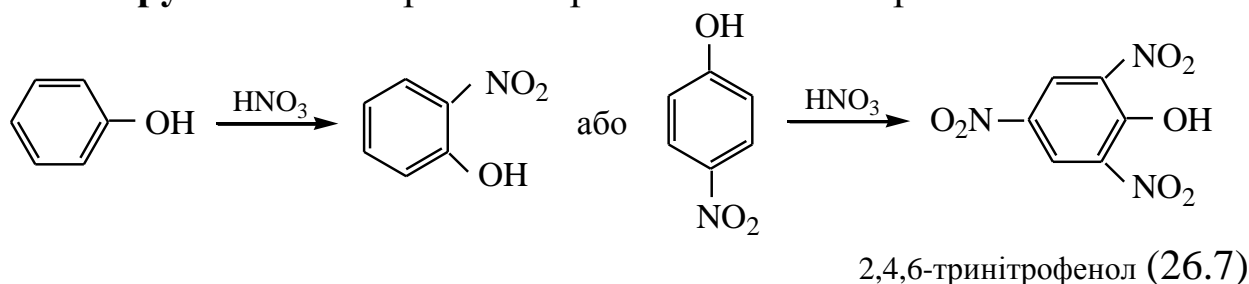
2. Реакції електрофільного заміщення у фенолів. Феноли реагують з електрофільними реагентами значно легше, ніж бензен і його гомологи.

2.1. Галогенування:

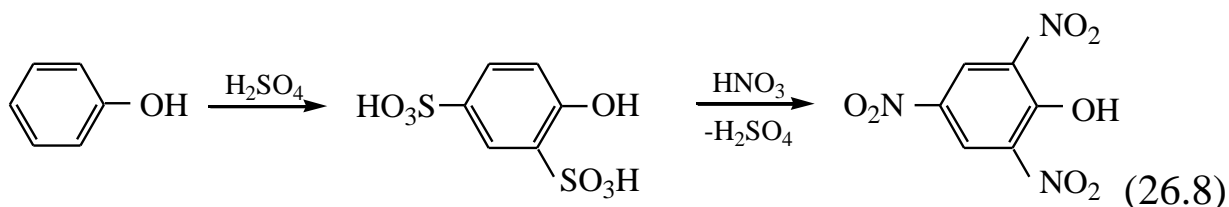


Реакції галогенування, як правило, не потребують каталізатора.

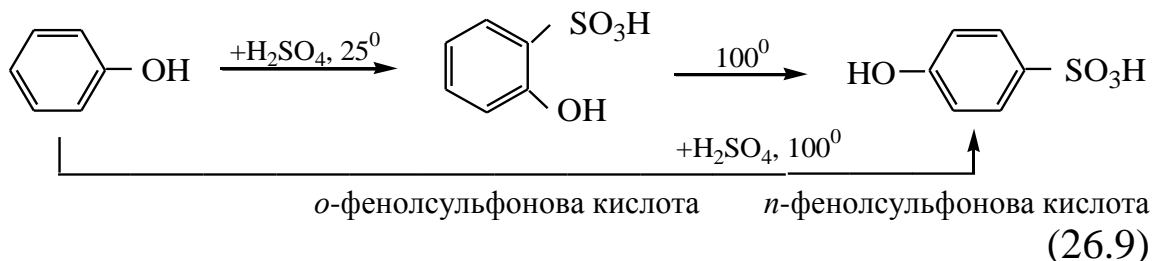
2.2. Нітрування. Утворення пікринової кислоти протікає за схемою:



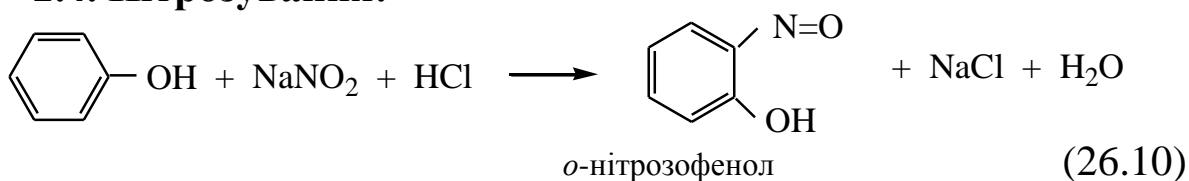
Тут подана схема проведення реакції. Насправді через високу окиснювальну здатність нітратної кислоти фенол спочатку сульфують, а далі нітрують:



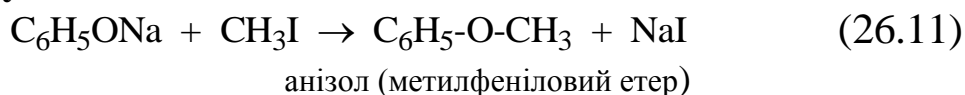
2.3. Сульфування. Під час сульфування співвідношення *o*- і *n*-ізомерів визначається температурою:



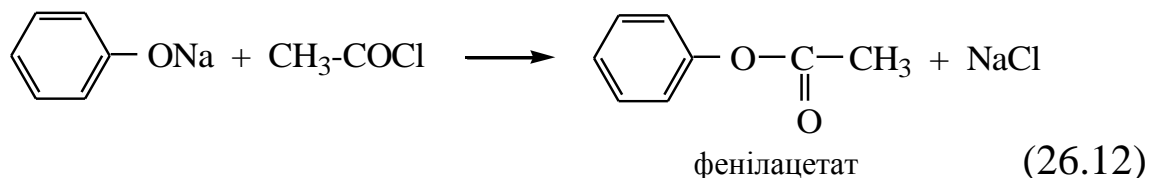
2.4. Нітрузування:



2.5. Алкілування:

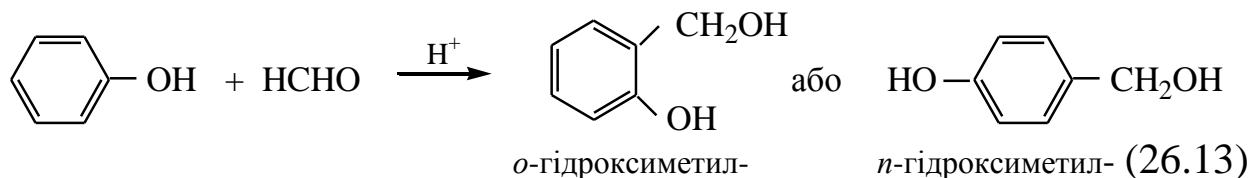


2.6. Ацилювання:

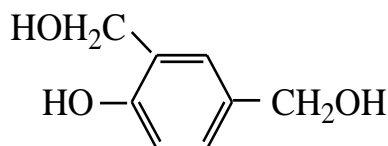


3. Реакції поліконденсації з альдегідами (отримання фенолформальдегідних смол).

Феноли в присутності кислот або основ вступають у реакцію навіть з такими слабкими електрофілами, як альдегіди й кетони:

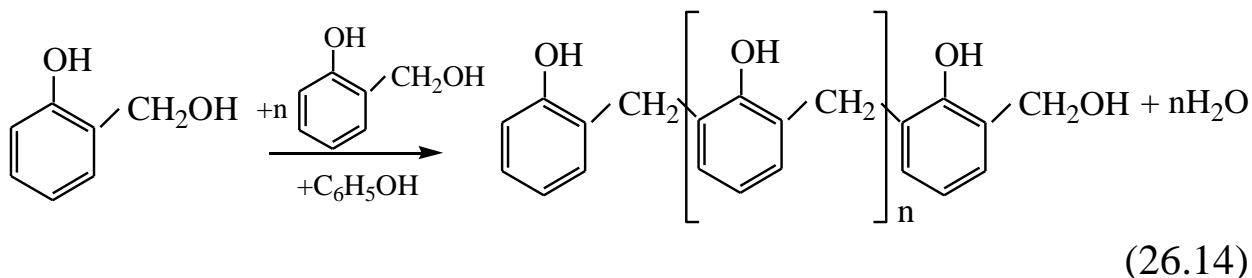


У більш жорстких умовах утворюється *2,4*-дигідроксиметилфенол:

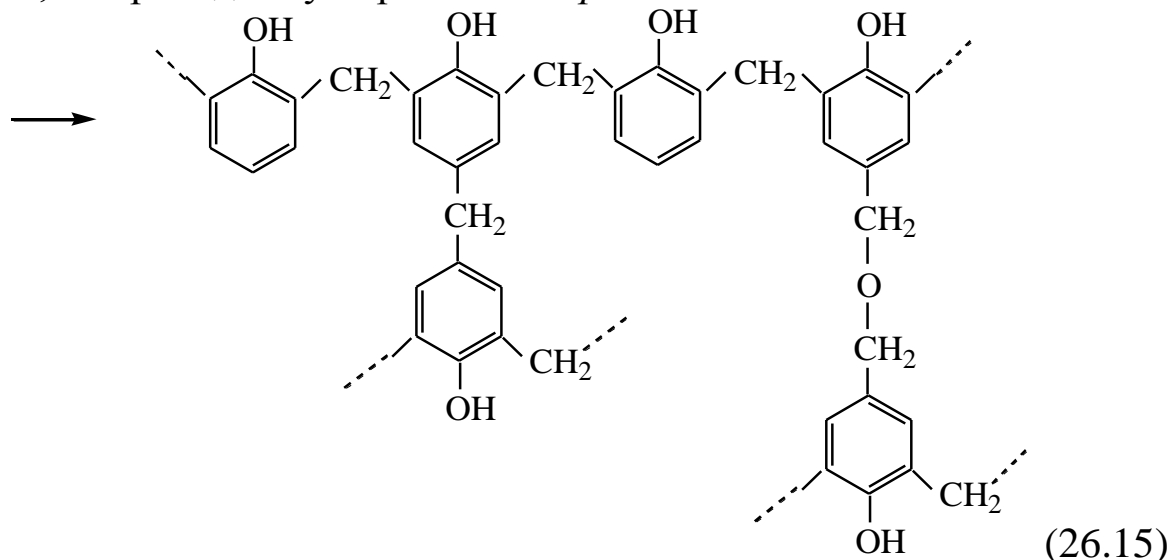


За співвідношення альдегід:фенол як 1:1,2 за кімнатної температури в кислому середовищі утворюються лінійні полімери – *новолаки*.

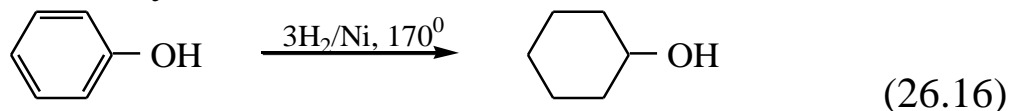
Новолачні смоли належать до *термопластів*, тому що плавляться за нагрівання і розчиняються:



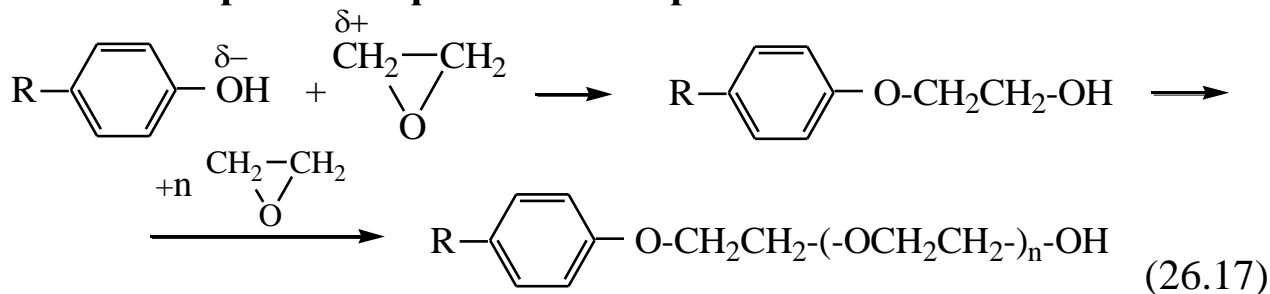
У випадку надлишку формальдегіду (2:1) у лужному середовищі утворюються *термореактивні полімери (реактопласти)* – розчинні *резолі розгалуженої будови*, які за нагрівання не плавляться, а переходять у нерозчинні – *резити*:



4. Каталітичне гідрування фенолу використовують для отримання циклогексанолу:

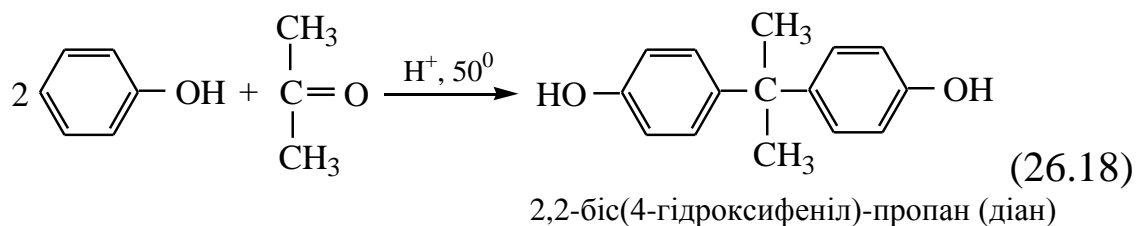


5. Отримання фенолових етерів поліетиленгліколю:



За R=C₈H₁₇ (октил) утворюється поверхнево-активна речовина неіоногенного типу ОП-7 (за n=7) і ОП-10 (за n=10).

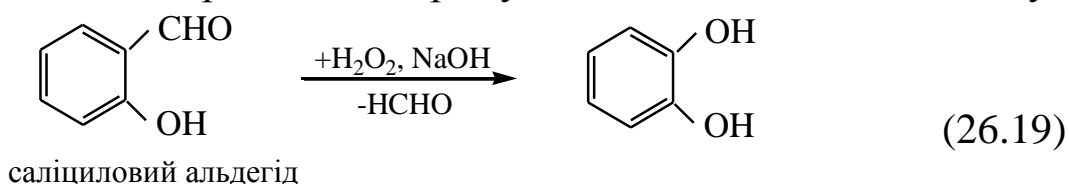
6. Отримання діану або бісфенолу-А:



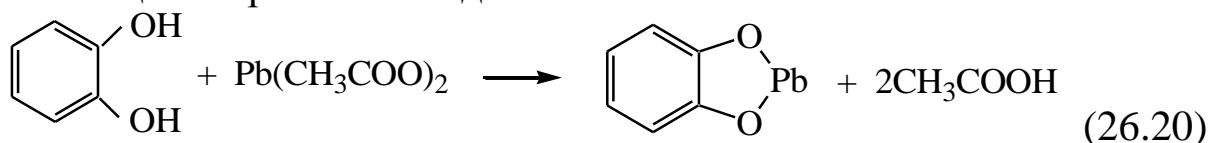
Сполуки типу бісфенолу-А використовують для синтезу епоксидних смол під час поліконденсації з епіхлоргідрином.

26.2 Двохатомні феноли

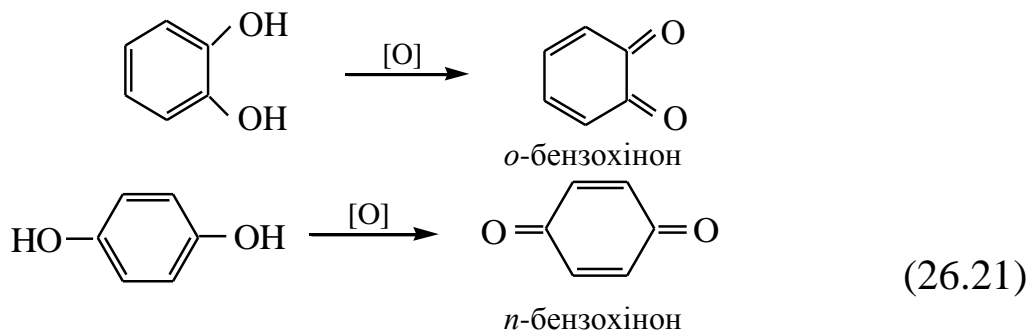
Отримують тими ж методами, що й одноатомні, але існують і спеціальні методи. Пірокатехол отримують із саліцилового альдегіду:



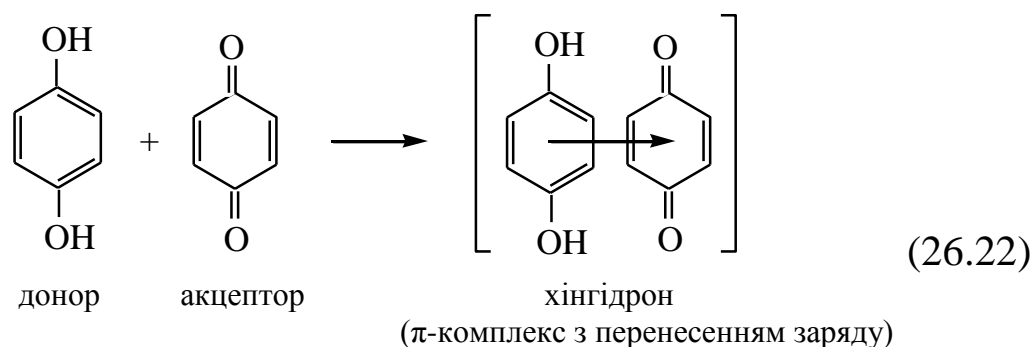
За хімічними властивостями вони схожі на фенол і є слабкими двохосновними кислотами. Причому кислотність двохатомних фенолів вища в порівнянні з одноатомними:



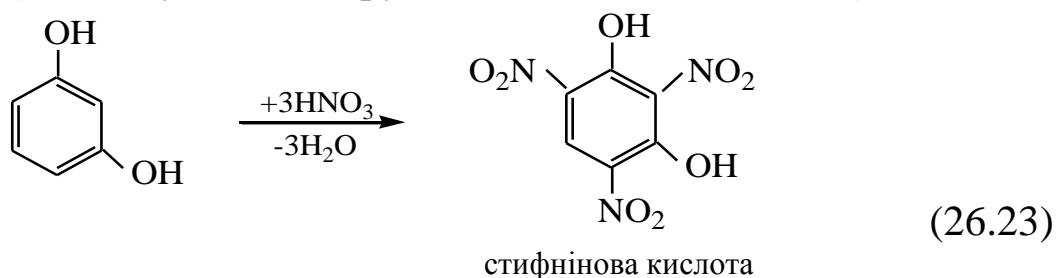
Двохатомні феноли легко окиснюються і тому є сильними відновниками:



Окиснення гідрохінолу протікає через стадію утворення хінгідрону:



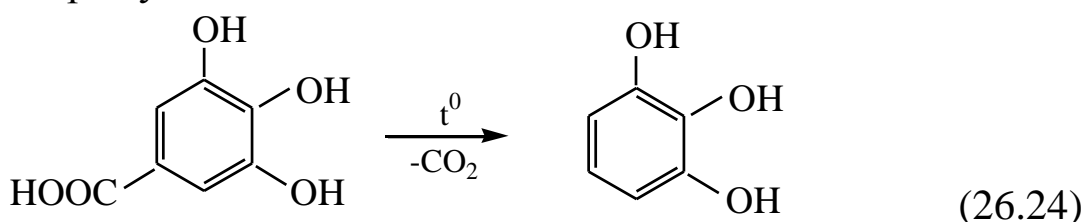
Двохатомні феноли легко вступають у реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, ацилювання тощо).



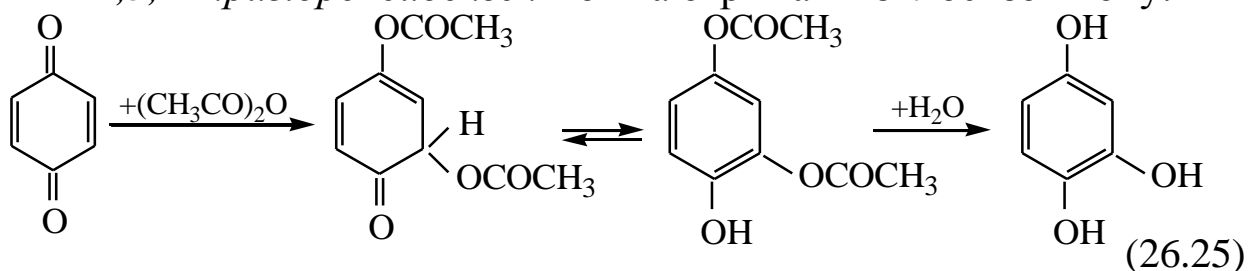
26.3 Трьохатомні феноли



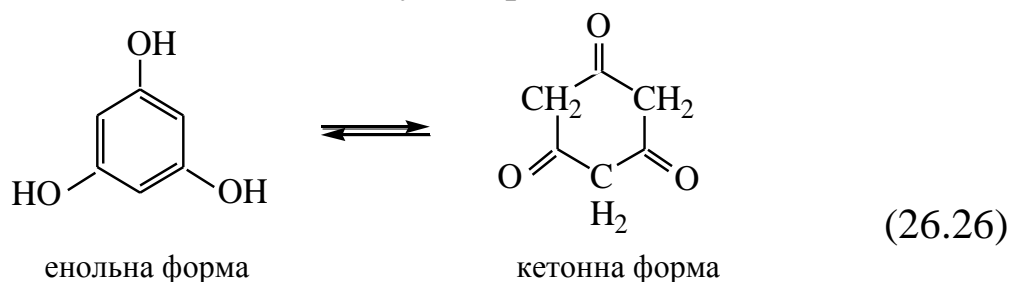
Їх методи отримання аналогічні до раніше наведених. Пірогалол отримують із галової кислоти за схемою:



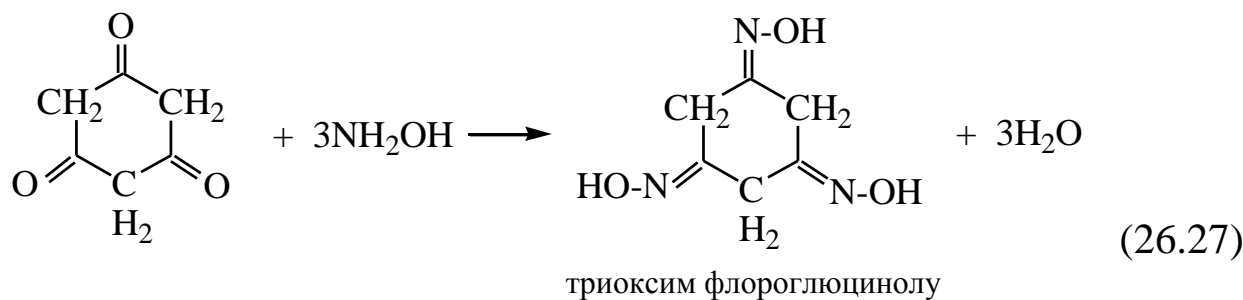
1,3,4-тригідроксибензен можна отримати із *n*-бензохінону:



Флороглуцінол здатний до таутомерії за схемою:



Відомо, що кетонна форма флороглуцінолу з гідроксиламіном утворює *триоксим*:



Окремі представники фенолів

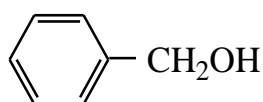
Фенол – отримують у промисловості синтетичним шляхом (90 %) і 10 % із кам'яновугільної смоли. Основним синтетичним методом є кумольний (Уріс–Сергєєв), за яким отримують 50 % фенолу. Його використовують у виробництві пластмас (фенолформальдегідні смоли); циклогексанолу, необхідного для отримання синтетичних волокон, стабілізаторів полімерів; поверхнево-активних речовин; барвників тощо.

Крезолі – одержують із продуктів сухої перегонки кам'яного й бурого вугілля, сланцю, торфу, а також синтетичним методом із толуєну. Використовують для отримання синтетичних смол, барвників, антиоксидантів, ліків тощо.

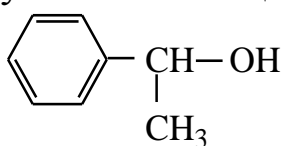
Двохатомні феноли використовують як відновники у фотографії, для синтезу антиоксидантів, інгібіторів радикальних процесів полімеризації.

26.4 Ароматичні спирти (арилалканолі)

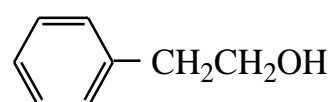
Ароматичні спирти – сполуки, у яких гідроксильна група зв'язана з атомом карбону бічного ланцюга:



бензиловий спирт
(α -спирт)



1-феніл-1-етанол
(β -спирт)



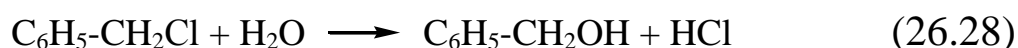
2-феніл-1-етанол
(трояндовий спирт)

За номенклатурою IUPAC їх назви утворюють шляхом додавання назви радикалу (Ar), який заміщає водень, до назви алканолу. Збережені також тривіальні назви.

Радикалам RO- дають назви додаванням суфікса *-окси* до назви радикала, наприклад: бензилокси $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-$ і, відповідно, аніони – натрій бензилоксид $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{ONa}$ (бензилалкоголят натрію або бензилат натрію).

Методи одержання

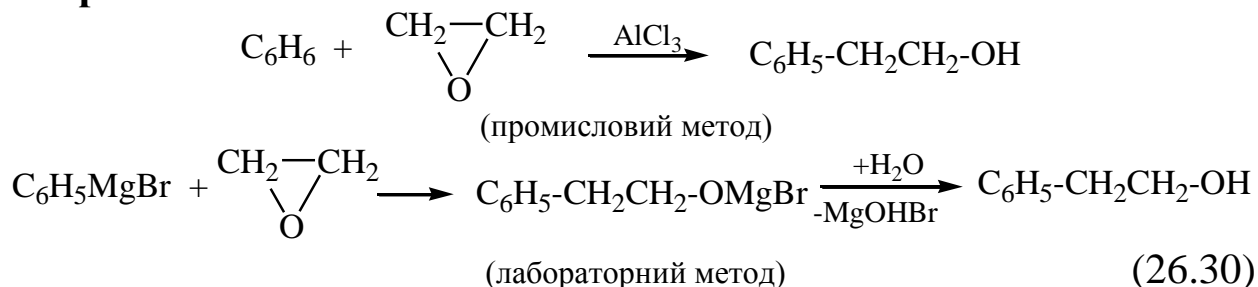
1. Гідроліз галогенпохідних:



2. Відновлення бензальдегіду:



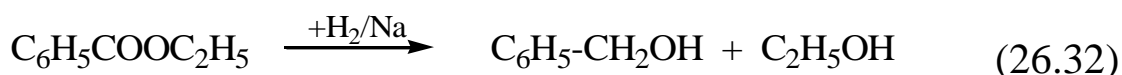
3. Отримання 2-фенілетанолу-1 із бензену й реактивів Гріньяра:



4. Реакція Канніцаро (у присутності КОН):



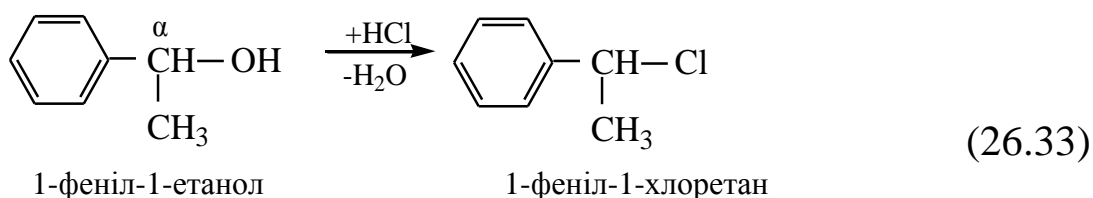
5. Відновлення естерів ароматичних кислот:



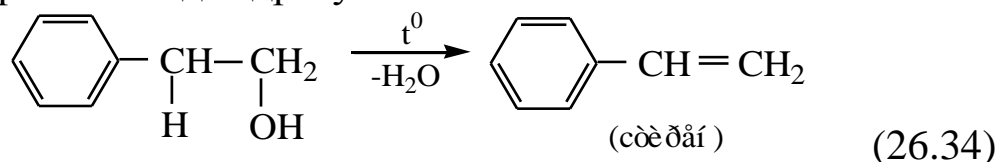
Хімічні властивості

За хімічними властивостями ароматичні спирти схожі на алканоли. Проте існують і відмінності:

1. Спирти з ОН-групою в α -положенні до бензенового ядра легко заміщуються на галоген:



2. β -Спирти легко дегідратуються:



Окремі представники

- **бензиловий спирт** є в естерних оливах деяких рослин. Використовують у парфумерії і лакофарбовій промисловості;
- **2-феніл-1-етанол** – складова частина трояндової оливи. Застовують у парфумерних композиціях.