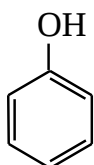


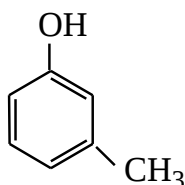
Курта С.А. Органічна хімія.
ЛЕКЦІЯ №23
РОЗДІЛ 26. ФЕНОЛИ (ГІДРОКСИАРЕНИ)

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

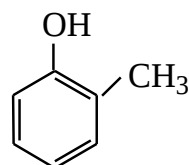
Назви гідроксипохідних бензену та інших ароматичних карбоциклічних сполук отримують додаванням до назви гідрокарбону суфіксів *-ол*, *-діол* і т. д. Для багатьох фенолів збереглися тривіальні назви:



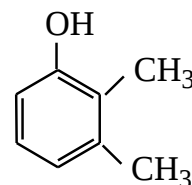
фенол



м-крезол

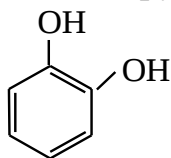


п-крезол

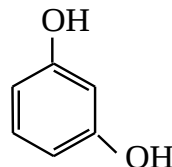


2,3-ксиленол

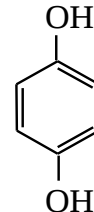
Феноли бувають *одно-*, *дво-* і *триатомні*, залежно від кількості гідроксильних груп:



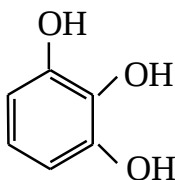
пірокатехол



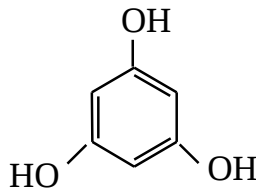
резорцинол



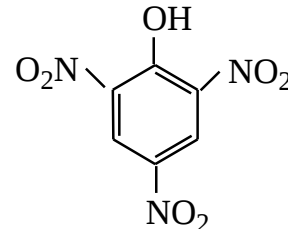
гідрохінол



пірогалол
кислота



флороглюцинол



пікринова

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

о-гідроксибензойна (саліцилова) кислота $o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$

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

бензилокси

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-}$

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

фенолят натрію або натрій феноксид

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$.

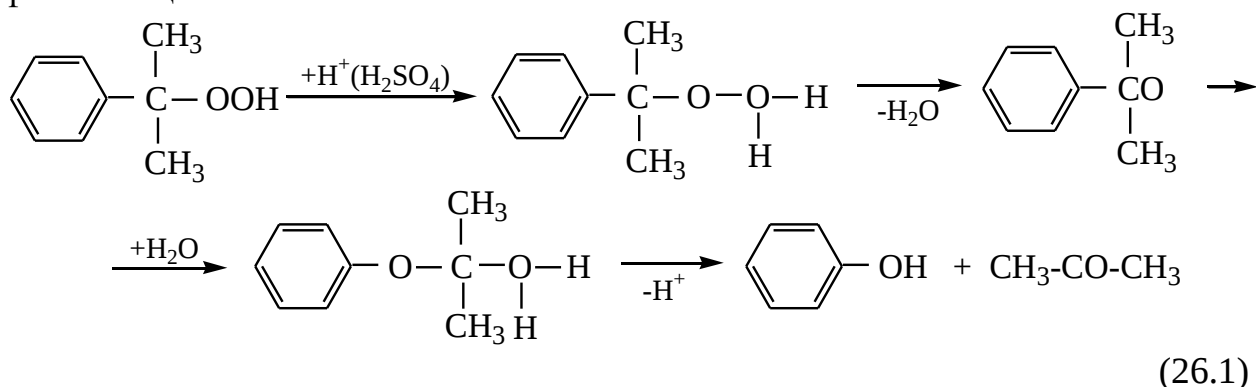
26.1 Одноатомні феноли

Методи одержання

1. З аренсульфонових 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. **Суха 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).

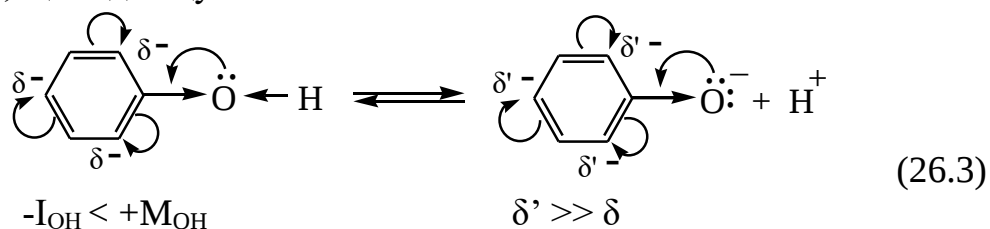
Фізичні й хімічні властивості

Феноли одноатомні – безколірні рідини або кристалічні речовини.

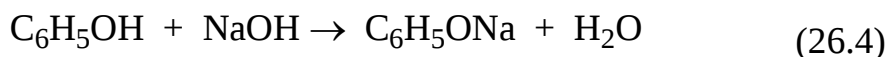
1. Кислотність фенолів. Відомо, що більшість фенолів існують виключно в енольній формі. Така стійкість зумовлена більш високим ступенем спряження в порівнянні з кетонною формою:



Таке спряження неподіленої пари електронів атома оксигену 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:

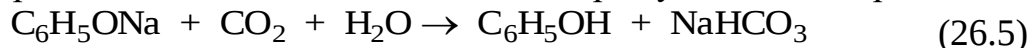


Феноли є більш сильними кислотами ніж аліфатичні спирти. Їх кислотність залежить від природи замісника в ядрі:



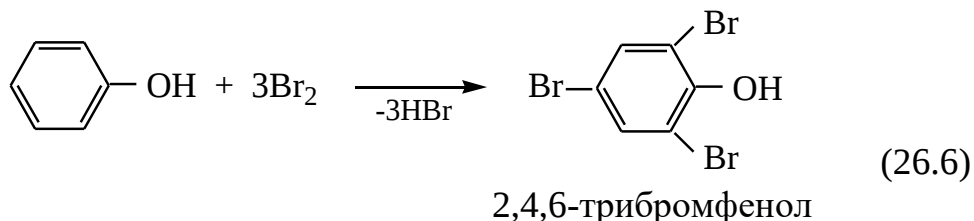
Електроноакцепторні замісники збільшують кислотність, а електронодонорні – зменшують. Наприклад, *тринітрофенол* (*пiкринова кислота* – розділ 4) за силою кислот наближається до мінеральних.

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.

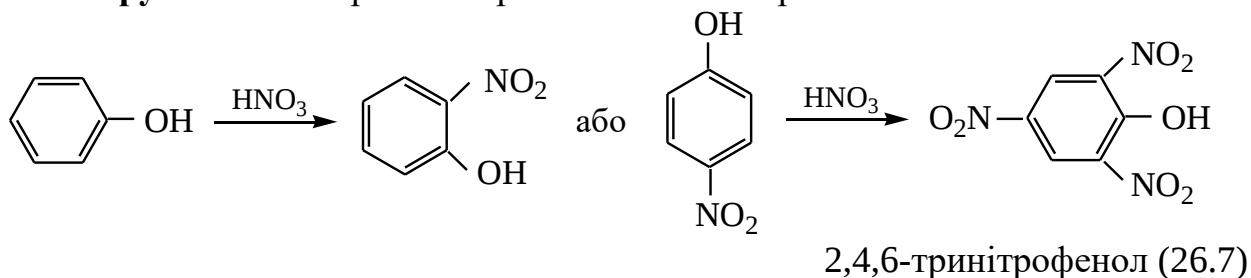
2.1. Галогенування:



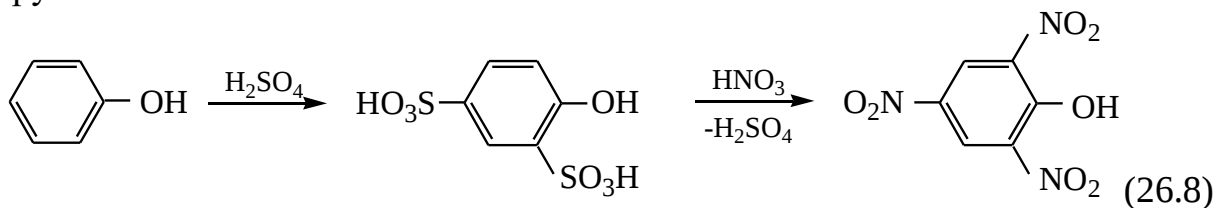
Реакції галогенування, як правило, не потребують каталізатора.

2.2. Нітрування.

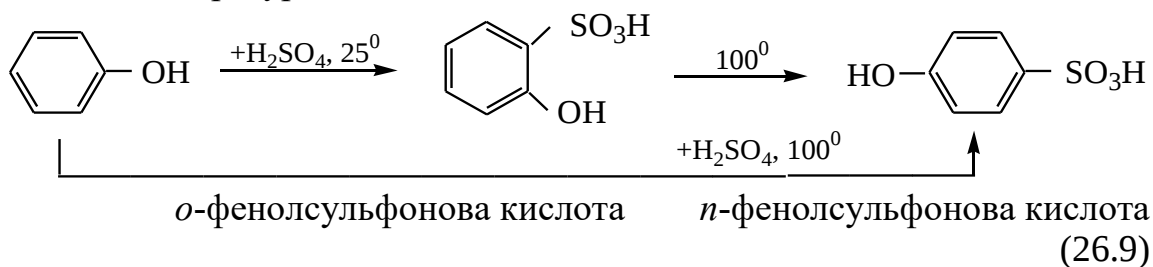
Утворення пікринової кислоти протікає за схемою:



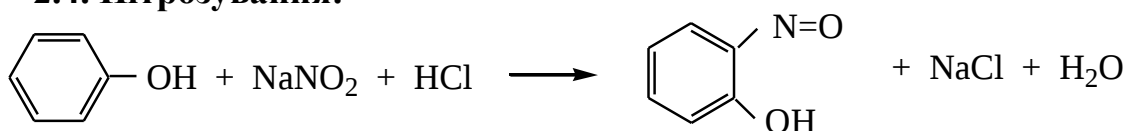
Тут подана схема проведення реакції. Насправді через високу окиснювальну здатність нітратної кислоти фенол спочатку сульфують, а далі нітрують:



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

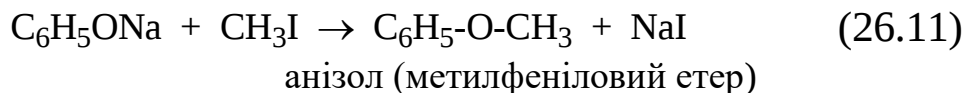


2.4. Нітрозування:

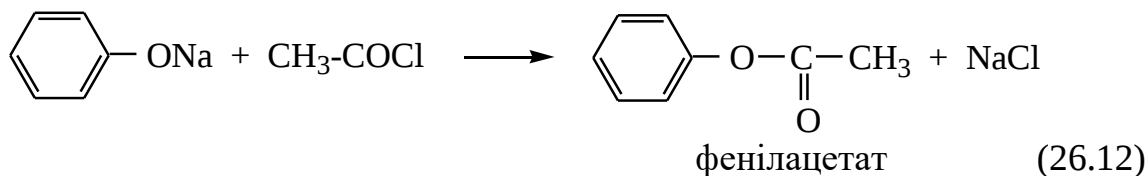


o-нітрозофенол
(26.10)

2.5. Алкілювання:

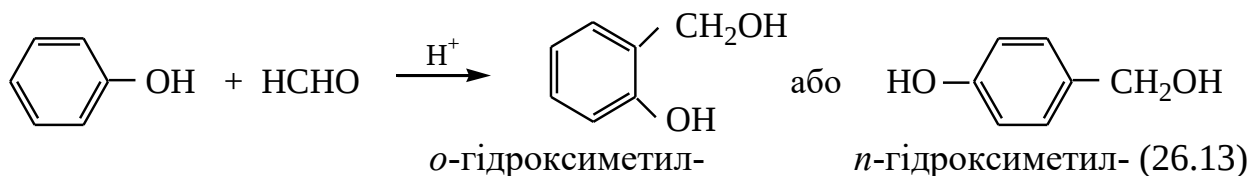


2.6. Ацилювання:

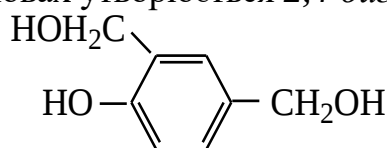


3. Реакції поліконденсації з альдегідами (отримання фенол-формальдегідних смол).

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

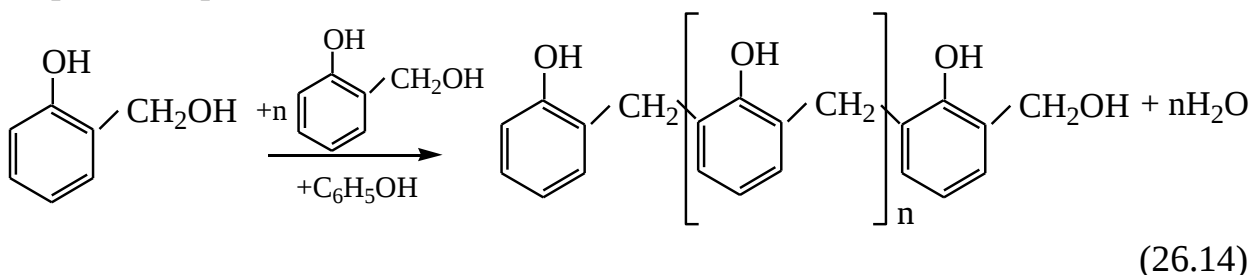


У більш жорстких умовах утворюється 2,4-дигідроксиметилфенол:

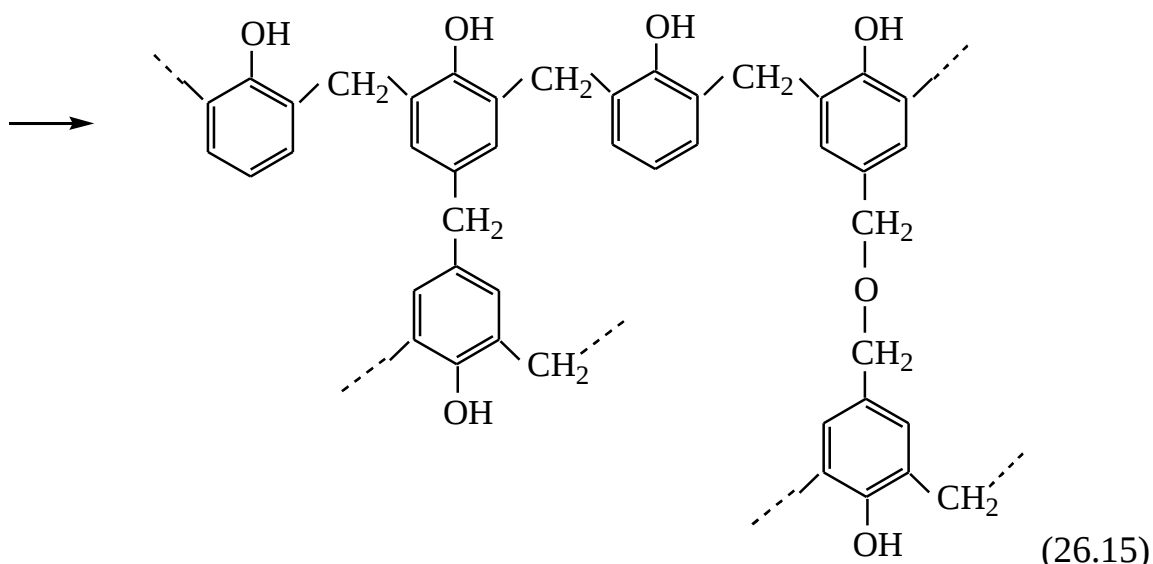


За співвідношення альдегід:фенол як 1:1,2 за кімнатної температури в кислому середовищі утворюються лінійні полімери – *новолаки*.

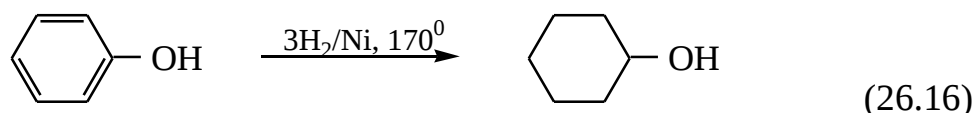
Новолачні смоли належать до *термопластів*, тому що плавляться за нагрівання і розчиняються:



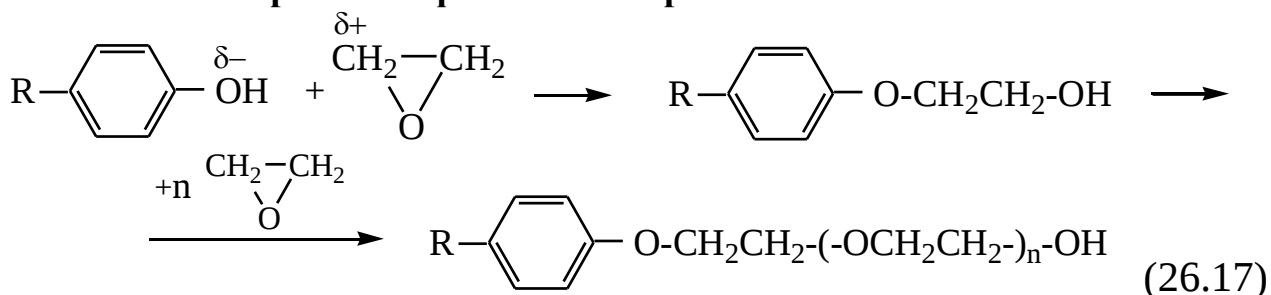
У випадку надлишку формальдегіду (2:1) у лужному середовищі утворюються *термореактивні полімери (реактопласти)* – розчинні *резол* з розгалуженої будови, які за нагрівання не плавляться, а переходять у нерозчинні – *резити*:



4. Каталітичне гідрування фенолу використовують для отримання циклогексанолу:

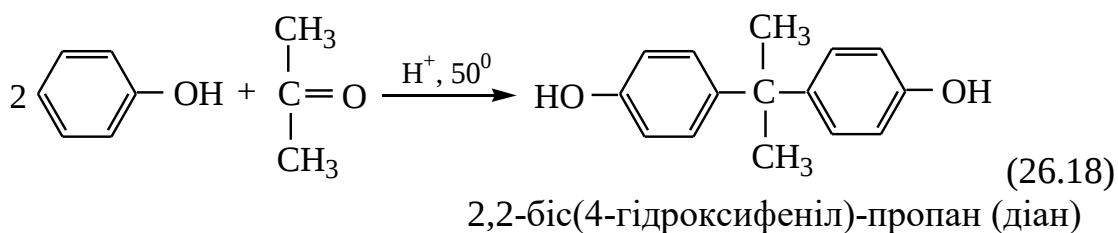


5. Отримання фенолових етерів поліетиленгліколю:



За $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$ (октил) утворюється поверхнево-активна речовина неіоногенного типу ОП-7 (за $n=7$) і ОП-10 (за $n=10$).

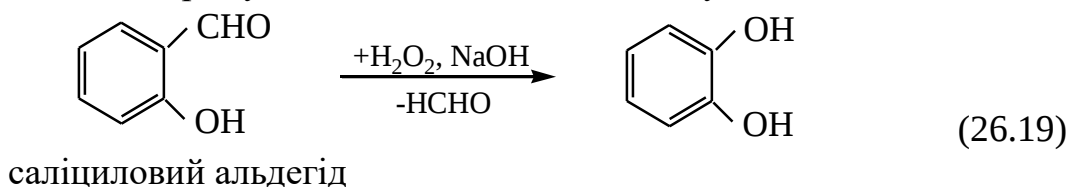
6. Отримання діану або бісфенолу-А:



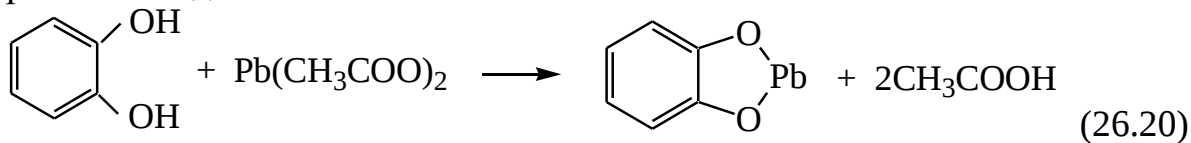
Сполуки типу бісфенолу-А використовують для синтезу епоксидних смол під час поліконденсації з епіхлоргідрином.

26.2 Двохатомні феноли

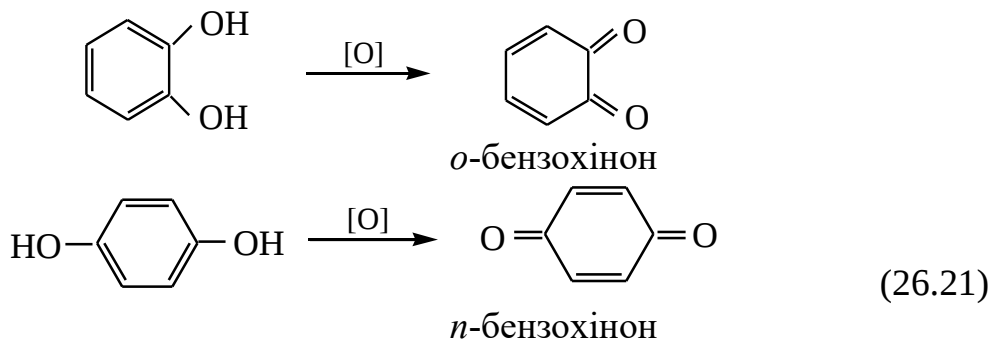
Отримують тими ж методами, що й одноатомні, але існують і спеціальні методи. Пірокатехол отримують із саліцилового альдегіду:



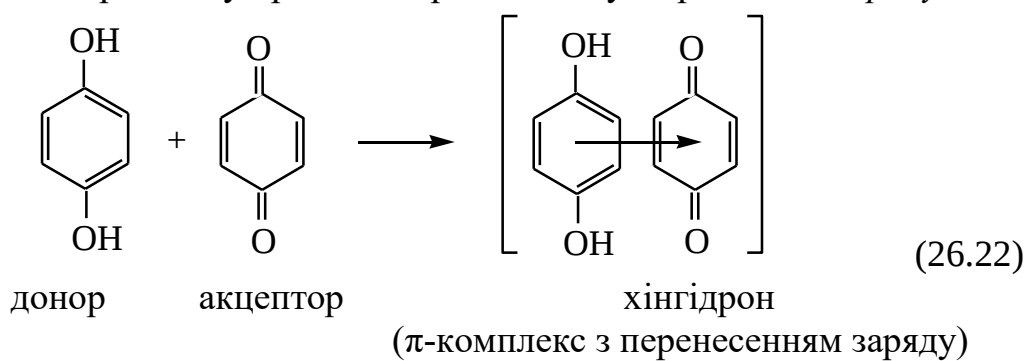
За хімічними властивостями вони схожі на фенол і є слабкими двохоновними кислотами. Причому кислотність двохоновних фенолів вища в порівнянні з одноатомними:



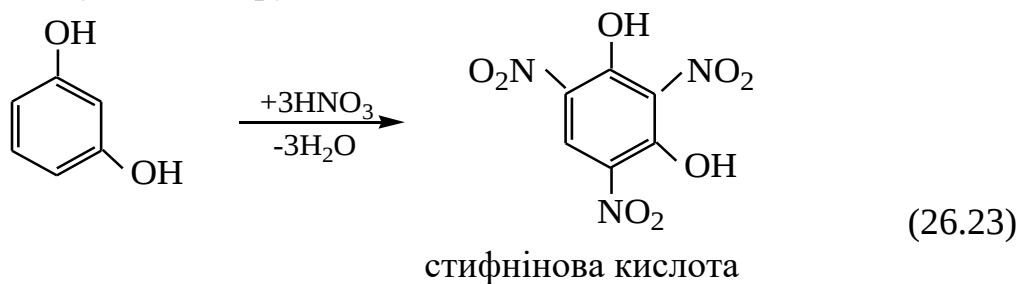
Двохатомні феноли легко окиснюються і тому є сильними відновниками:



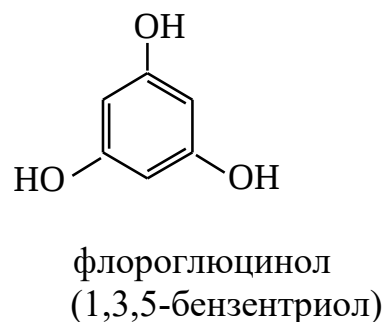
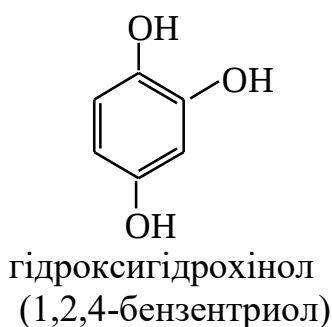
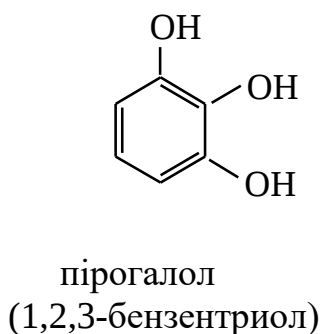
Окиснення гідрохінолу протікає через стадію утворення *хінгідрону*:



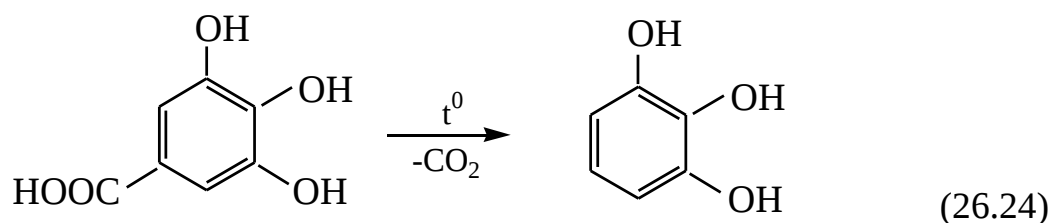
Двохатомні феноли легко вступають у реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, ацилювання тощо).



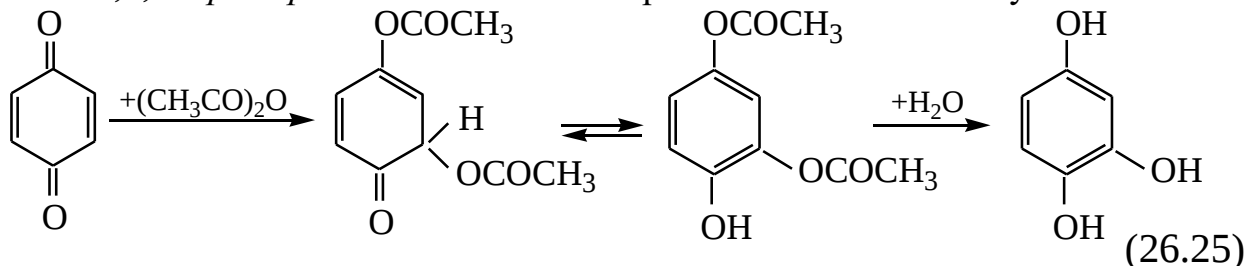
26.3 Трьохатомні феноли



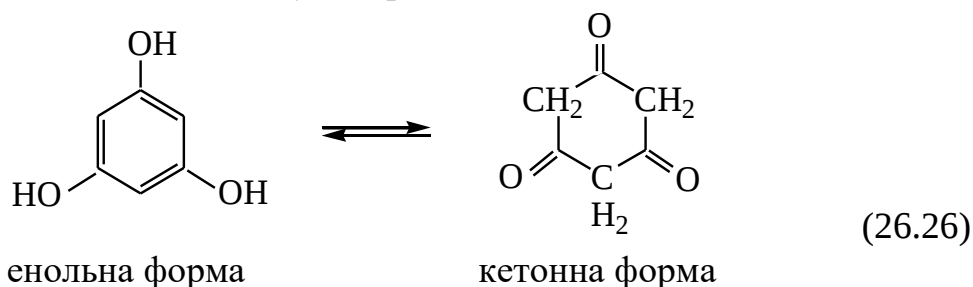
Їх методи отримання аналогічні до раніше наведених. *Пірогалол* отримують із галлової кислоти за схемою:



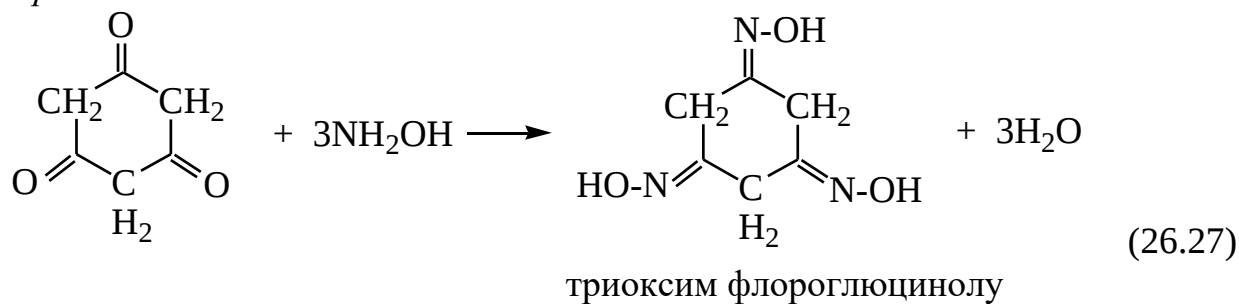
1,3,4-тригідроксибензен можна отримати із *p*-бензохінону:



Флороглюцинол здатний до таутомерії за схемою:



Відомо, що кетонна форма флороглюцинолу з гідроксиламіном утворює триоксим:



Окремі представники фенолів

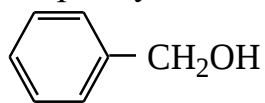
Фенол – отримують у промисловості синтетичним шляхом (90 %) і 10 % із кам'яновугільної смоли. Основним синтетичним методом є кумольний (Уріс–Сергєєв), за яким отримують 50 % фенолу. Його використовують у виробництві пластмас (фенолформальдегідні смоли); циклогексанолу, необхідного для отримання синтетичних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

Крезоли – 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.

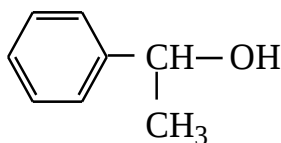
Двохатомні феноли використовують як відновники у фотографії, для синтезу антиоксидантів, інгібіторів радикальних процесів полімеризації.

26.4 Ароматичні спирти (арилалканоли)

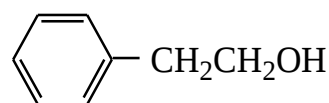
Ароматичні спирти – сполуки, у яких гідроксильна група зв'язана з атомом карбону бічного ланцюга:



бензиловий спирт
(α -спирт)



1-феніл-1-етанол
(β -спирт)



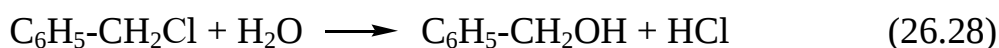
2-феніл-1-етанол
(трояндовий спирт)

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

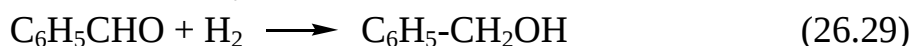
Радикалам RO- дають назви додаванням суфікса *-окси* до назви радикала, наприклад: бензилокси $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-}$ і, відповідно, аніони – натрій бензилоксид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-ONa}$ (бензилалкоголят натрію або бензилат натрію).

Методи одержання

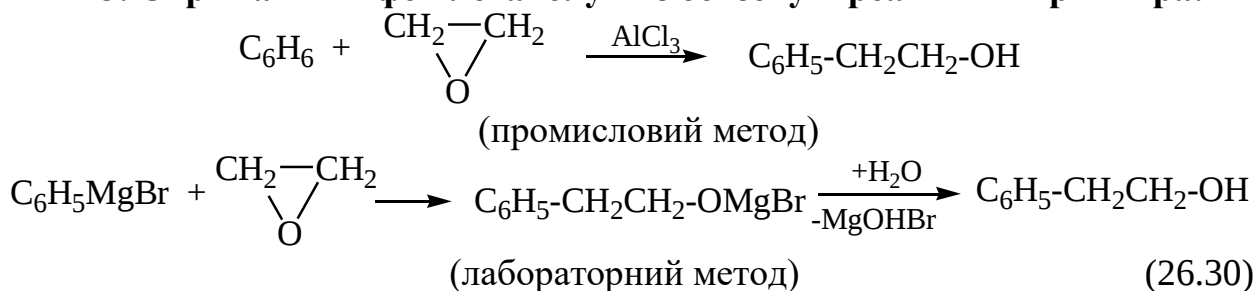
1. Гідроліз галогенпохідних:



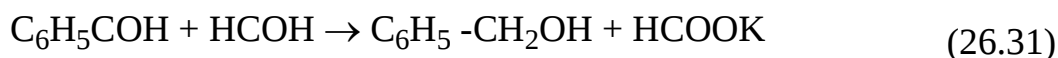
2. Відновлення бензальдегіду:



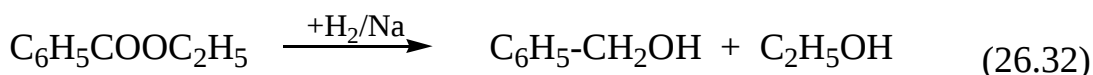
3. Отримання 2-фенілетанолу-1 із бензену й реактивів Грин'єра:



4. Реакція Канніцаро (у присутності KOH):



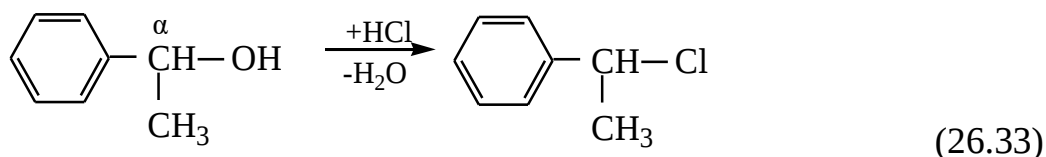
5. Відновлення естерів ароматичних кислот:



Хімічні властивості

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

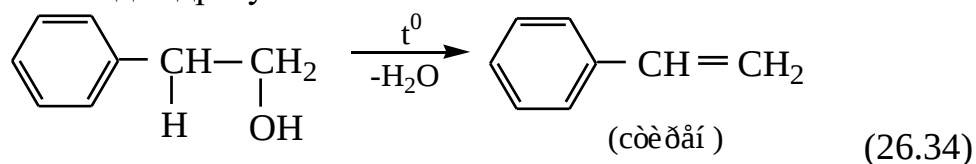
1. Спирти з OH-групою в α -положенні до бензенового ядра легко заміщуються на галоген:



1-феніл-1-етанол

1-феніл-1-хлоретан

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.

Питання для самоконтролю . Феноли та ароматичні спирти

1. Двохатомні феноли: пірокатехін, резорцин, гідрохінон: одержання, властивості, використання.
2. Триатомні феноли. Таутометрія флороглюцину.
3. Напишіть структурні формули таких сполук: *n*-нітрофенолу; *o*-крезолу; 2-бромфенолу, 1-феніл-1-пропанолу.
4. Напишіть структурні формули сполук: *m*-бромфенолу; *n*-метокситолуєну; *n*-гідроксиметилнітробензену; пікринової кислоти.
5. Напишіть структурні формули ізомерних ароматичних гідроксисполук складу C₇H₈O і назвіть їх.
6. Які сполуки отримують при лужному гідролізі таких сполук: хлоробензену; *o*-нітрохлоробензену; бензенсульфонової кислоти?
7. З бензену отримайте: а) 4-бромфенол; б) 3-нітроанізол; в) 2,4-діамінофенол.
8. З бензену отримайте: а) трибромфенол; б) 4-нітрофенетол; в) дифеніловий етер.
9. З бензену отримайте: а) пірокатехін; б) резорцин; в) гідрохінон.
10. Напишіть схеми отримання 4-бромфенолу, використовуючи: а) нітробензен; б) бензенсульфонову кислоту.
11. Напишіть схеми отримання *o*-крезолу і 2,6-динітрофенолу з бензену.
12. Наведіть схему отримання фенолу з бензену й 1-бутену через стадію утворення гідропероксиду *втор*-бутилбензену.
13. 2-Феніл-1-етанол отримайте за допомогою магнійорганічного синтезу, використовуючи як вихідні продукти: формальдегід, оксид етилену.
14. З бензену отримайте *n*-нітробензиловий спирт.
15. Феноли можна синтезувати з первинних ароматичних амінів через солі діазонію, нагріваючи водні розчини цих сполук. Напишіть схему синтезу цим способом *m*-нітрофенолу з бензену та нітрування останнього до утворення динітрофенолів. Назвіть усі речовини.

16. Отримайте пірокатехін з *n*-гідроксибензенсульфонової кислоти, використовуючи нітрування, десульфування, відновлення, діазотування. Напишіть реакцію окиснення пірокатехіну хромовою сумішшю.

17. З бензену, сульфатної кислоти, натрій гідроксиду й метилйодиду можна синтезувати анізол (метилфеніловий етер). Напишіть схеми реакцій і назвіть проміжні речовини.

18. Шляхом послідовних реакцій з *n*-нітротолуену отримайте *m*-метиланізол.

19. Укажіть як можна добути з бензену метилбензиловий етер ($C_6H_5CH_2OSCH_3$).

20. Які сполуки утворюються при взаємодії лужного розчину 4-бромофенолу з пропілйодидом, диметилсульфатом, етиловим естером бензенсульфонової кислоти?

21. Для 4-амінофенолу й *n*-гідроксиметиланіліну напишіть реакції з оцтовим ангідридом.

22. Як з бензену отримати анізол? Напишіть реакцію анізолу з бромом.

23. З толуену отримайте *n*-гідроксиметилфенол і напишіть для нього реакції з PCl_5 і $NaOH$.

24. Отримайте пірокатехін з *n*-гідроксибензенсульфонової кислоти. Напишіть реакцію окиснення пірокатехіну хромовою сумішшю.

25. Якими двома методами можна отримати фенол із бензену? Які продукти реакцій фенолу з: а) хлорангідридом бензойної кислоти; б) ангідридом оцтової кислоти; в) концентрованою сульфатною кислотою; г) бромною водою?

26. Які продукти утворяться при конденсації фенолу з формальдегідом у молярному співвідношенні 1:1? Що буде, коли подіяти на один з них водним розчином натрій гідроксиду? Напишіть схеми реакцій і назвіть речовини.

27. При струшуванні розчину фенолу з водним розчином гідроксиду натрію випадає білий осад. Поясніть це явище.

28. Поясніть, у чому відмінність між ароматичними спиртами й фенолами. Напишіть структурні формули ізомерних фенолів й ароматичних спиртів складу C_7H_8O .

29. Поясніть, чому фенол сильніша кислота, ніж етанол, а 2,4,6-тринітрофенол сильніша кислота, ніж фенол.

30. Порівняйте реакційну здатність бензилового спирту й фенолу.

31. Отримання спиртів і фенолів реакціями гідролізу. Механізм і продукти гідролізу.

32. Поясніть, чому бензиловий спирт, який є первинним спиртом, легко реагує з реактивом Лукаса?

33. Допустимо, що ви отримали розчин, який містить суміш фенолу й бензойної кислоти в діетиловому етері. Як виділити з нього фенол і бензойну кислоту?

34. За допомогою яких хімічних реакцій можна розділити суміші таких речовин: феноляту натрію і бензоату натрію; фенолу й бензилового спирту.

35. За допомогою яких хімічних реакцій можна розділити суміші таких речовин: фенолу й феноксіоцтової кислоти; фенолу й етанолу.

36. Напишіть схеми отримання *n*-крезолу й бензилового спирту й наведіть реакції, за допомогою яких можна розрізнити ці речовини.

37. Яку будову має речовина складу $C_6H_6O_2$, якщо відомо, що: 1) після обробки лугом вона реагує з хлористим ацетилом, утворюючи речовину складу $C_{10}H_{10}O_4$; 2) її можна отримати з бензену через відповідну дисульфонову кислоту? Напишіть схеми реакцій і назвіть речовини.

38. Напишіть структурну формулу ароматичної сполуки складу $C_6H_6SO_4$, яка з $FeCl_3$ дає фіолетове забарвлення. При сплавленні з лугом з наступним підкисленням вона утворює сполуку $C_6H_6O_2$, при окисненні якої утворюється *o*-бензохінон.

39. Визначте будову речовини складу C_7H_8O , яка не дає кольорової реакції з ферум (III) хлоридом, при взаємодії з PCl_5 переходить у сполуку C_7H_7Cl , окиснюється $KMnO_4$ у речовину складу $C_7H_6O_2$, яка розчиняється у водному розчині лугу.

40. Установіть будову речовини складу $C_7H_8O_2$, яку можна синтезувати з толуену хлоруванням у присутності каталізатора з наступним гідролізом дихлоротолуену і яка при окисненні дає речовину складу $C_7H_6O_4$, що реагує з трьома молями лугу. Напишіть схеми реакцій і назвіть речовини.

41. Речовина А складу $C_8H_{10}O$ реагує з натрієм, у результаті чого виділяється водень. З концентрованою сульфатною кислотою речовина А утворює речовину Б, молекулярна маса якої 104. У присутності слідів бензоїлпероксиду (джерело вільних радикалів) речовина Б перетворюється у твердий полімер з дуже великою молекулярною масою. Що можна сказати про будову речовин А і Б? Напишіть рівняння реакцій.

42. Визначте будову сполуки $C_9H_{12}O$, яка: 1) дає кольорову реакцію з хлоридом феруму (III); 2) метилюється диметилсульфатом у лужному середовищі, причому при окисненні продукту метилування утворюється *n*-метоксибензойна кислота. Напишіть схеми реакцій і назвіть речовини.

43. Фенол можна отримати перегонкою кам'яновугільної смоли. Одержаний таким способом фенол містить домішки бензену й аніліну. Як можна: а) очистити фенол від цих домішок; б) переконатися, що це фенол.

44. З яких стадій складається процес синтезу фенолу з кумену? Яка вихідна сировина необхідна для цієї реакції? Які умови проходження реакції?

45. Як із фенолу можна отримати: а) *n*-фенолсульфонову кислоту; б) *n*-етилфенол; в) 2,4,6-тринітрофенол (пікринова кислота); г) *n*-гідроксиацетофенон. Напишіть рівняння реакцій і вкажіть умови.

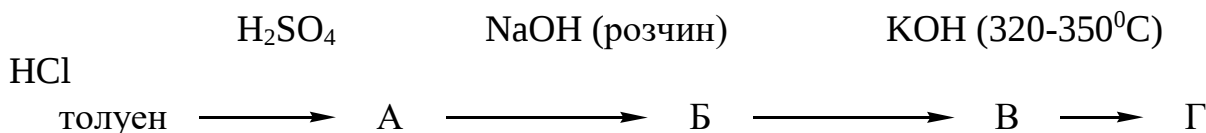
46. Як із фенолу можна отримати: а) 4-бромфенол; б) анізол (метилфеніловий етер); в) *o*-нітрофенол; г) фенолацетат. Напишіть рівняння реакцій і вкажіть умови.

47. Як із фенолу можна отримати: а) фенолят натрію; б) 2-нітрофенол; в) 2,4,6-трибромфенол; г) фенілетиловий етер? Напишіть рівняння реакцій та вкажіть умови.

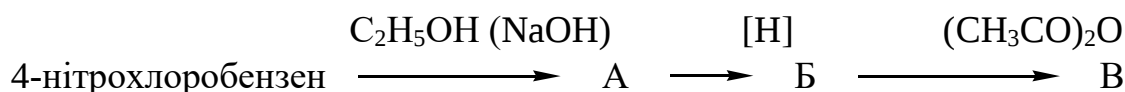
48. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в схемі:



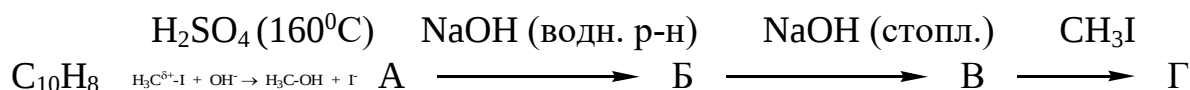
49. Визначіть проміжні та кінцеві сполуки в схемі:



50. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в такій схемі:



51. Яку будову мають речовини А – Г в наведеній схемі:



52. Фенол. Кумольний метод одержання фенолу. Застосування.

53. Фенолформальдегідні смоли. Умови й стадії отримання новолачної смоли.

54. Фенолформальдегідні смоли. Умови й стадії отримання резольної смоли.

55. Фенолформальдегідні смоли. Умови й стадії отримання резитів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1982. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1982. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.

8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.

9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.

11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського