

Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

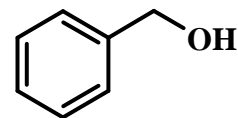
Тема 8. Ароматические гидроксилсодержащие производные

1. Классификация ароматических гидроксилсодержащих производных
2. Номенклатура фенолов и ароматических спиртов
3. Способы получения фенолов и ароматических спиртов
4. Химия фенолов – реакции гидроксильной группы
5. Химия фенолов – реакции бензольного кольца
6. Таутомерия полиатомных фенолов.
7. Химия ароматических спиртов

Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

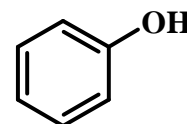
Классификация ароматических гидроксильных соединений

ОН-группа в боковой цепи – ароматические спирты



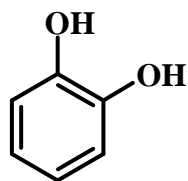
бензиловый спирт

ОН-группа в бензольном кольце – фенолы

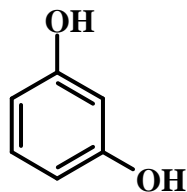


фенол

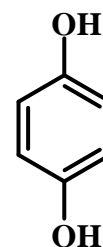
В зависимости от количества ОН-групп в бензольном кольце **фенолы** классифицируются на **двухатомные**, **трехатомные** и т.д.



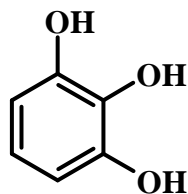
пирокатехин



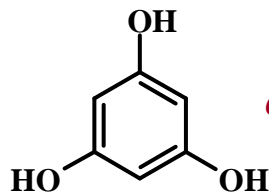
резорцин



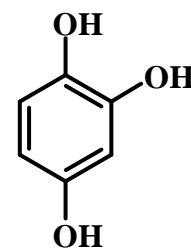
гидрохинон



пирогаллол



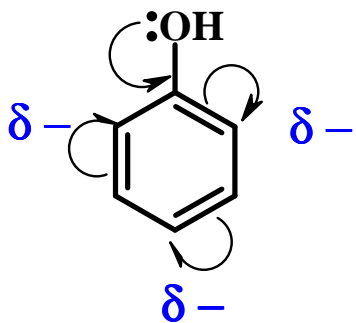
флороглюцин



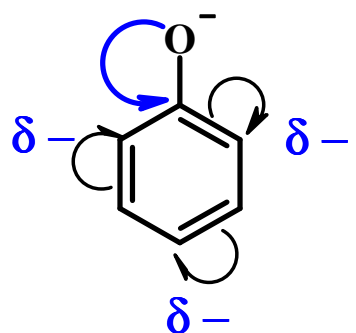
*гидрокси-
гидрохинон*

Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Строение и номенклатура фенолов и ароматических спиртов

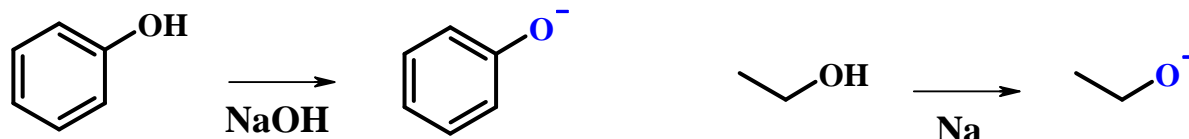


Гидроксильная группа – электронодонорный заместитель, проявляет $-I < +M$ эффекты, достаточно сильно активирующий кольцо *орто-/пара*-ориентант (слабее аминогруппы!)



Диссоциация гидроксильной группы превращает ее в наиболее сильный донорный заместитель с $-I \ll +M$ эффектом, существенно активирующий кольцо *орто-/пара*-ориентант (сильнее аминогруппы!).

ФЕНОЛ одно время называли карболовой кислотой из-за его способности растворяться в щелочи (в отличие от спиртов, образующих алкоголяты при взаимодействии со щелочными металлами)

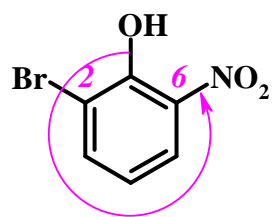
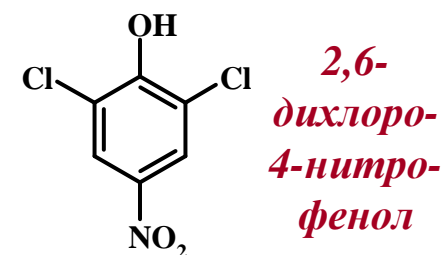
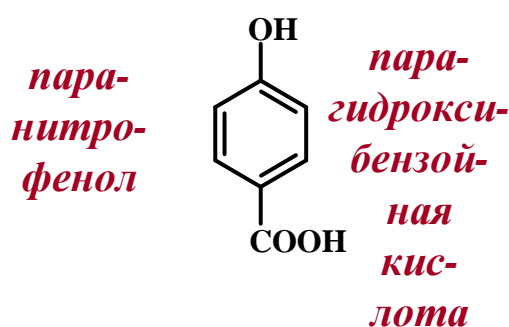
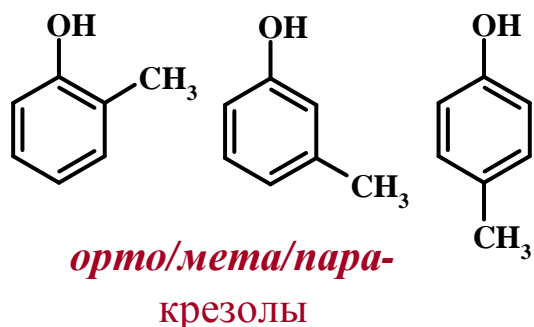


Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

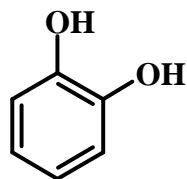
Строение и номенклатура фенолов и ароматических спиртов

Номенклатура: допускается использование тривиальных названий для простейших одноатомных фенолов (название двух- и более атомных фенолов рекомендуется строить на основании общих правил).

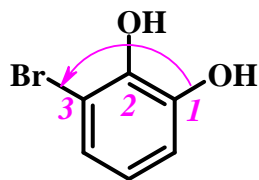
ОН-группа как заместитель – *гидрокси*.



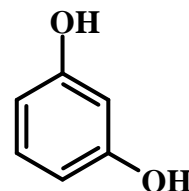
2-бromo-6-нитрофенол



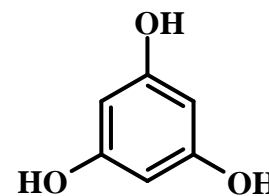
1,2-дигидроксибензол, пирокатехин



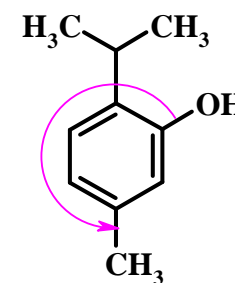
3-бромбензол-1,2-диол



1,3-дигидроксибензол, резорцин



1,3,5-бензол-триол, флороглюцин



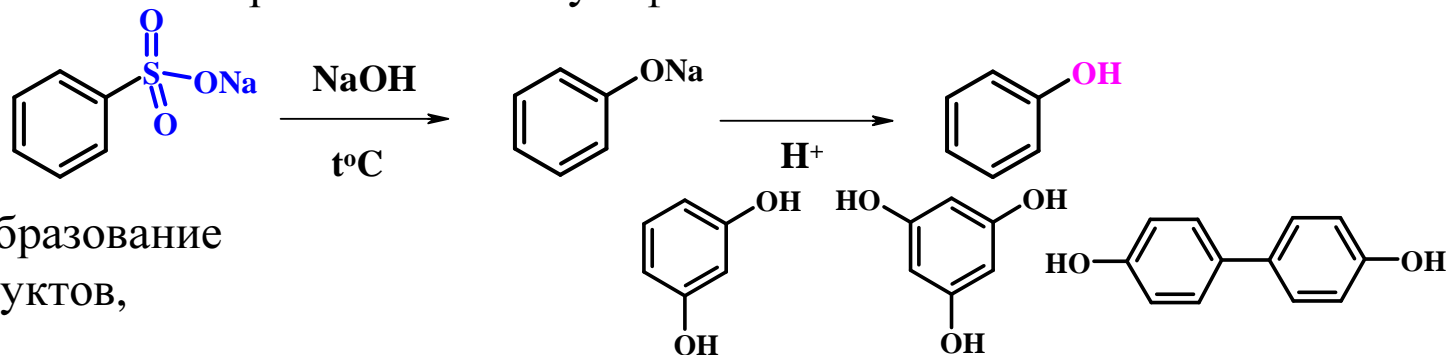
2-изопропил-5-метилфенол (ТИМОЛ)

Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Синтез фенолов и ароматических спиртов

1. **Выделение из каменноугольной смолы** – обработка фенольной фракции 15% водной щелочью, нейтрализация водного раствора фенолятов кислотой

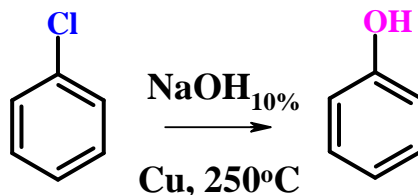
2. **Щелочной плав** солей ароматических сульфокислот



Осложнения: образование побочных продуктов,

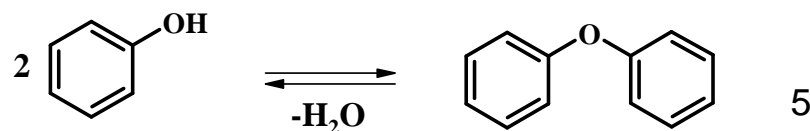
частичное окисление алкильных групп (если таковые имеются)

3. **Щелочной гидролиз** ароматических галогенпроизводных



Осложнения: образование дифенилоксида как побочного продукта.

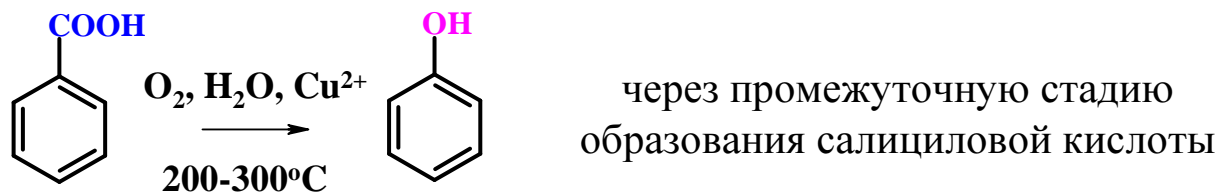
Последний добавляют в реакционную смесь для смещения равновесия влево:



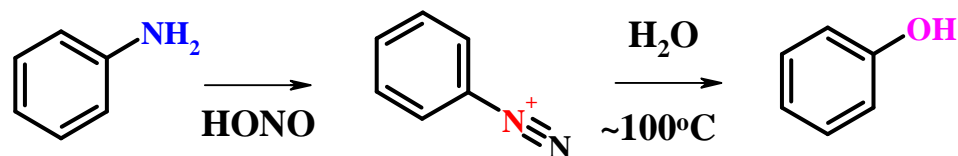
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Синтез фенолов и ароматических спиртов

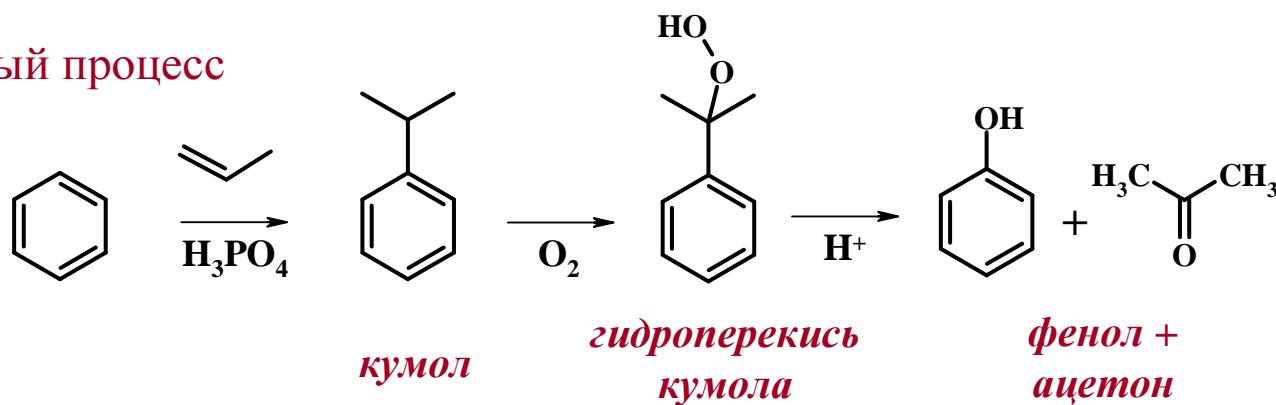
4. Окислительное декарбоксилирование ароматических карбоновых кислот



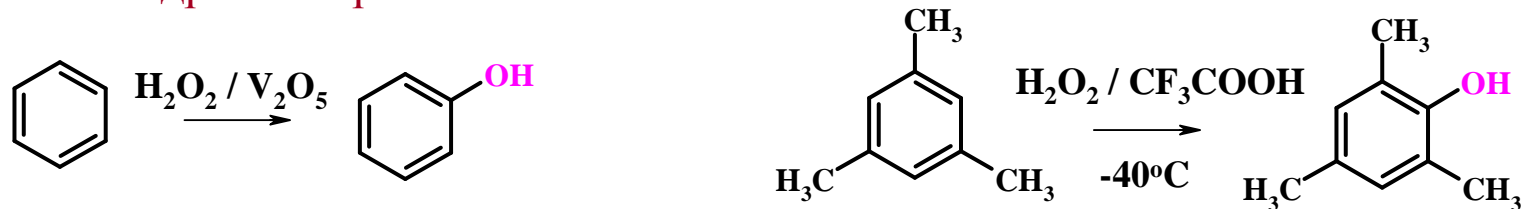
5. Диазотирование анилинов



6. Кумольный процесс



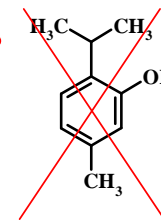
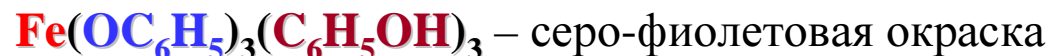
7. Прямое гидроксילирование бензола и его гомологов



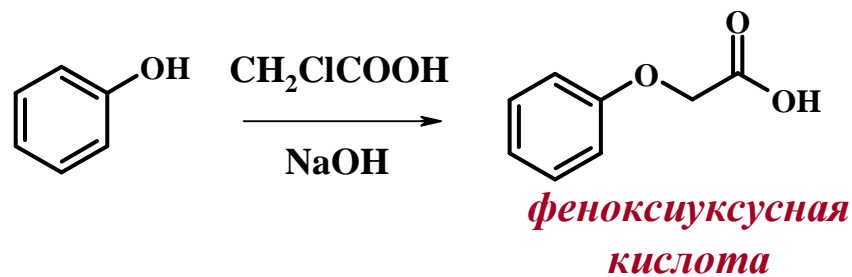
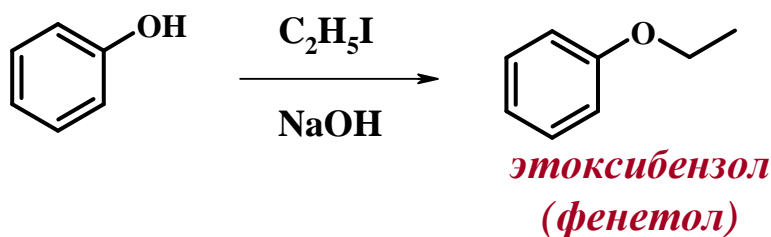
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

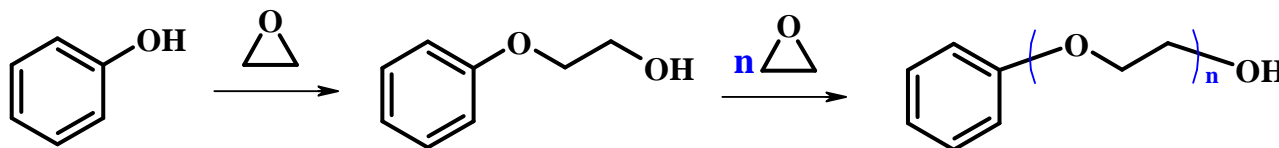
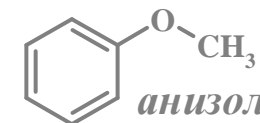
1. Образование комплекса с ионами Fe^{3+} - качественная реакция на фенолы



2. Образование этеров и эстеров фенола

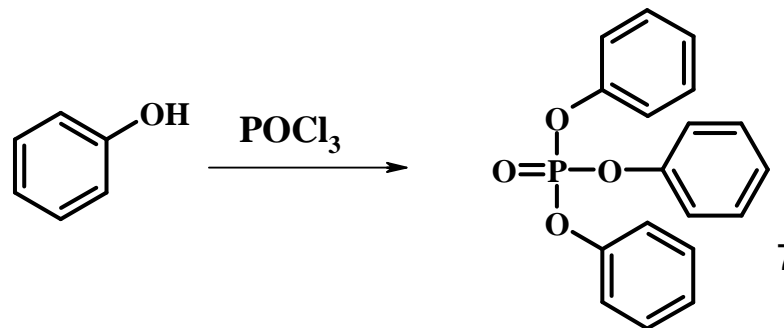
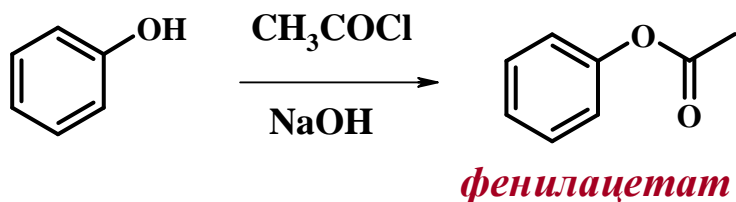


Лабораторные метилирующие агенты: диметилсульфат $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$,
диазометан $\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$



Неионогенные ПАВ ОП-7 ... ОП-10

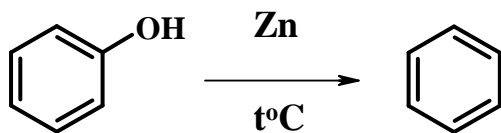
Фенол «напрямую» не эстерифицируется!



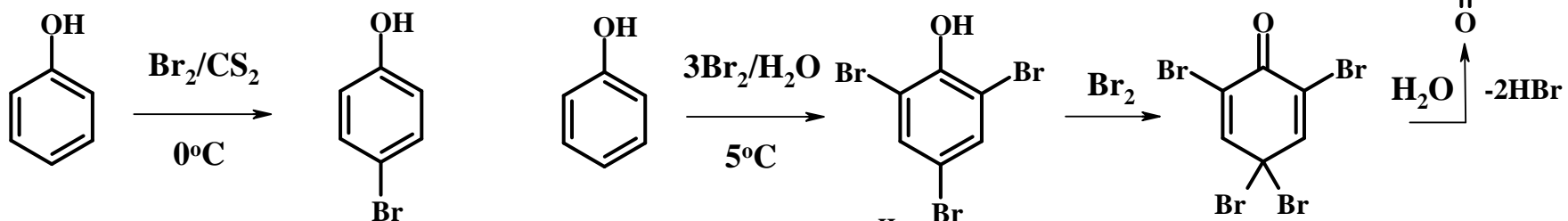
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

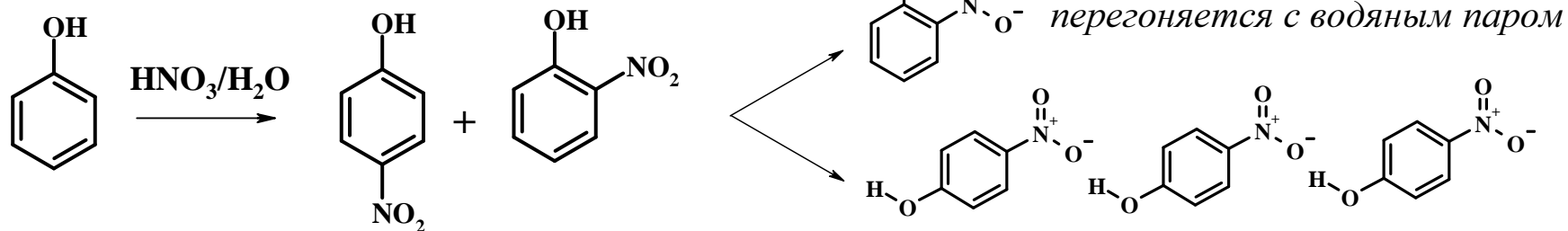
3. **Восстановление** гидроксильной группы при перегонке с цинковой пылью



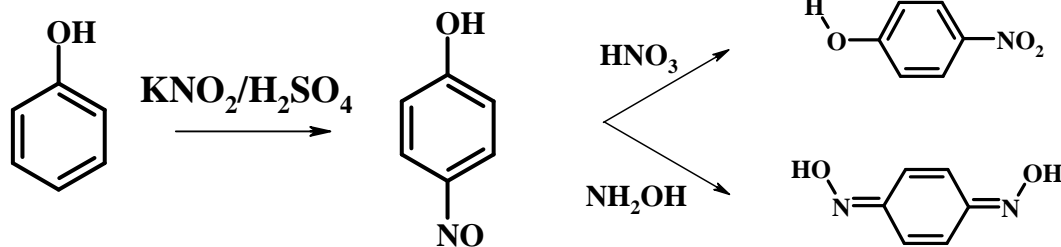
4. **Галогенирование** фенолов в бензольное кольцо



5. **Нитрование** фенолов



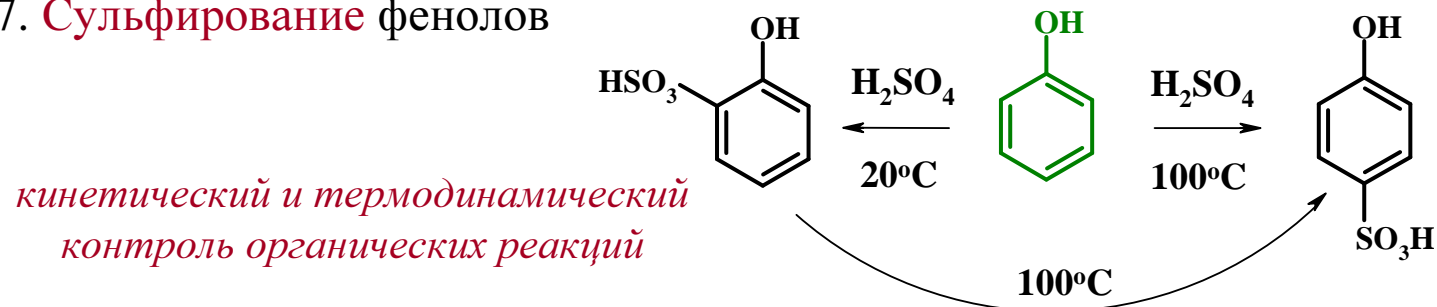
6. **Нитрозирование** фенолов



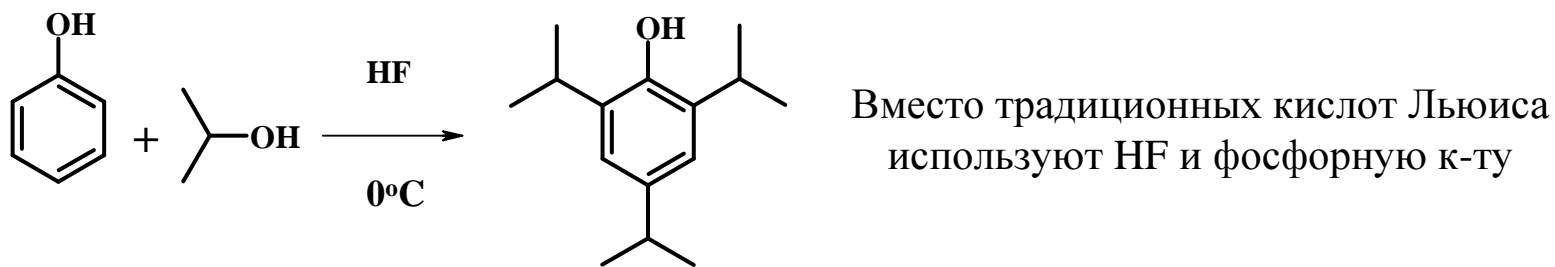
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

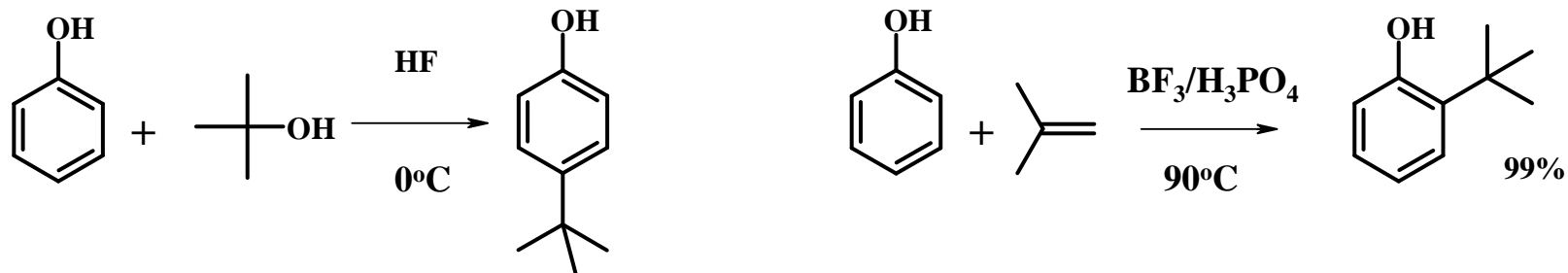
7. Сульфирование фенолов



8. Алкилирование фенолов по Фриделю-Крафтсу



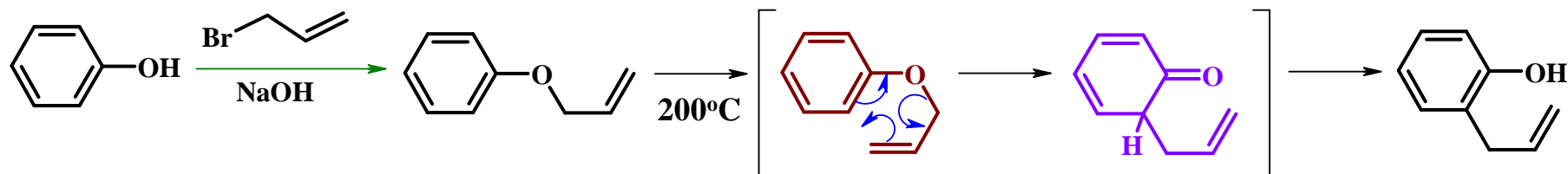
Примеры избирательного алкилирования:



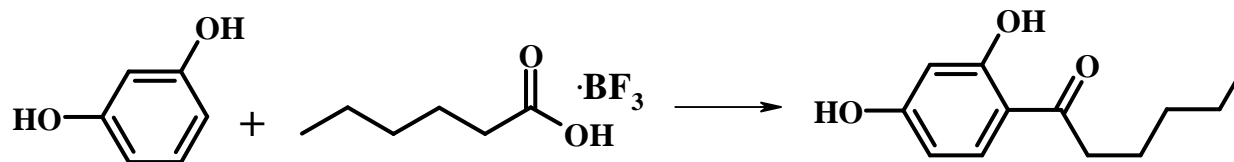
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

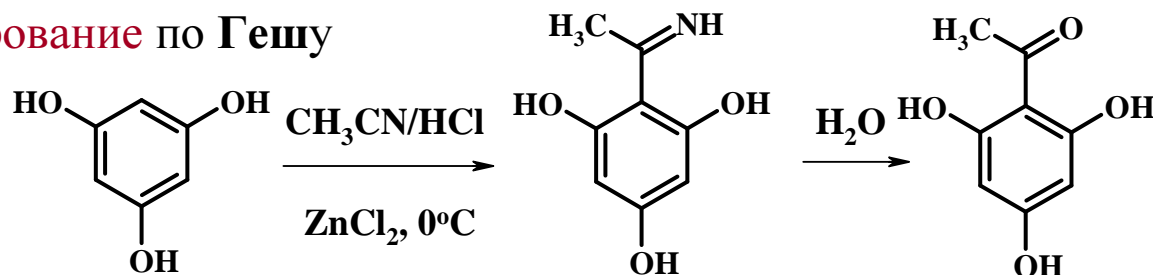
9. Перегруппировка Кляйзена



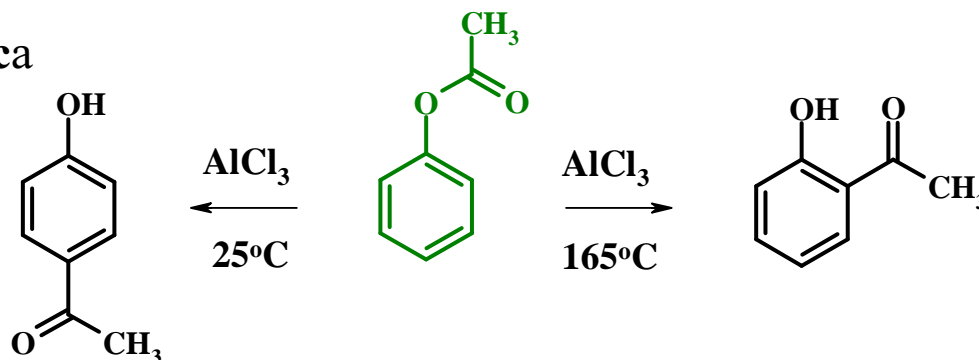
10. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



11. Ацилирование по Гешу



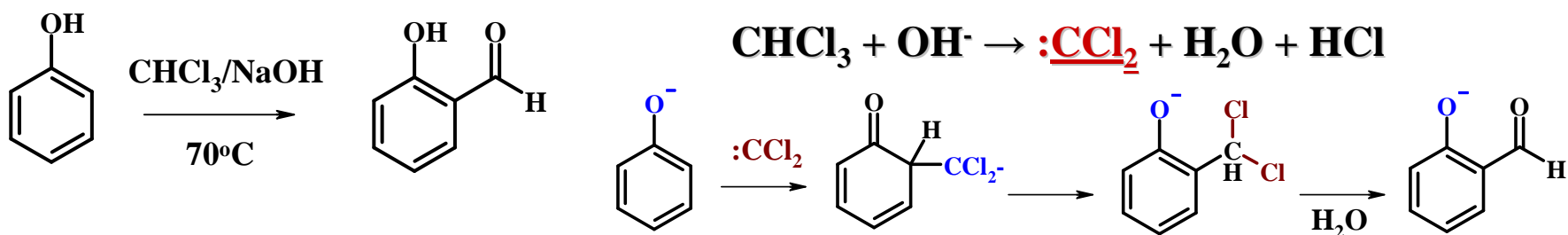
12. Перегруппировка Фриса



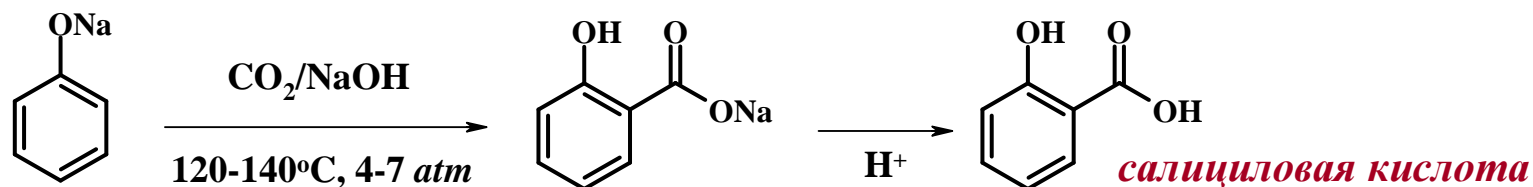
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

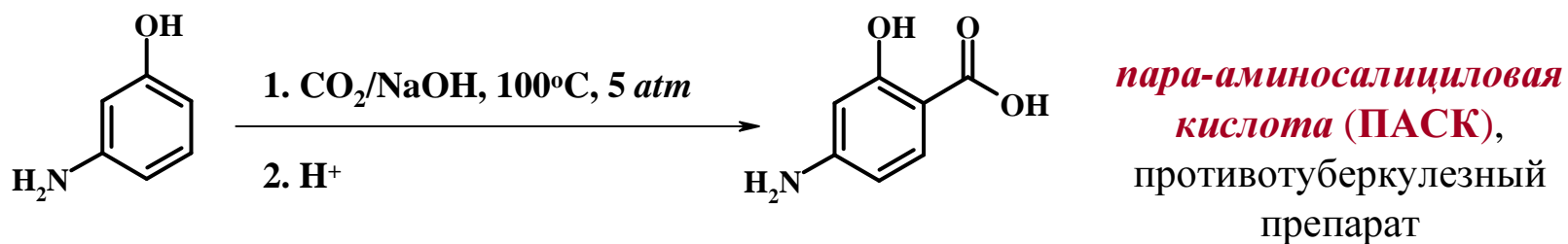
13. **Формилирование** по Реймеру-Тимману



14. **Карбоксилирование** по Кольбе



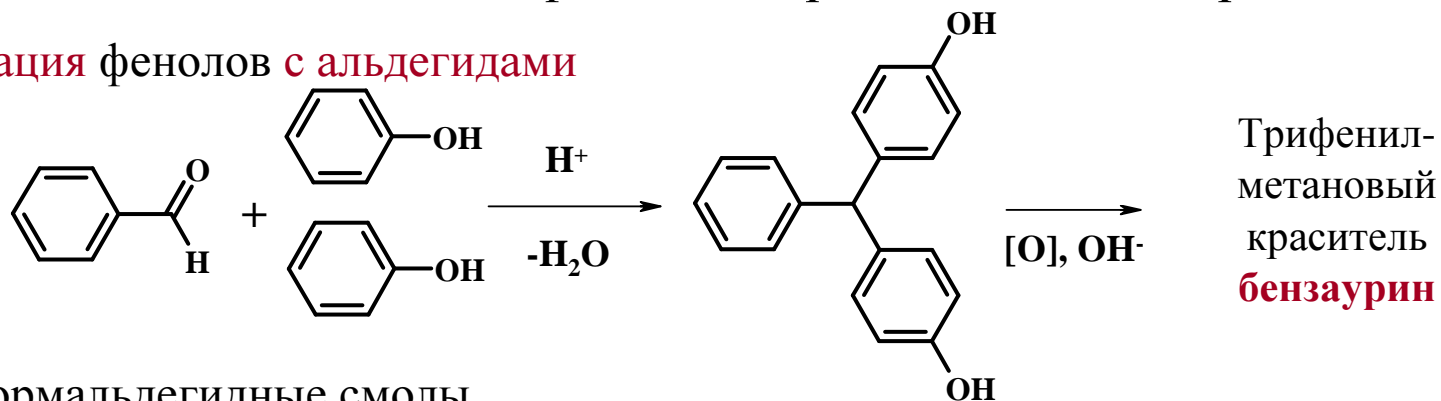
Повышение температуры ($\sim 200-240^\circ$) ведет к образованию преим. *пара*-изомера



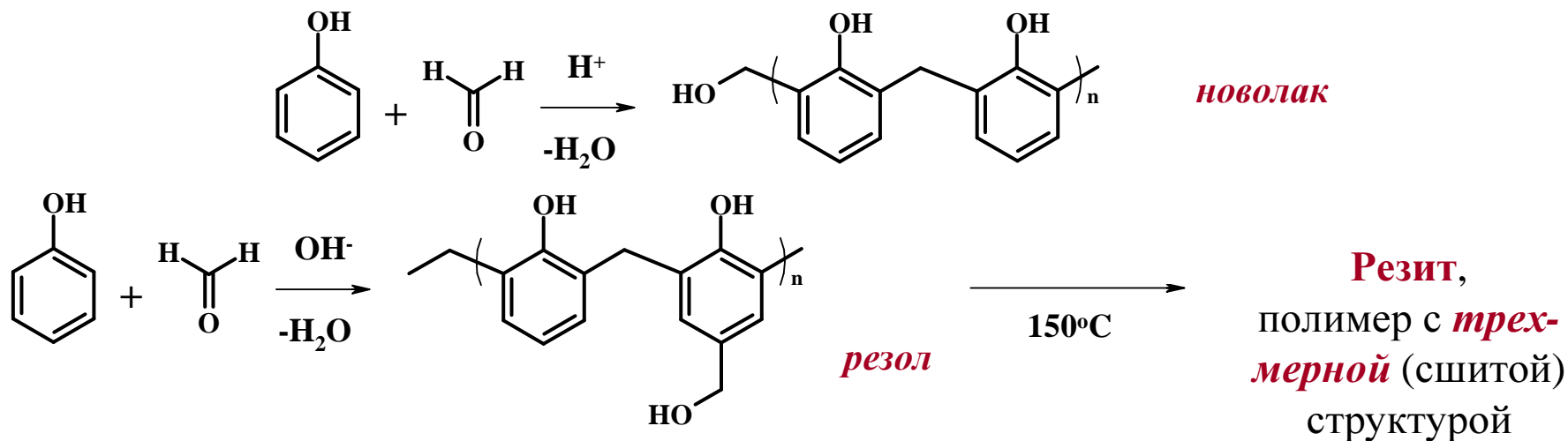
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

15. Конденсация фенолов с альдегидами



Фенол-формальдегидные смолы



Каликсарены – (макро)циклические продукты теломеризации *пара*-замещенного фенола с формальдегидом, супрамолекулярные аналитические реагенты

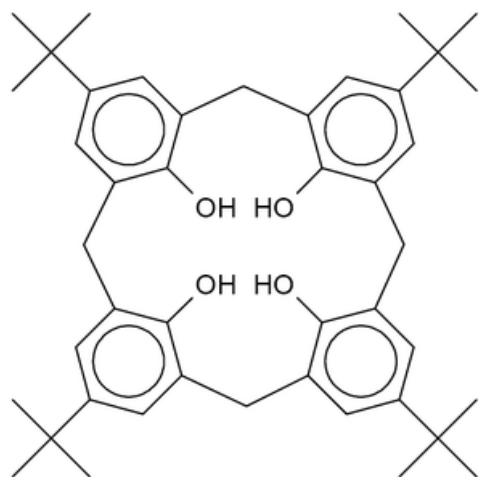
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

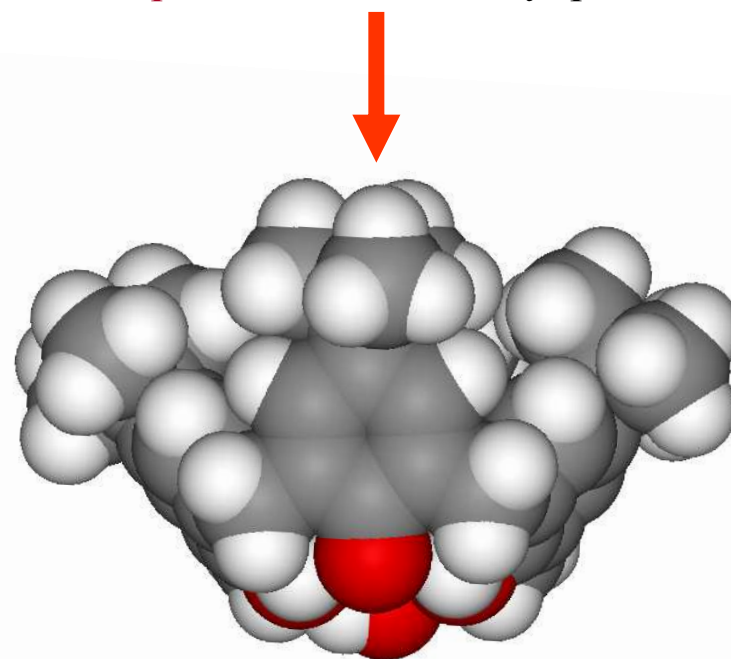
Каликсарены – от «*calix*» - «*чаша*». Синтезированы 4-, 6- и 8-членные циклы с различными заместителями.

Используются в современной **супрамолекулярной химии** для реализации концепции молекулярного распознавания:

Аналит прочно и селективно связывается с **каликсареном**, попадая внутрь его (гидрофобной) полости.



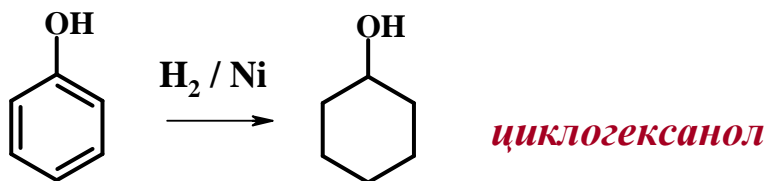
каликс[4]арен



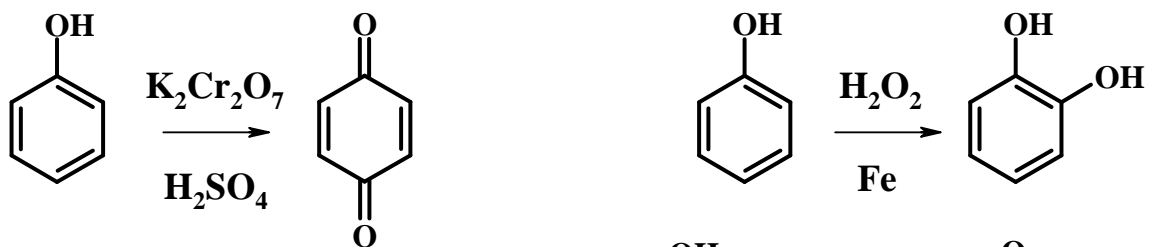
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Реакционная способность фенолов и ароматических спиртов

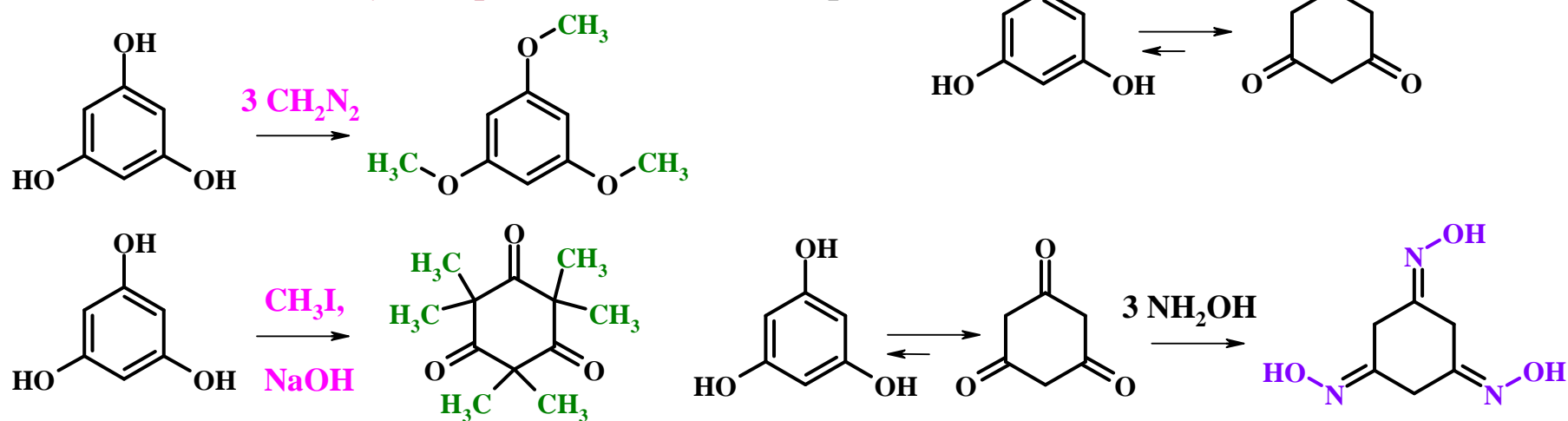
17. Каталитическое восстановление фенолов



18. Окисление фенолов



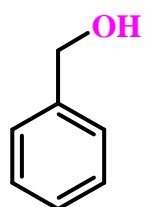
19. Кето-енольная таутомерия многоатомных фенолов



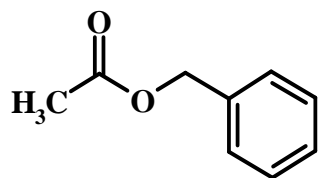
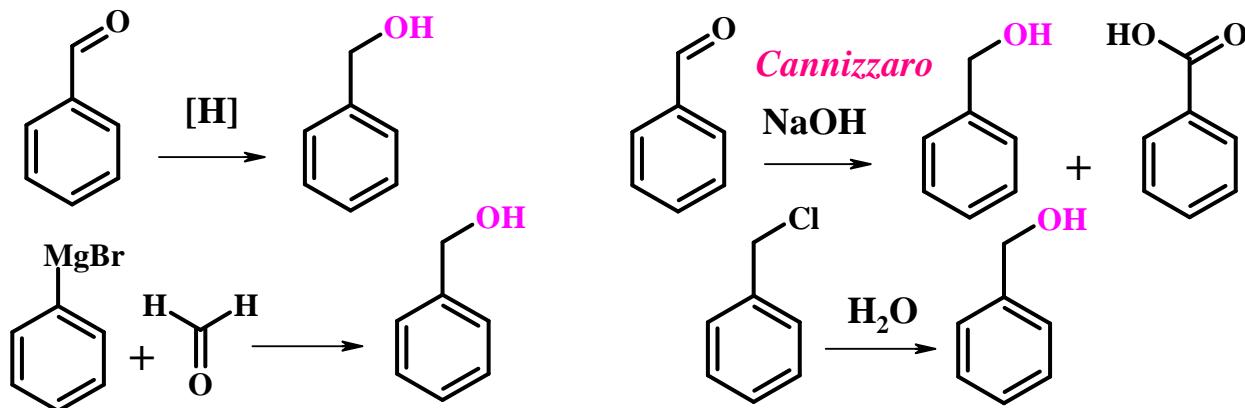
Органическая химия (8) – фенолы и ароматические спирты

Ароматические спирты

Бензиловый спирт

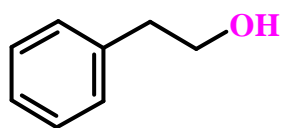


Получение:

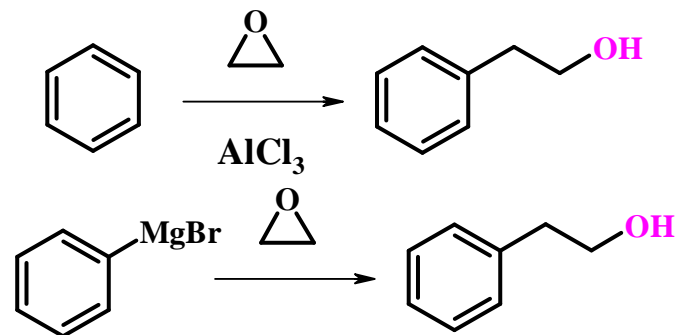


Бензилацетат – входит в состав эфирных масел жасмина и гиацинта, используется как компонент цветочного запаха в парфюмерии

β-фенилэтиловый спирт

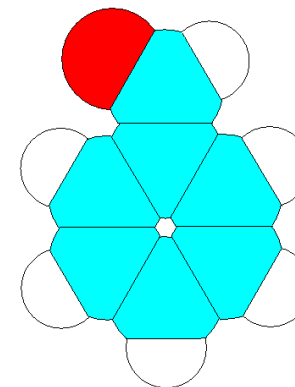


Получение:



β-фенилэтиловый спирт – стабилизатор запаха в парфюмерии, «искусственное розовое масло».

Органическая химия (9) – ароматические альдегиды и кетоны



Ваниль

