

Лекция 12

Фенолы. Синтез и свойства

Тот, кто не смотрит вперед,
оказывается позади.

Д. Герберт

Ненайденко В. Г. лекции

www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

Ненайденко В. Г. лекции

◆ Фенолы. Методы получения: щелочное плавление аренсульфонатов, замещение галогена на гидроксил, гидролиз солей арендиазония, перегруппировка Байера-Виллигера, гидроксильное арирование аренов (радикальное и электрофильное), получение фенолов на основе металорганических соединений. Кумольный способ получения фенола в промышленности.

◆ Свойства фенолов. Фенолы как ОН-кислоты.

Сравнение кислотного характера фенолов и спиртов, влияние заместителей на кислотность фенолов.

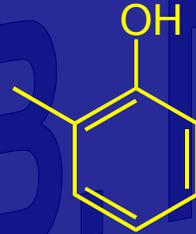
Образование простых и сложных эфиров фенолов.

Ацилирование фенолов, перегруппировка Фриса.

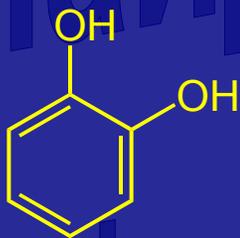
Фенолы. Синтез и свойства



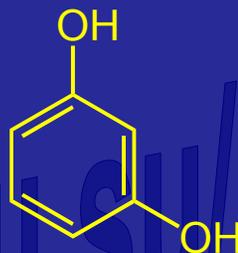
фенол



о -крезол



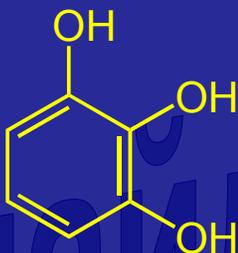
1,2-дигидроксибензол
пирокатехин



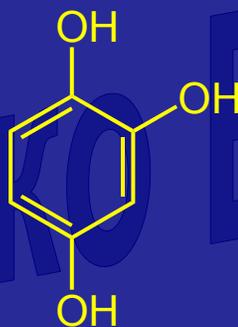
1,3-дигидроксибензол
резорцин



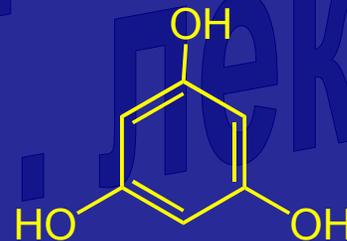
1,4-дигидроксибензол
гидрохинон



1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)



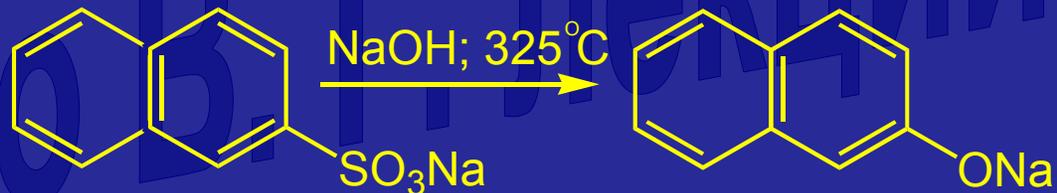
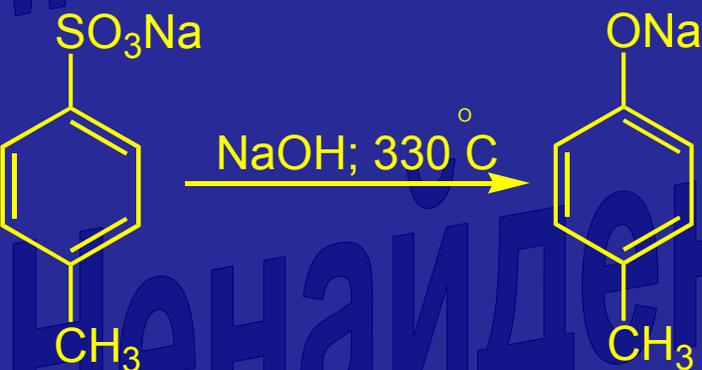
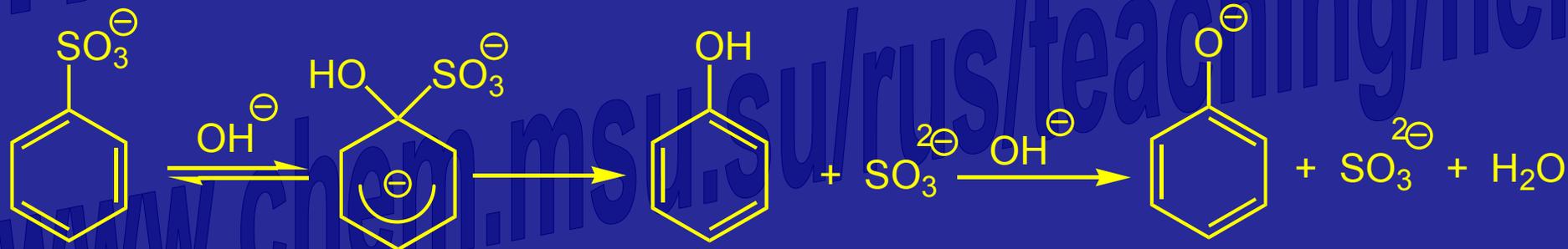
1,2,4-тригидроксибензол



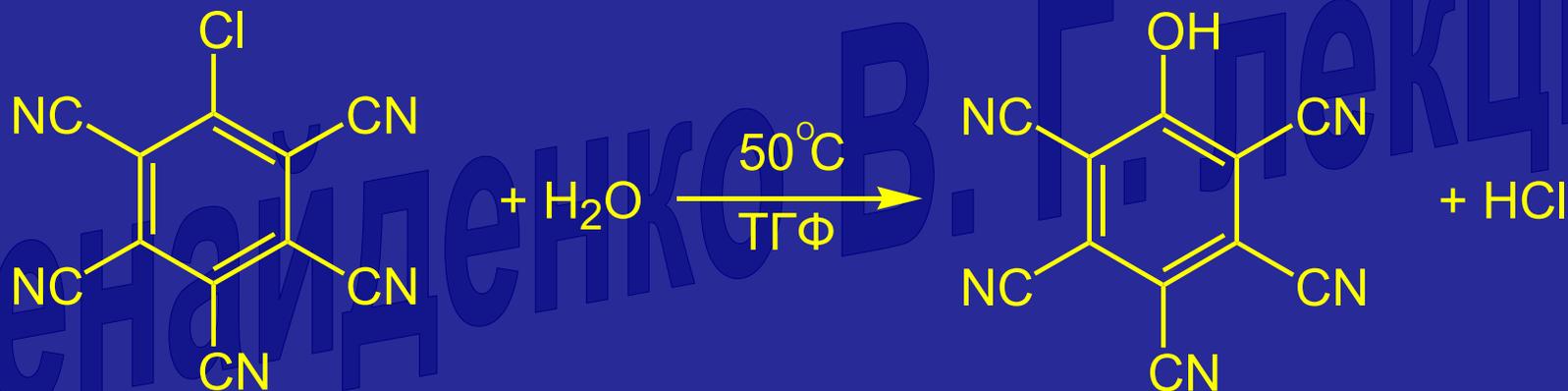
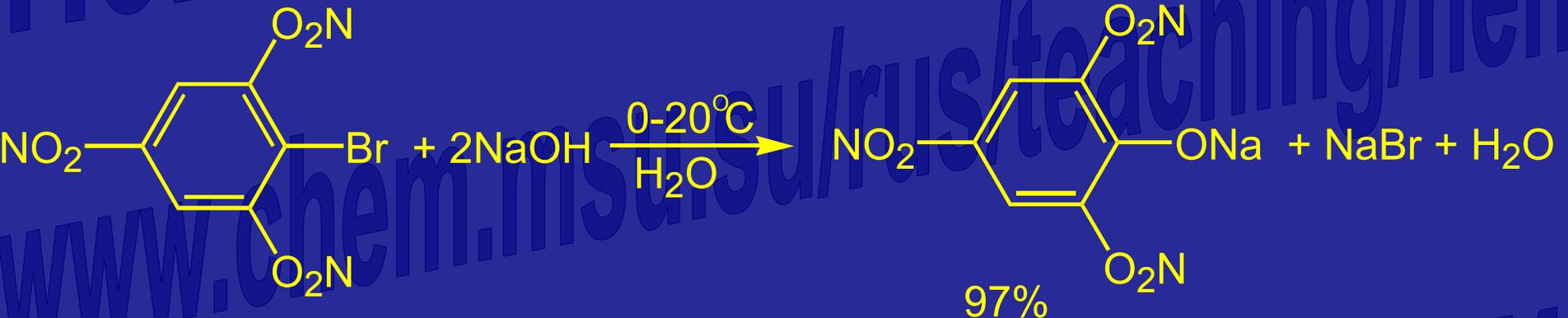
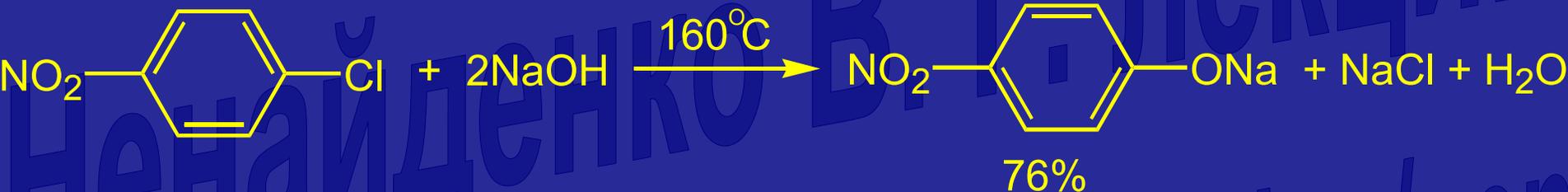
1,3,5-тригидроксибензол

Синтез фенолов

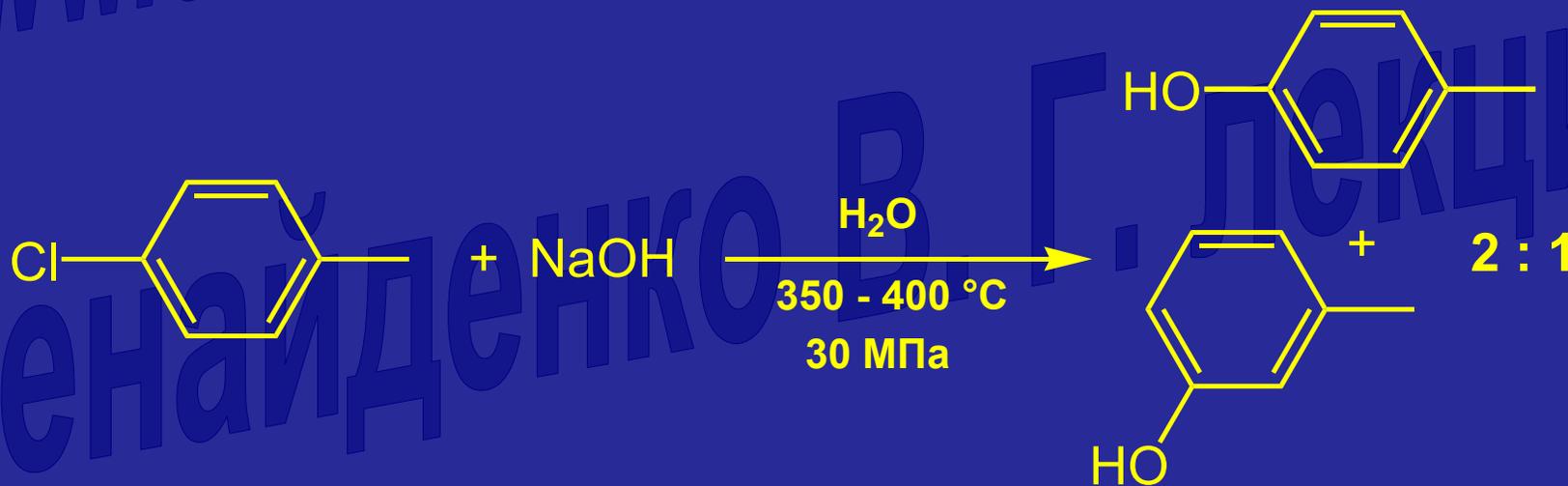
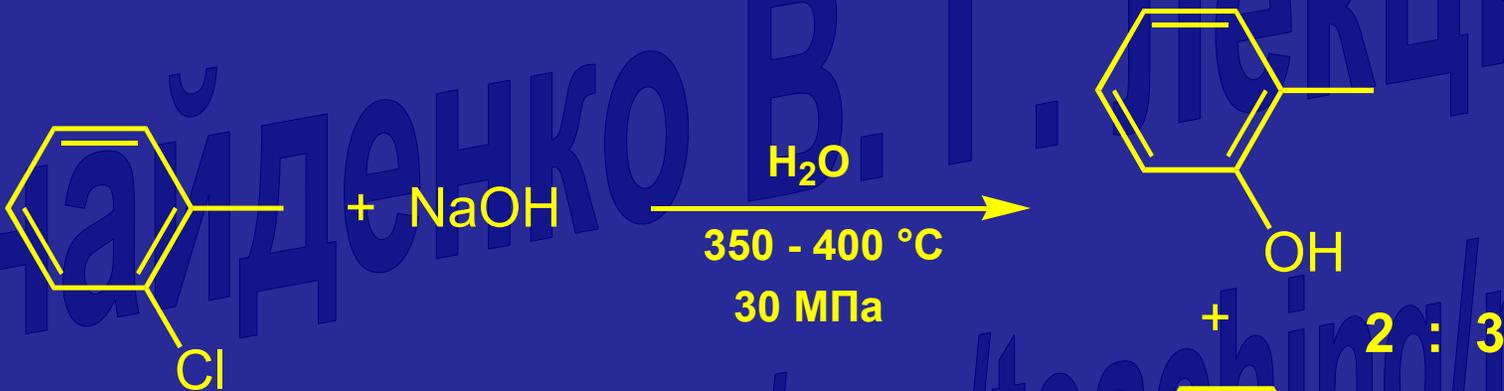
Щелочное плавление сульфокислот



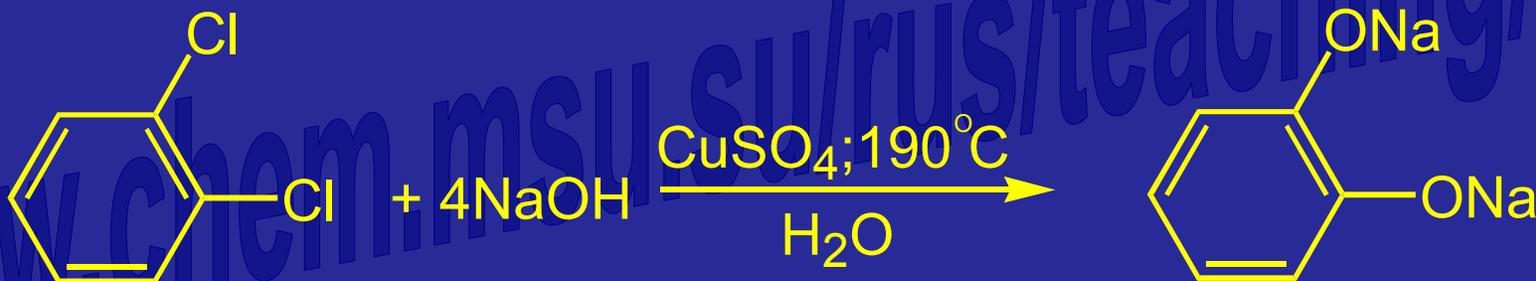
Нуклеофильное замещение



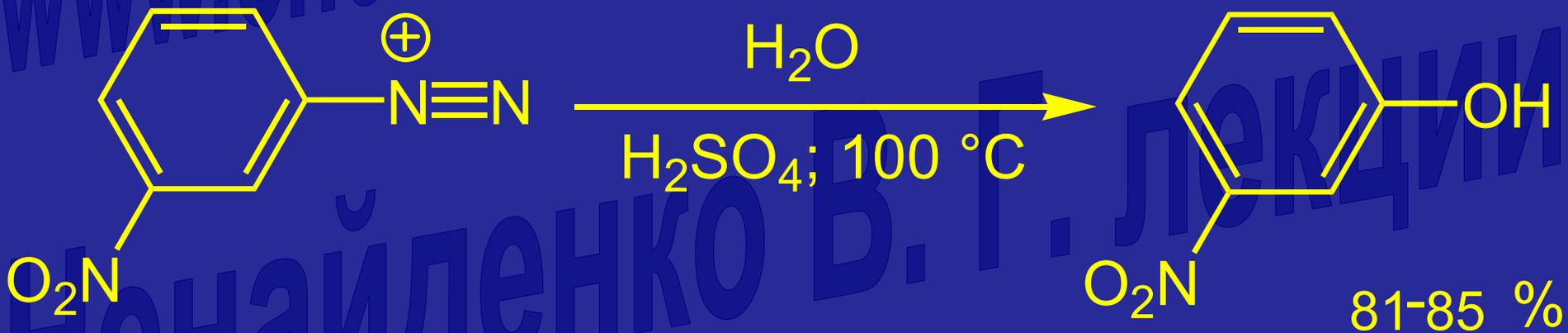
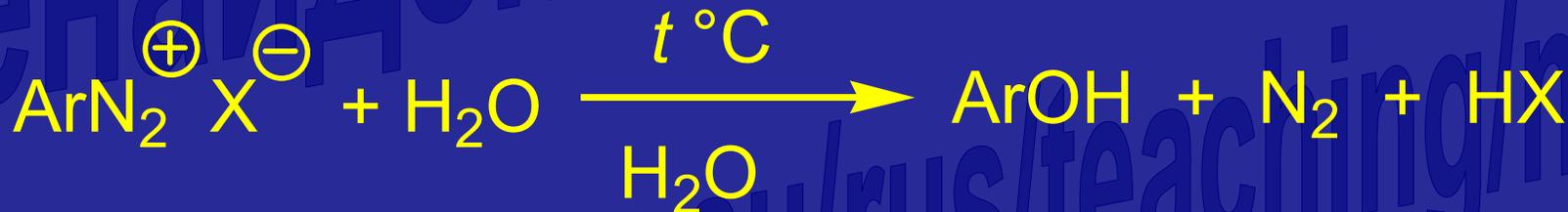
Замещение через арины



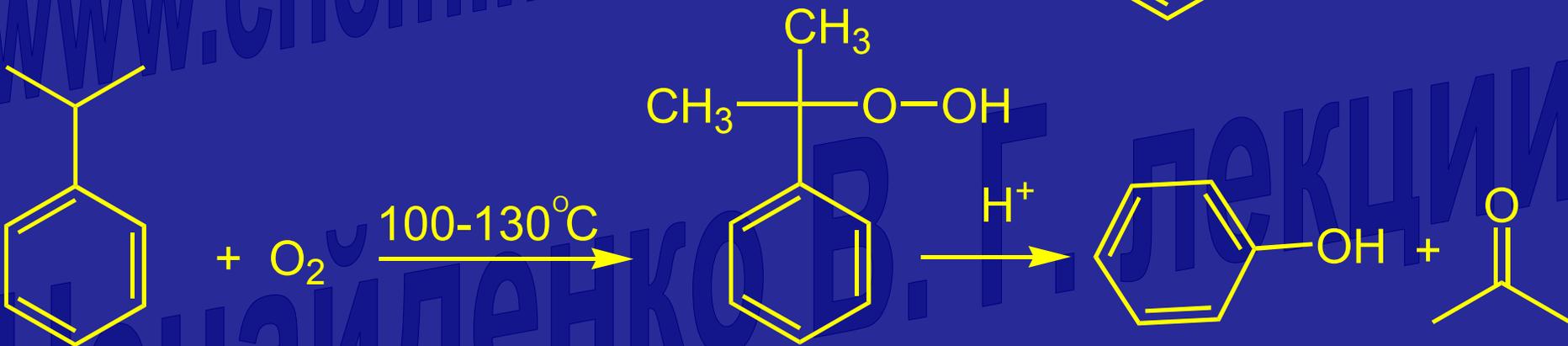
Использование солей меди подавляет изомеризацию

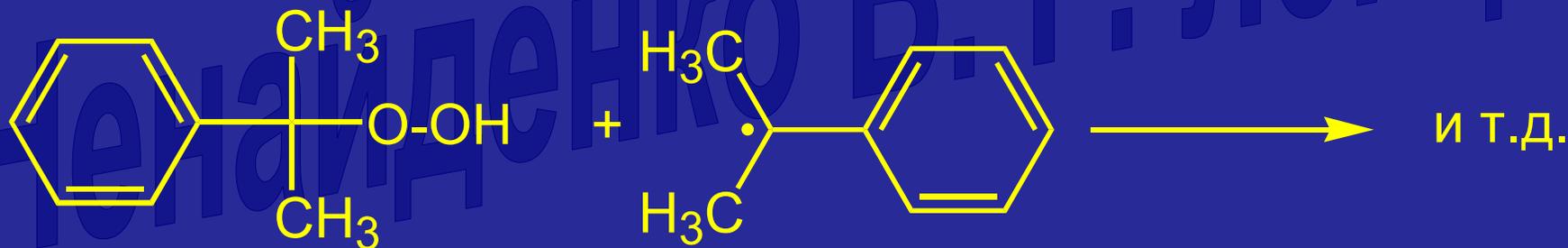
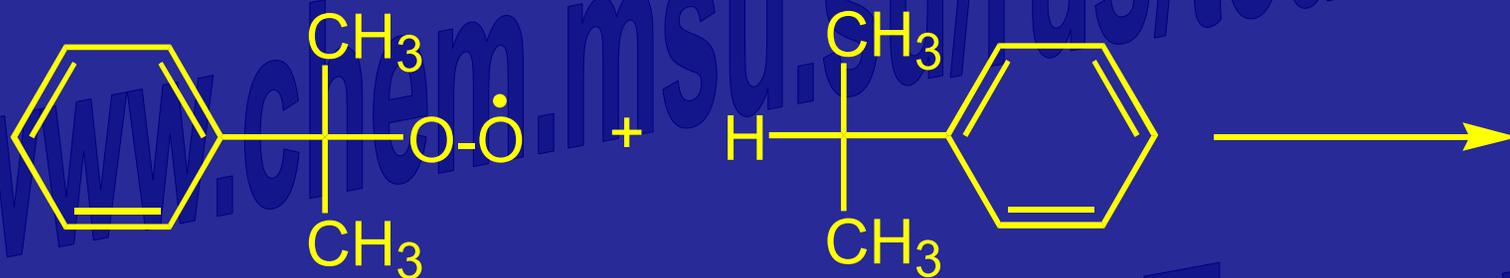


Гидролиз солей диазония

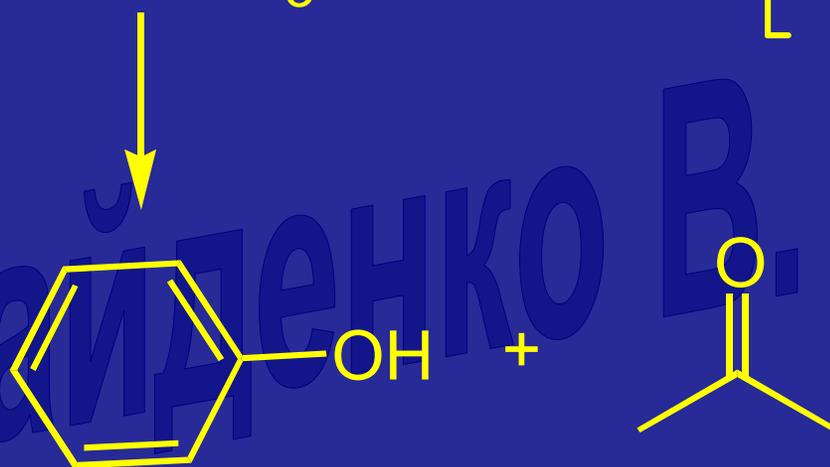
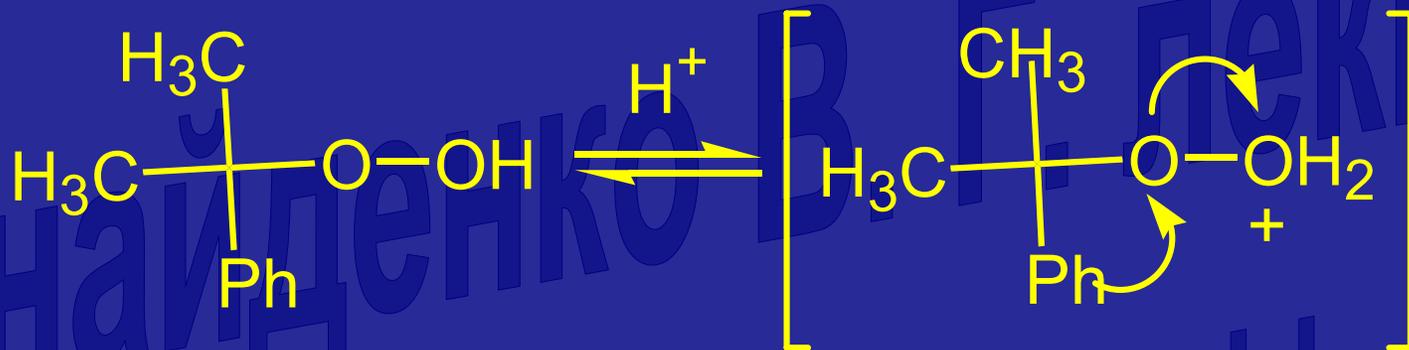


Промышленный способ получения фенола

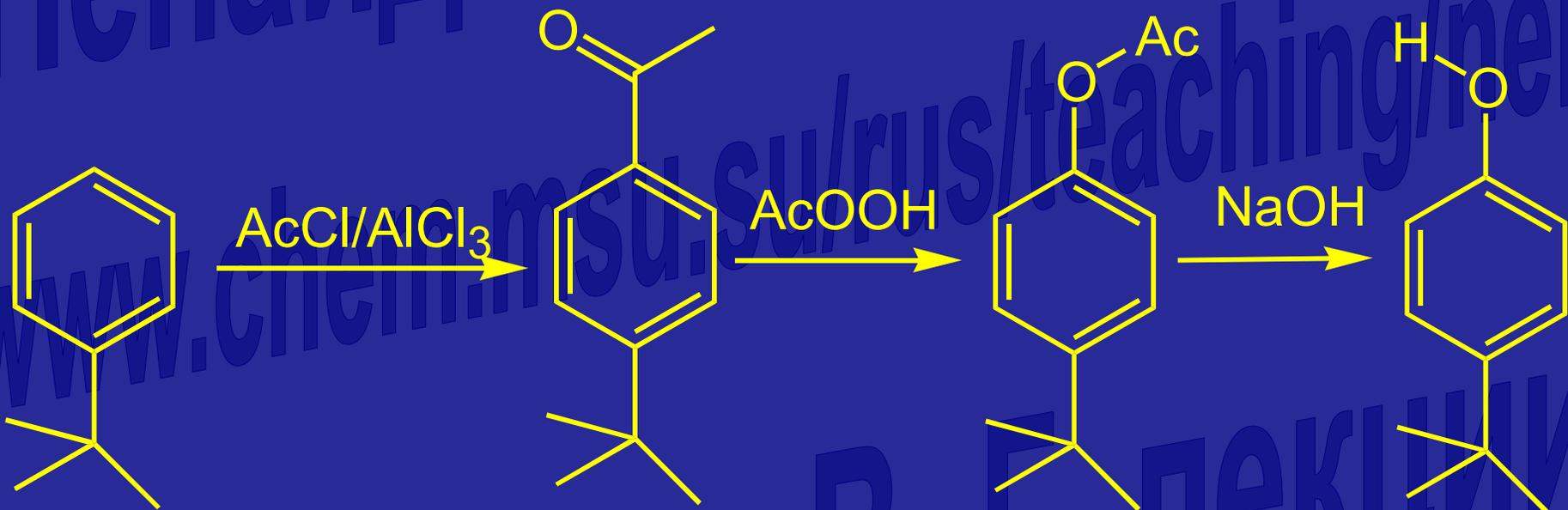




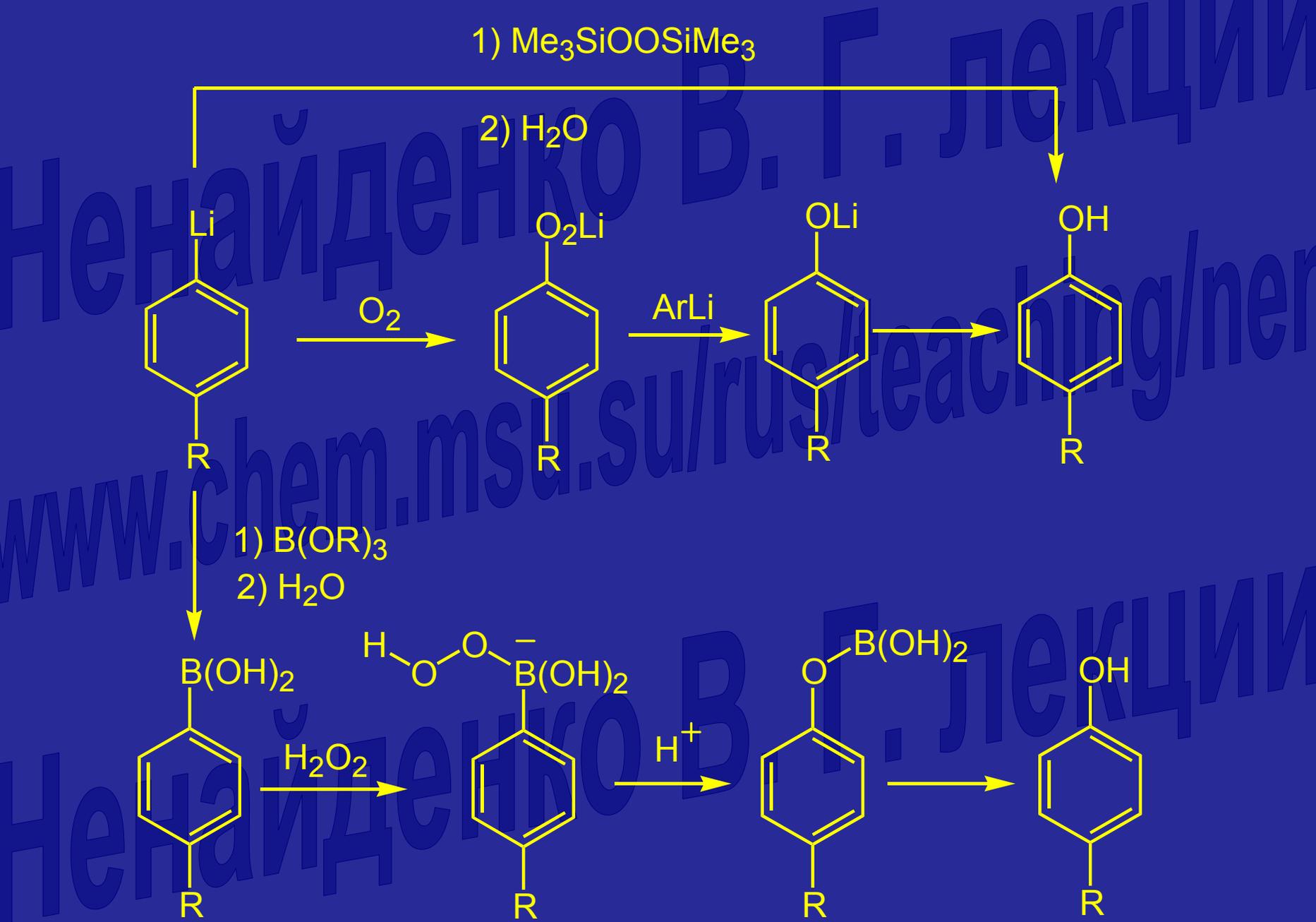
Механизм перегруппировки



Перегруппировка Байера-Виллигера



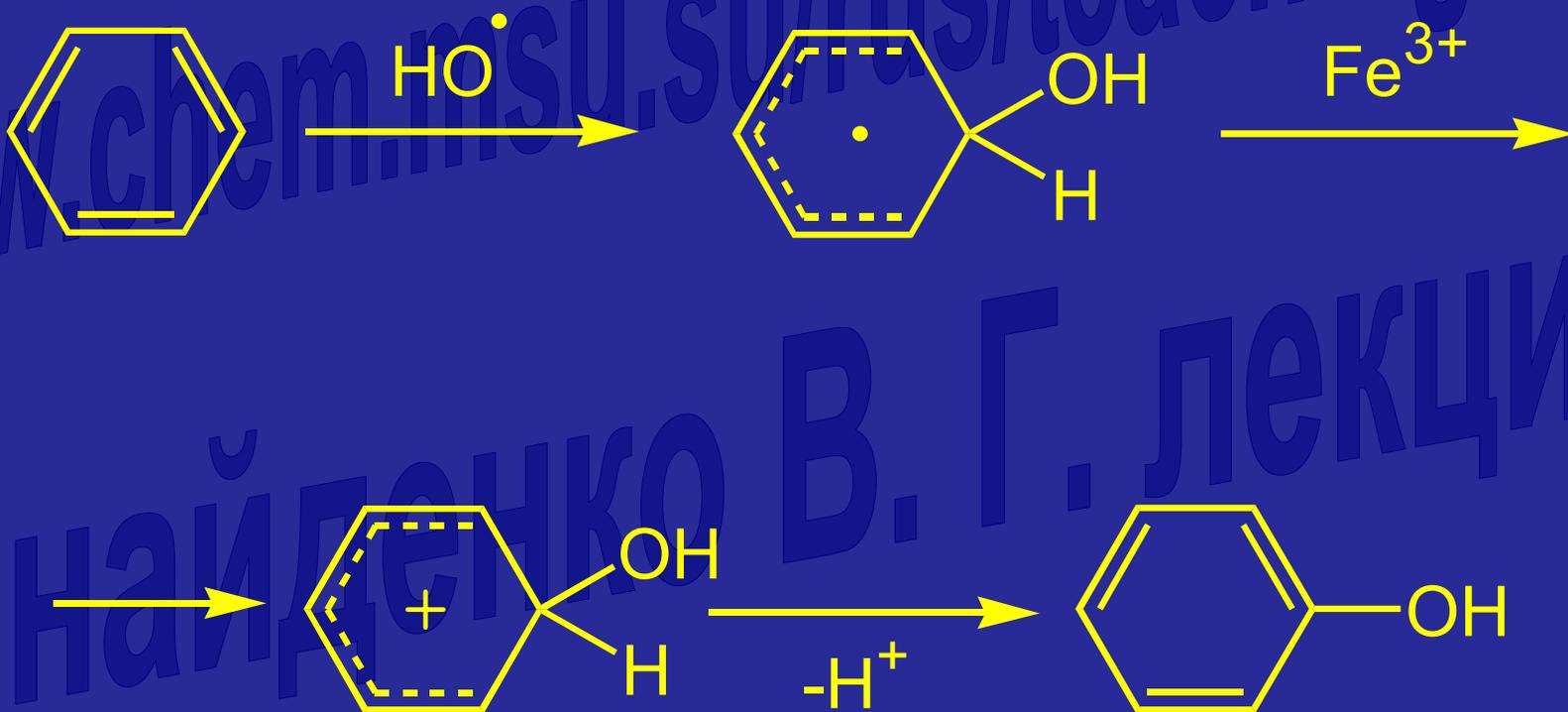
Получение фенолов через литийорганические соединения



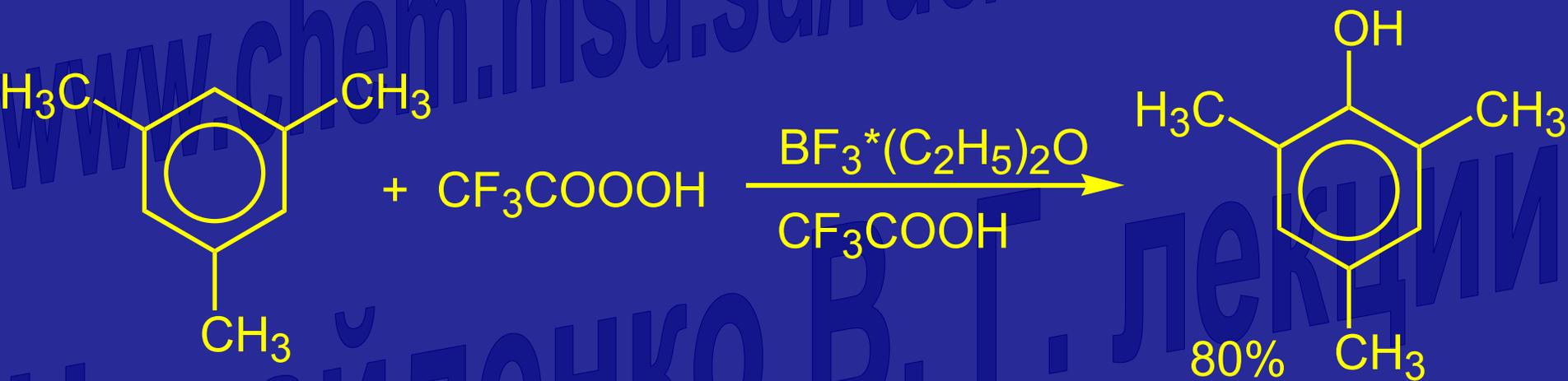
Радикальное гидроксилирование аренов



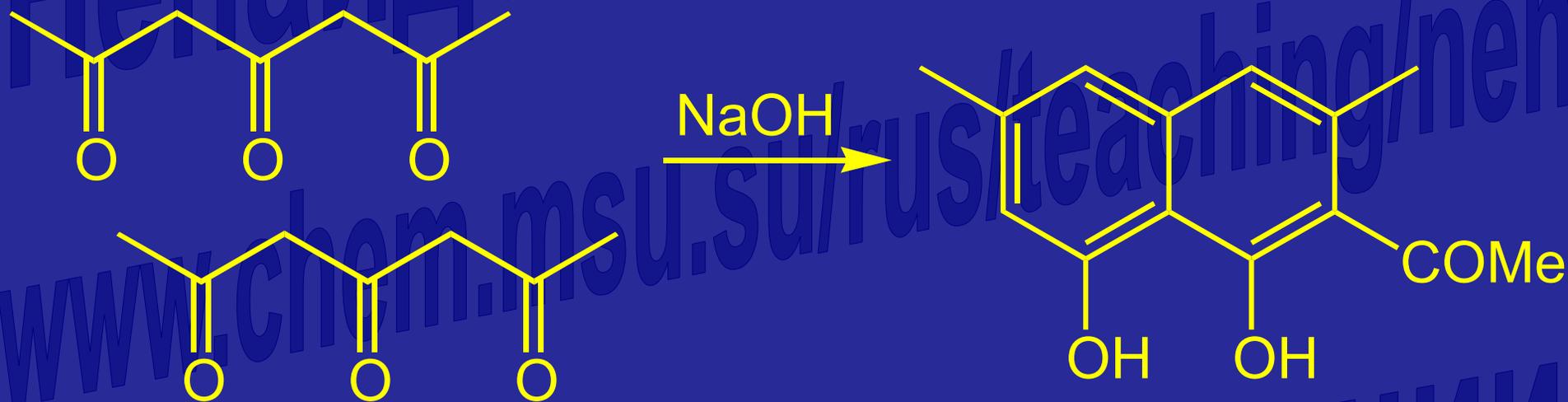
реактив Фентона



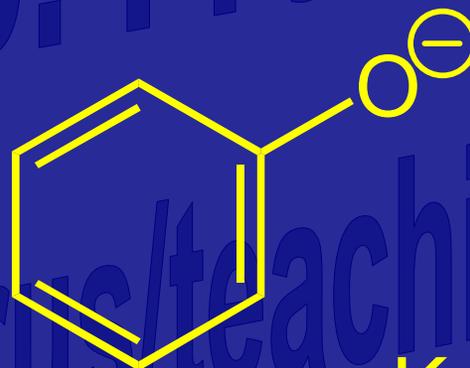
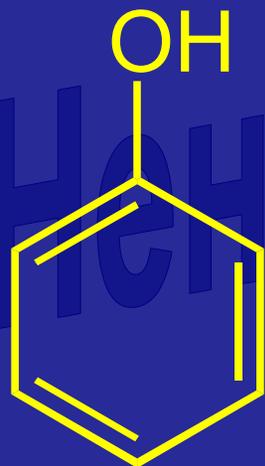
Электрофильное гидроксирование



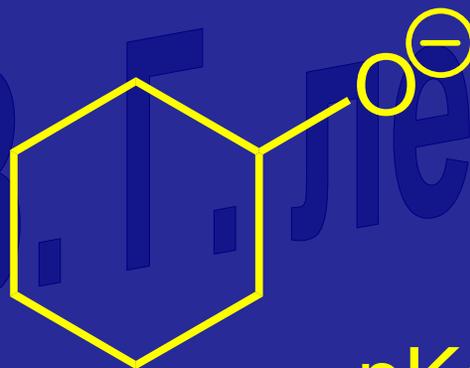
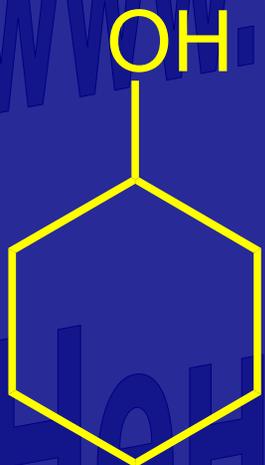
Zip (молния) - сборка



Фенолы – более сильные кислоты, чем спирты



pK_a=10.0



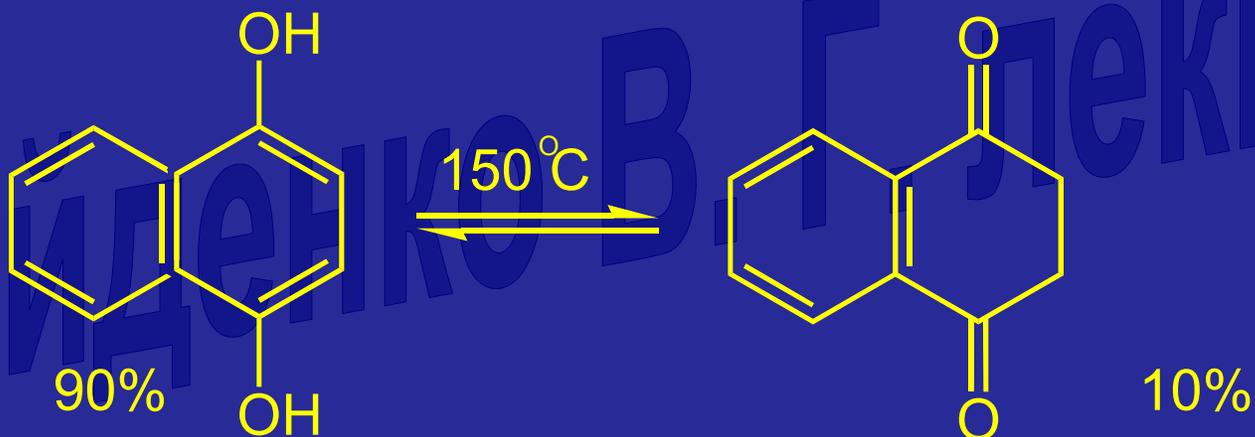
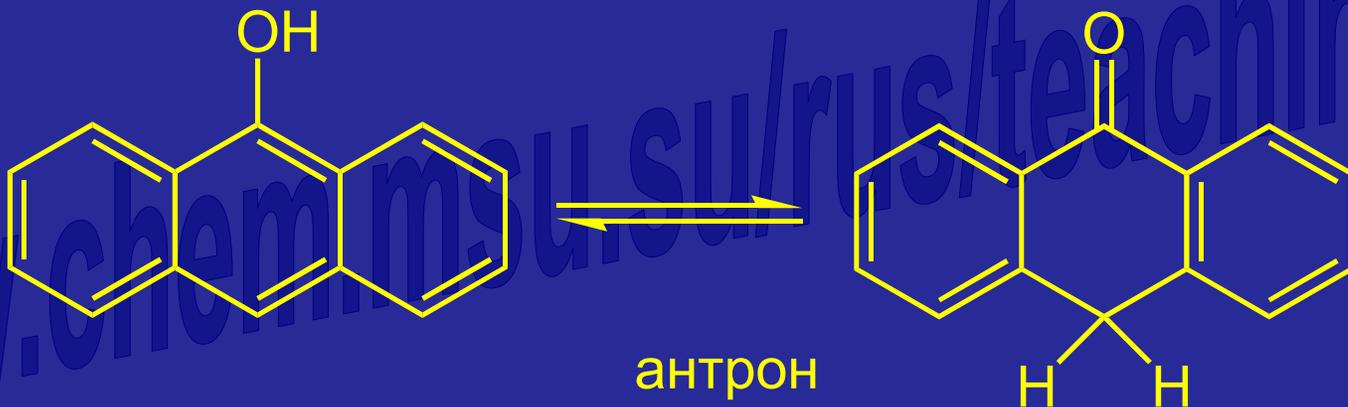
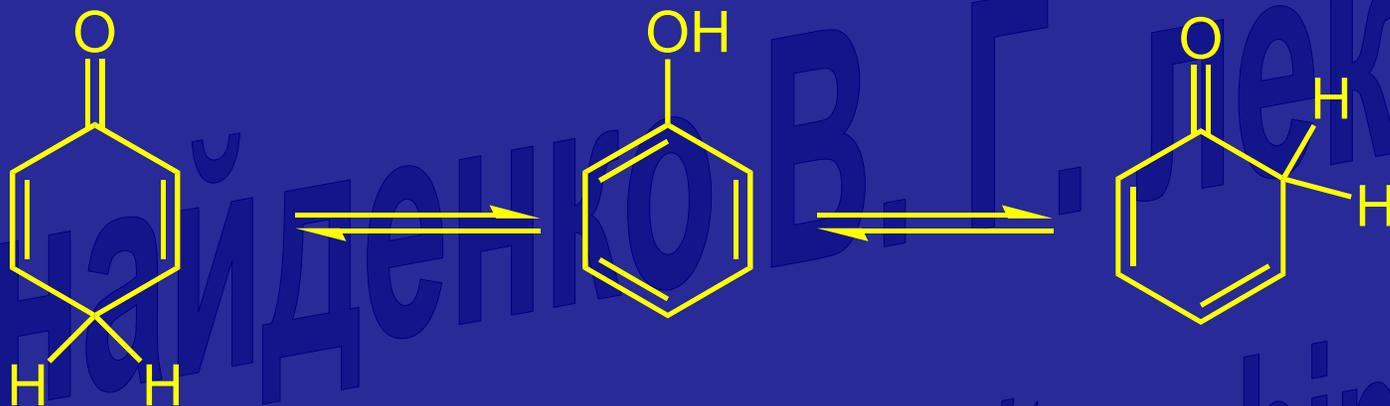
pK_a=18.0

Величины pK_a замещённых фенолов при 25 °С

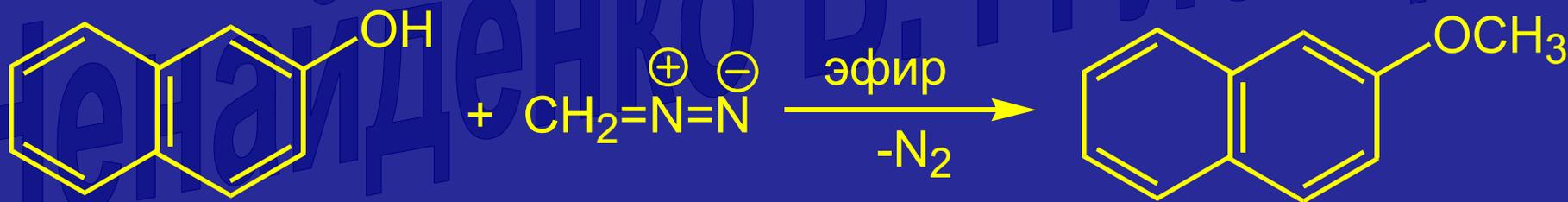
заместитель	<i>орто</i> ⁻	<i>мета</i> ⁻	<i>пара</i> ⁻
H	10.00	10.00	10.0
CH ₃	10.29	10.09	10.26
COOC ₂ H ₅	9.92	9.10	8.34
F	8.73	9.29	9.89
Cl	8.56	9.12	9.41
Br	8.45	9.03	9.37
CHO	8.37	8.98	7.61
CN	6.86	8.64	7.97
NO ₂	7.23	8.36	7.15

2.4-динитрофенол 4.07 2.4.6-тринитрофенол 0.42

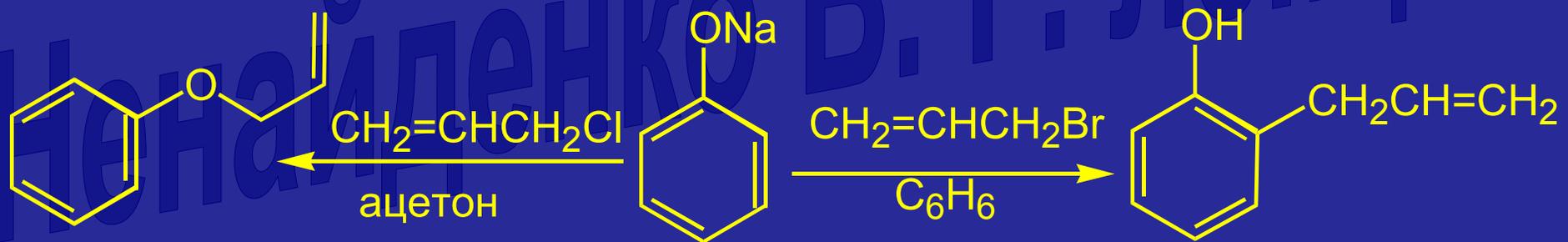
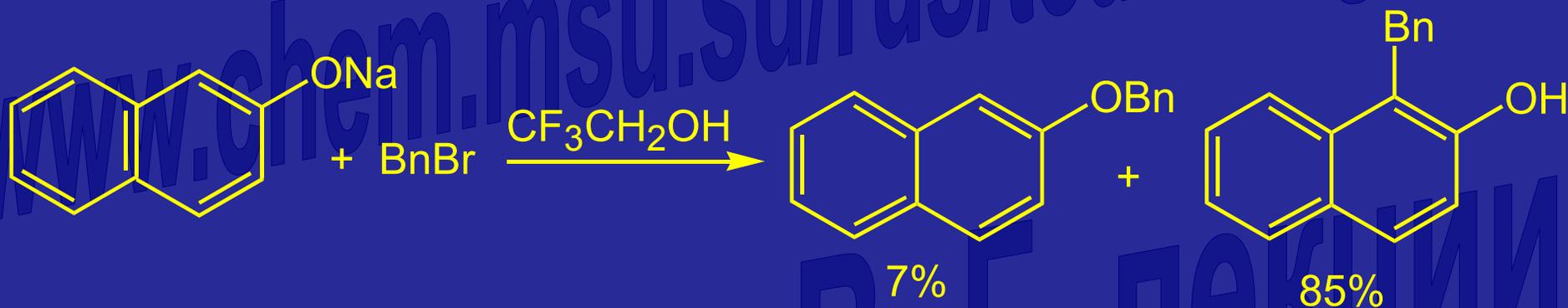
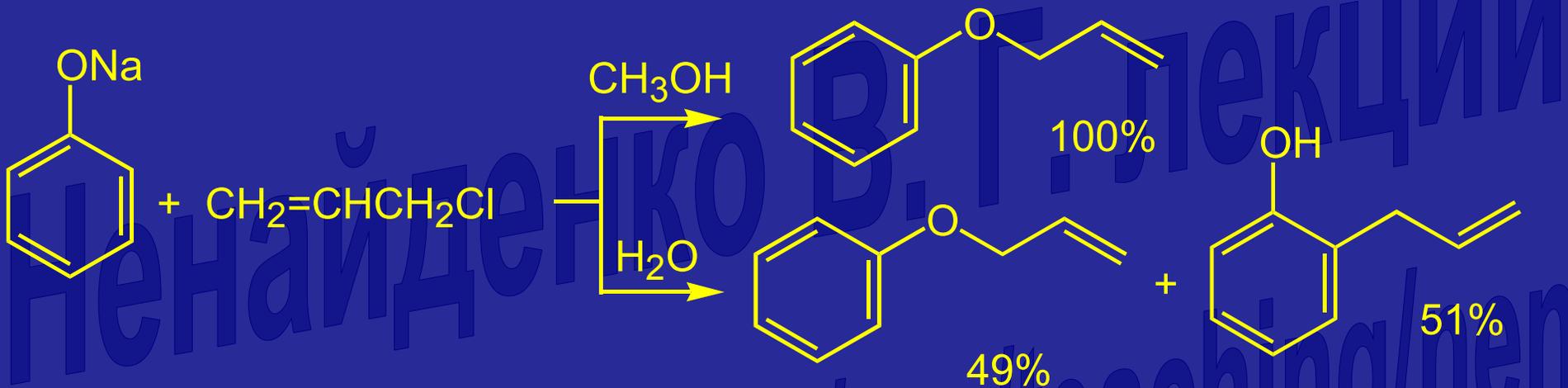
Таутомерное равновесие кетон-фенолы



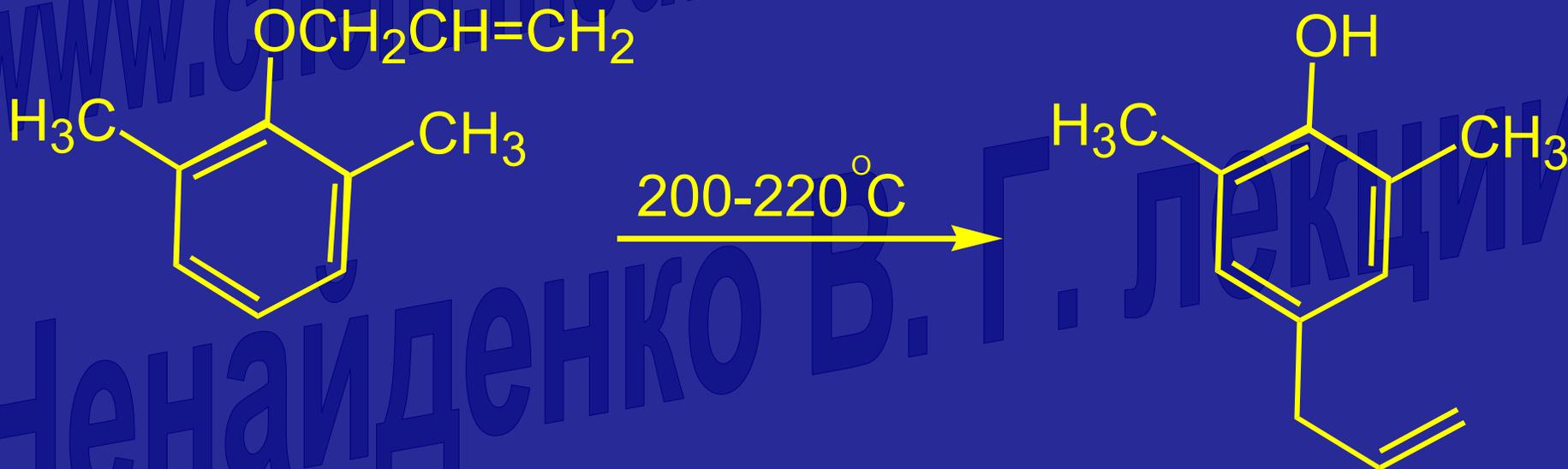
Алкилирование фенолов



Возможно и С-алкилирование фенолов

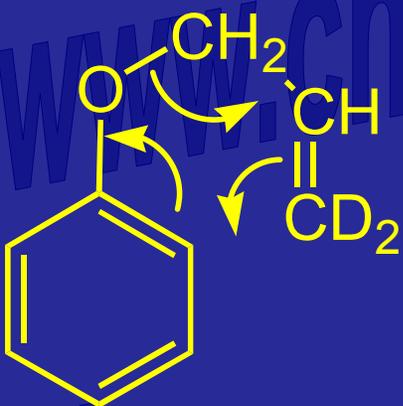
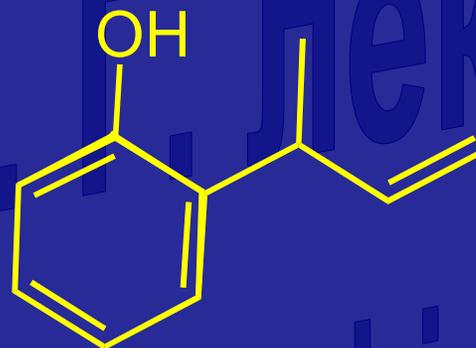


Перегруппировка Кляйзена

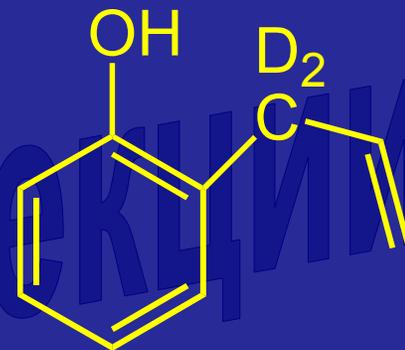
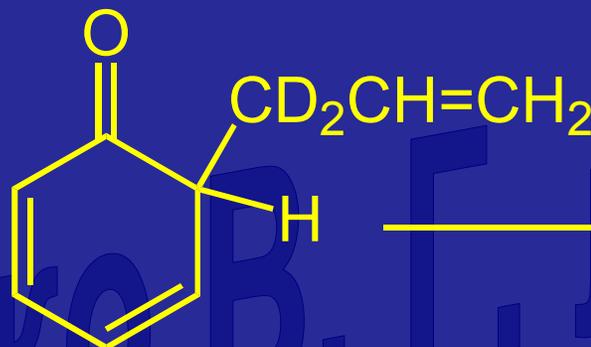




200 °C

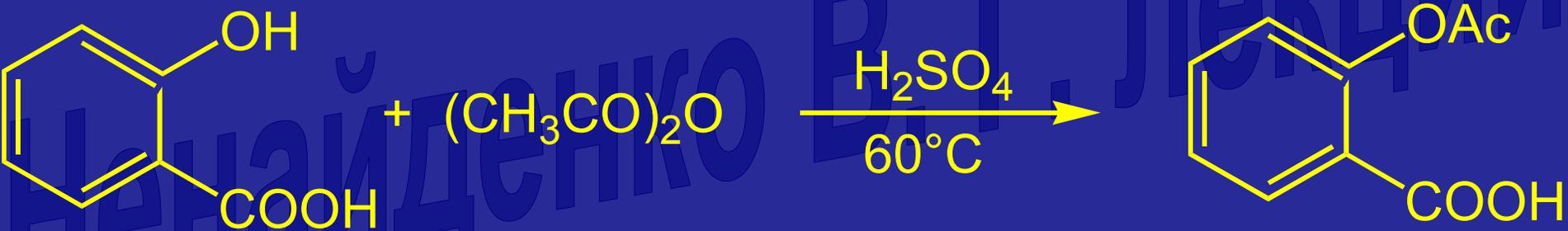
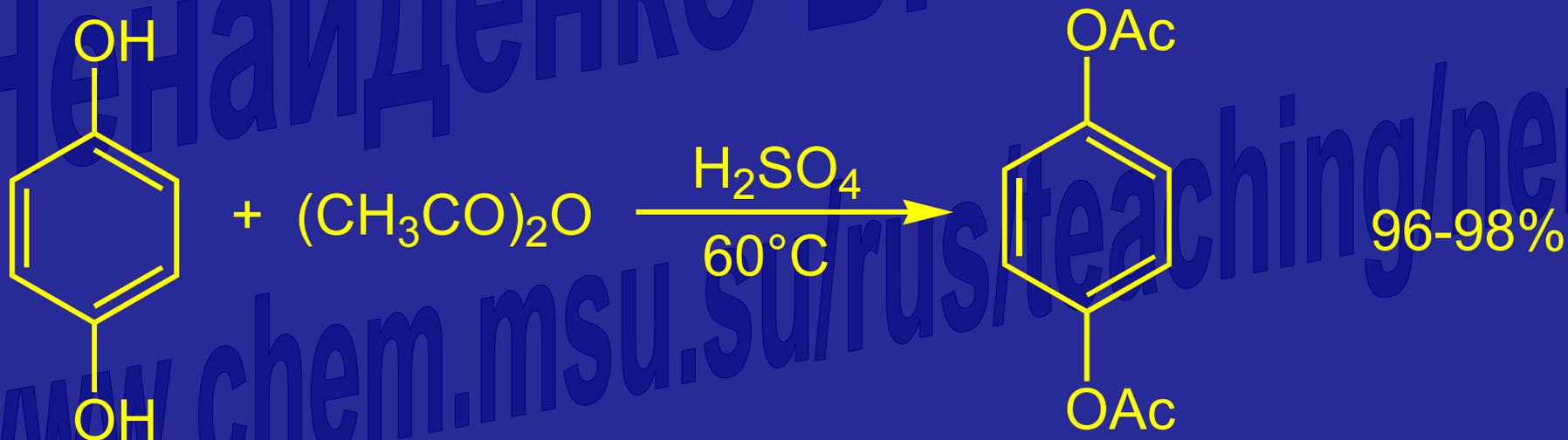


t°

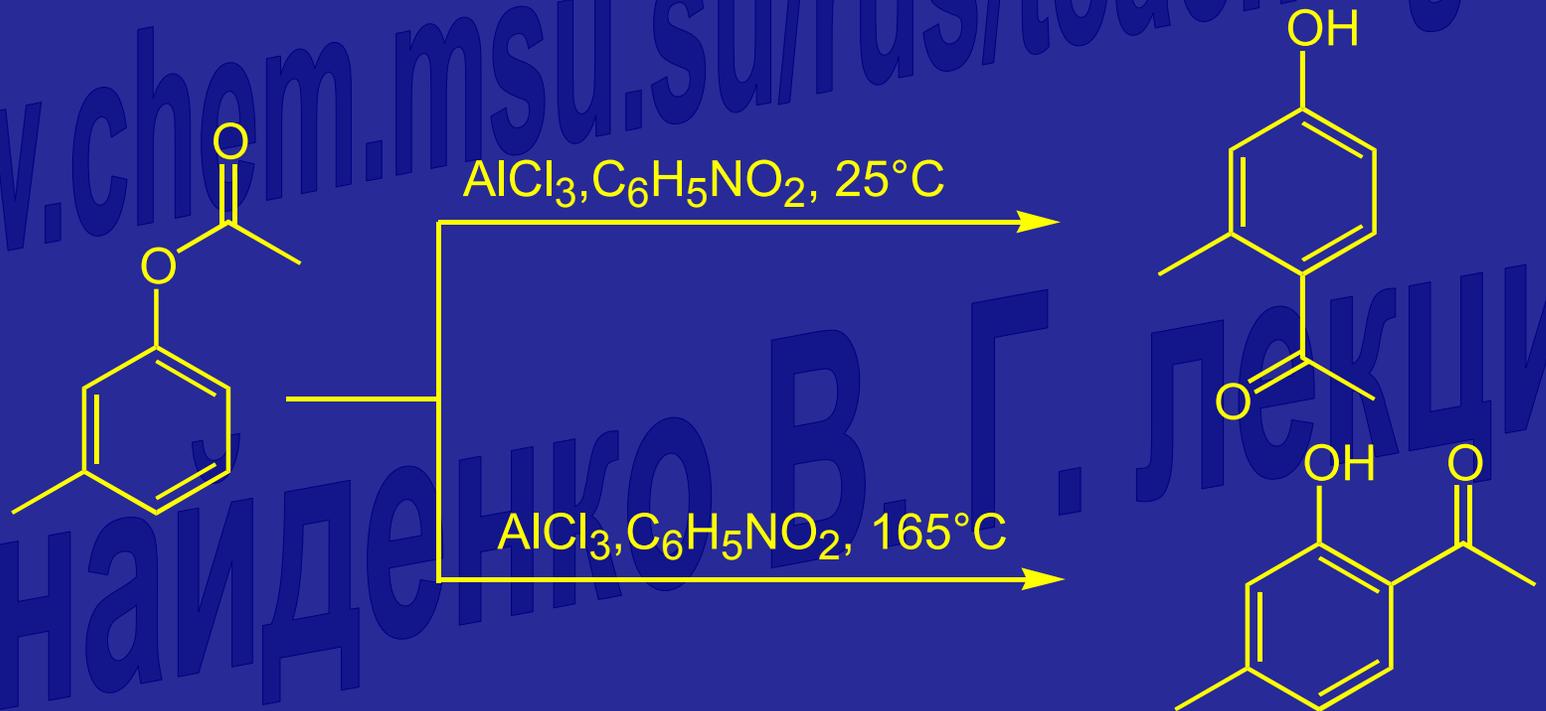
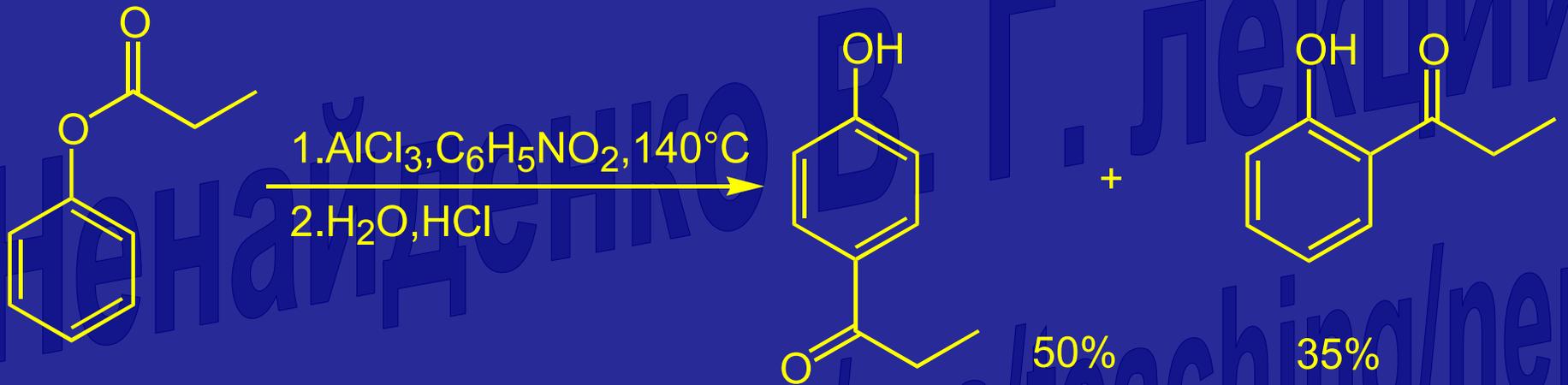


2,4-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОН

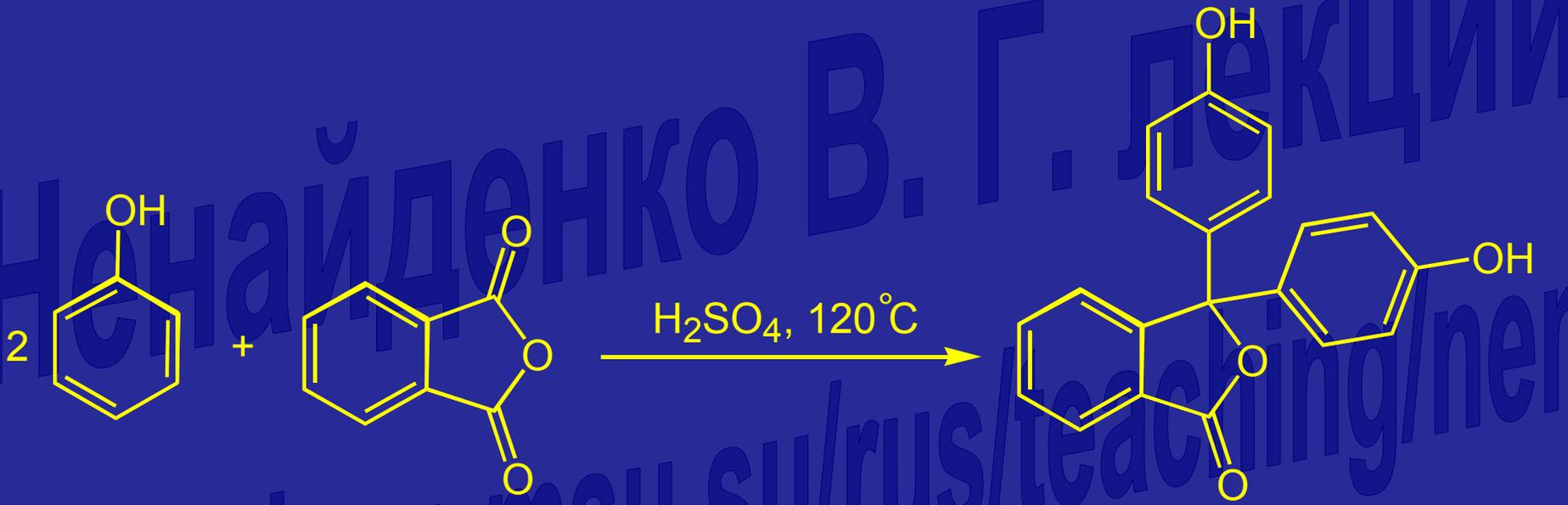
Ацилирование фенолов



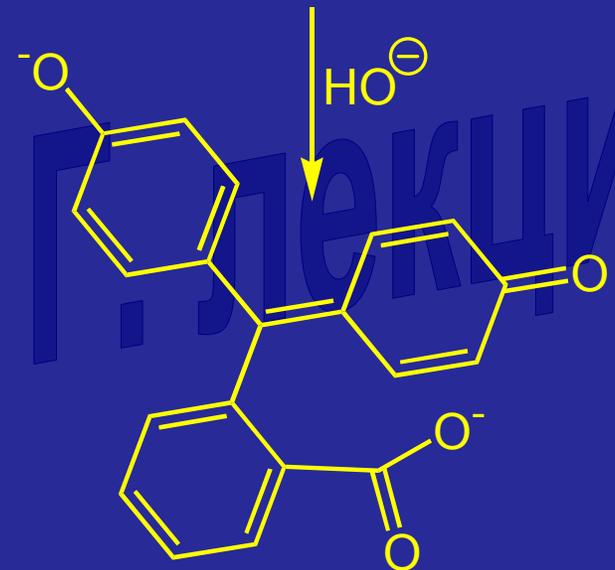
Перегруппировка Фриса



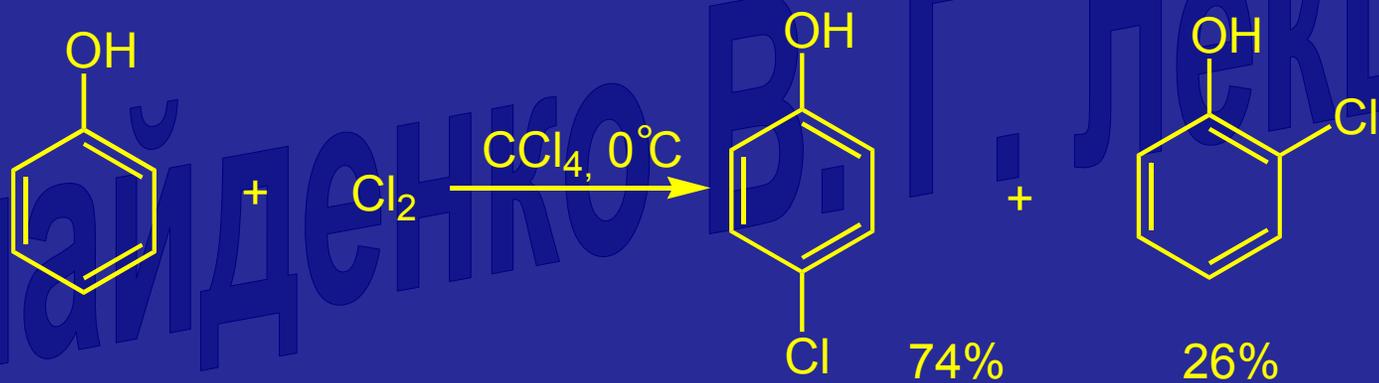
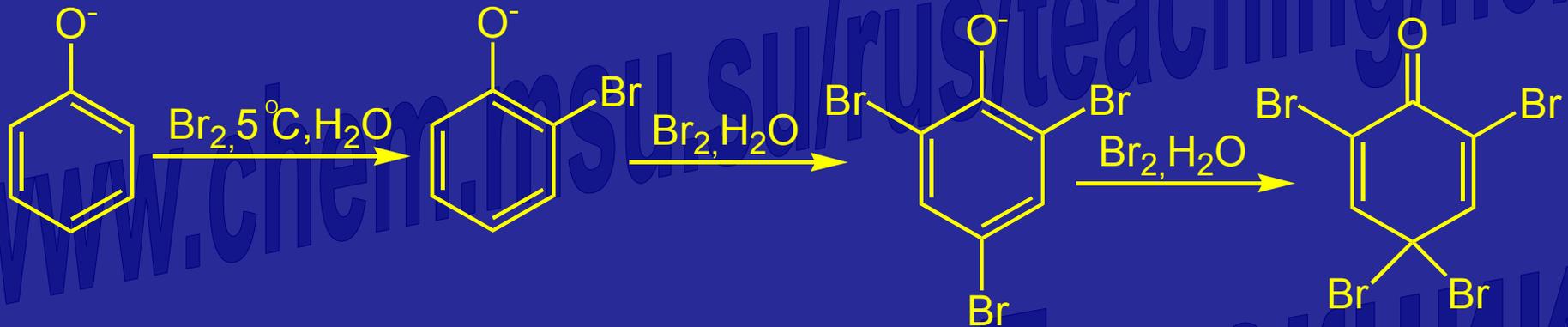
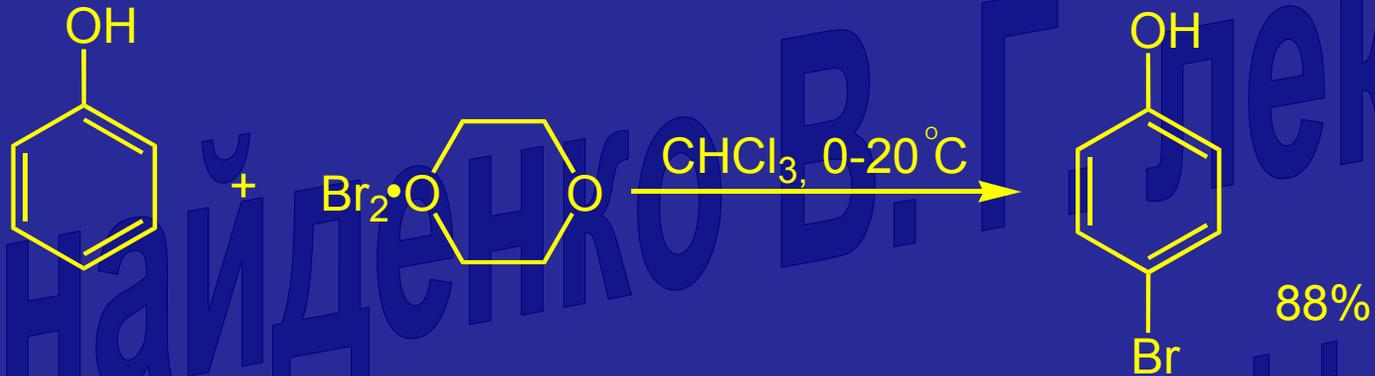
Получение фенолфталеина

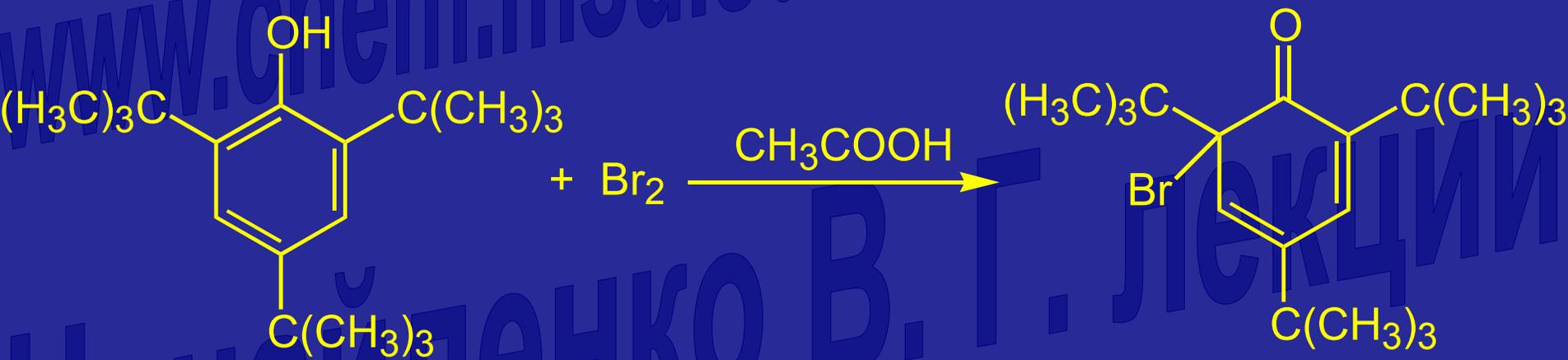
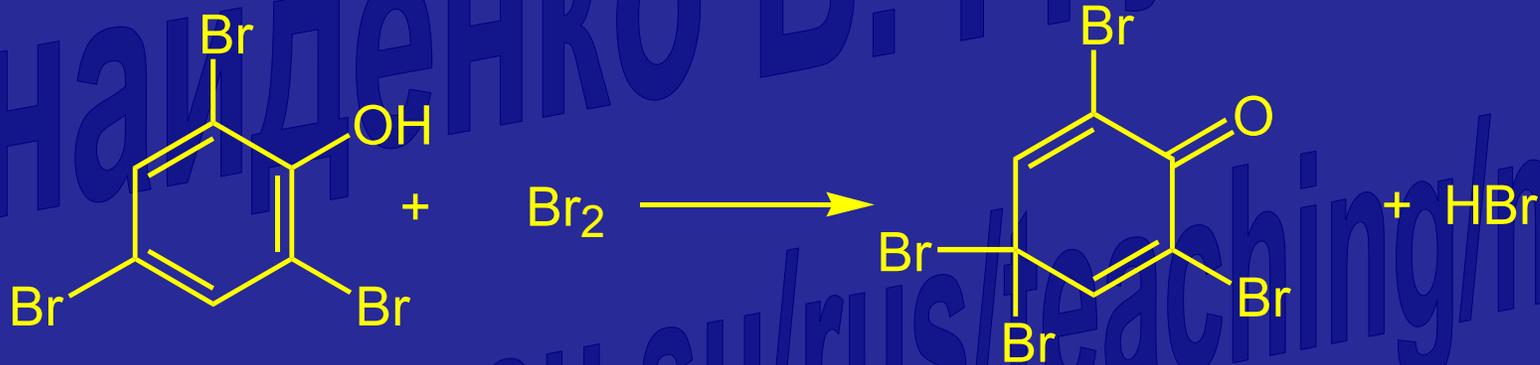


фенолфталеин (бесцветный лактон)

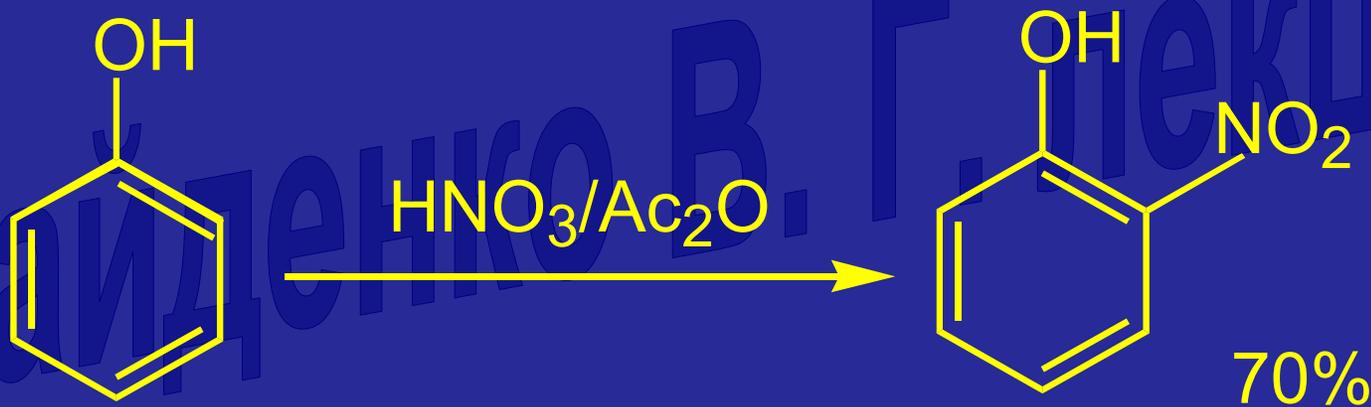
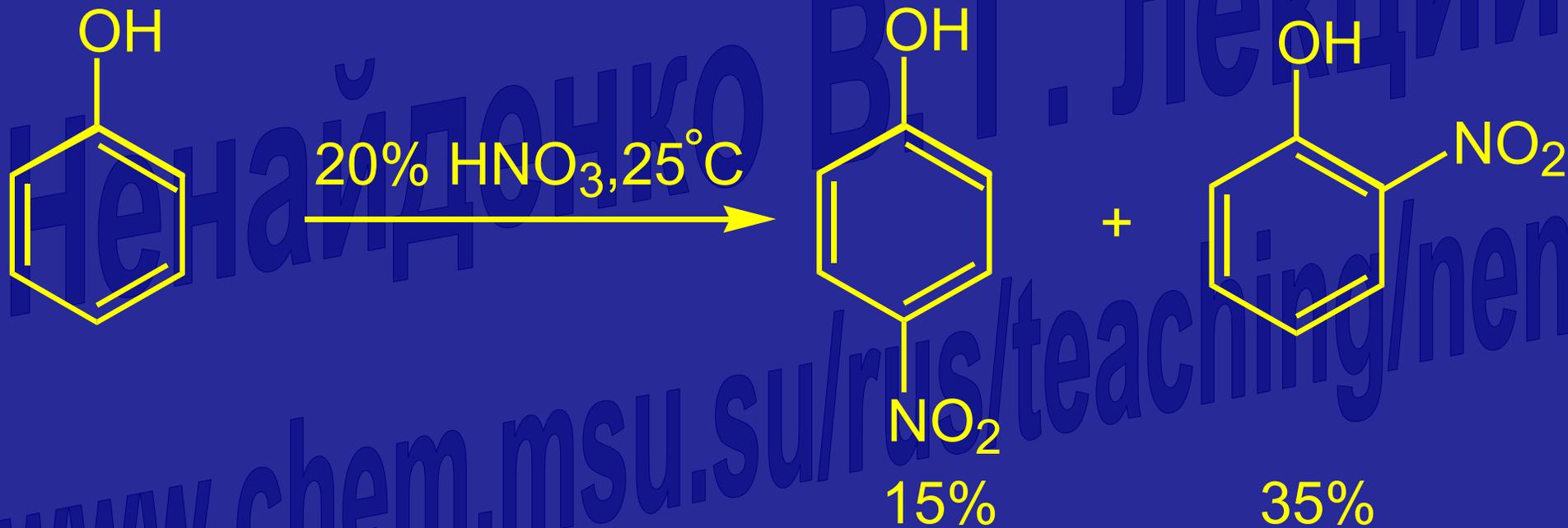


Галогенирование фенолов

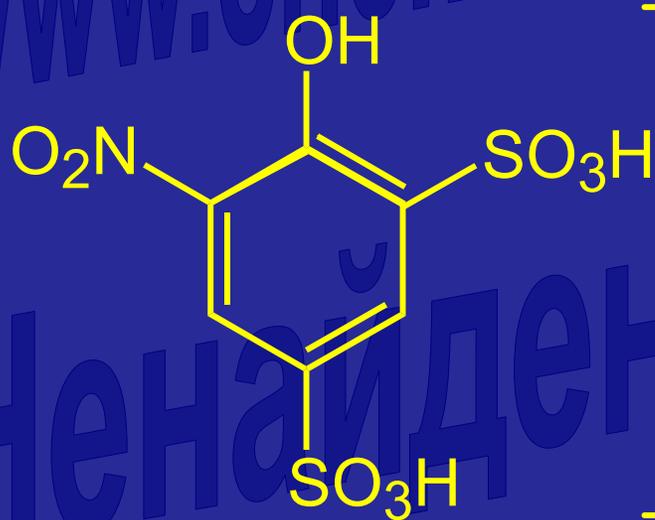
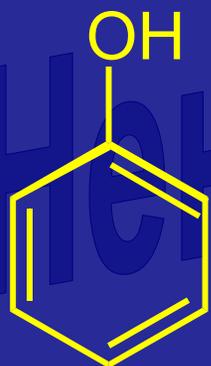




Нитрование фенолов

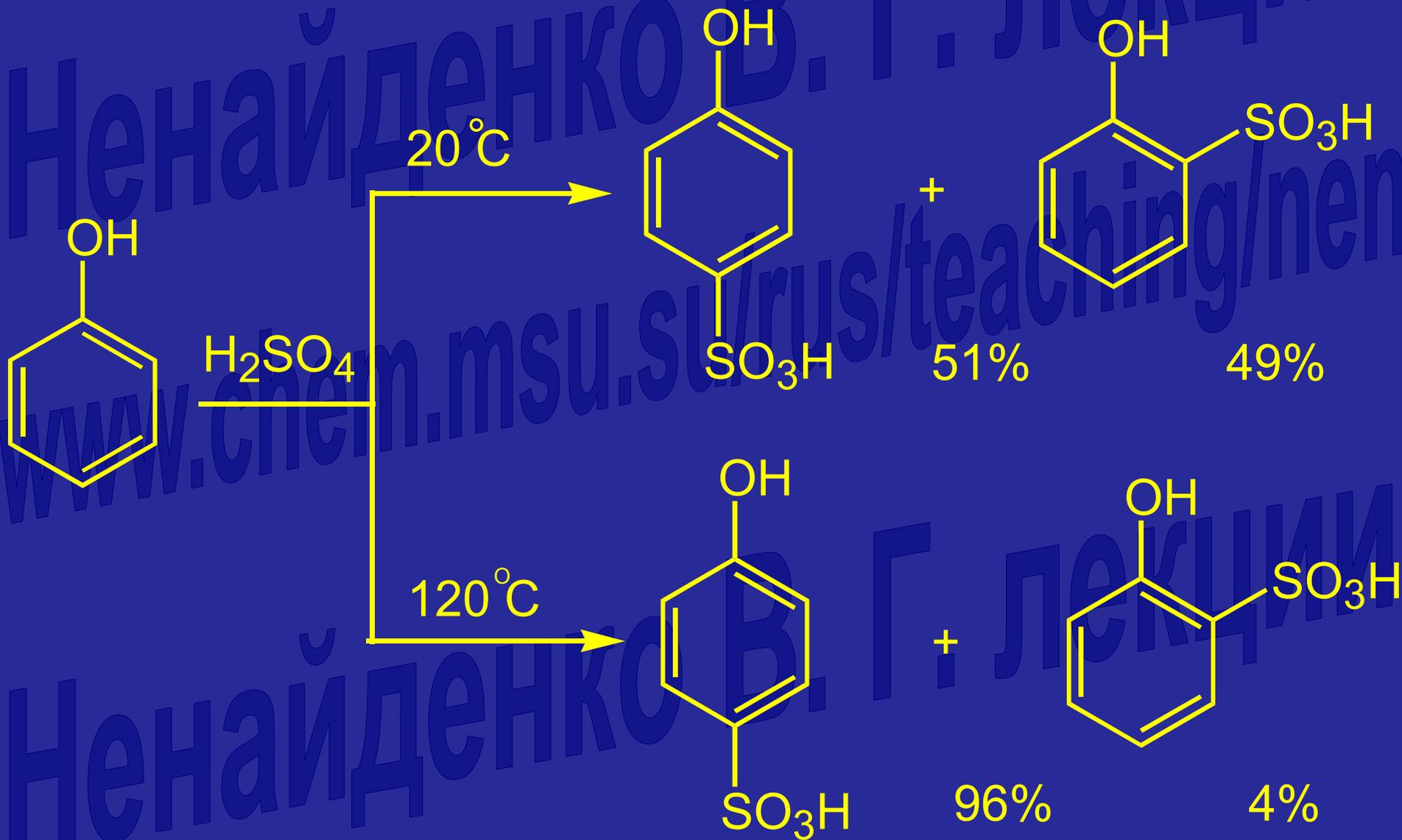


Получение пикриновой кислоты

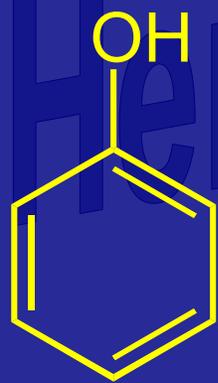


70%

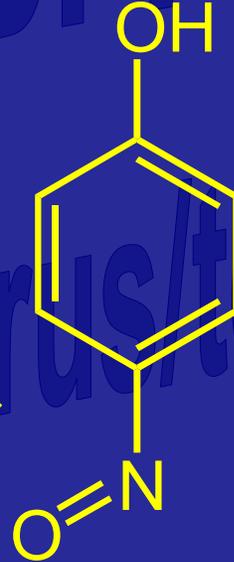
Сульфирование фенолов



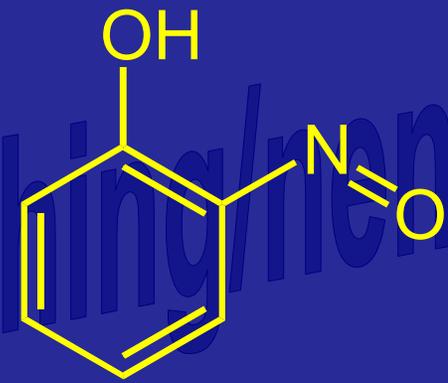
Нитрозирование фенолов



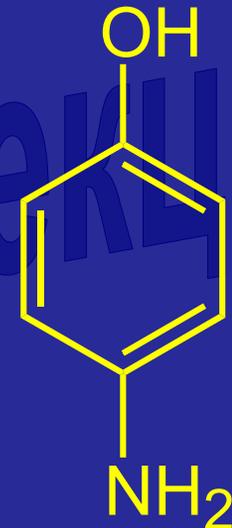
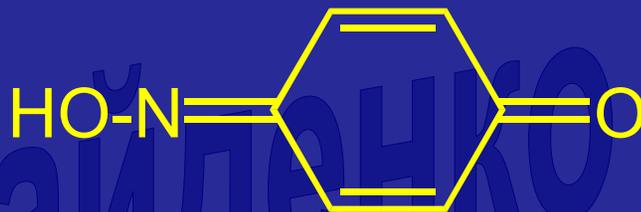
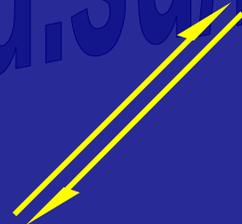
$\text{NaNO}_2, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, 0-5^\circ\text{C}$



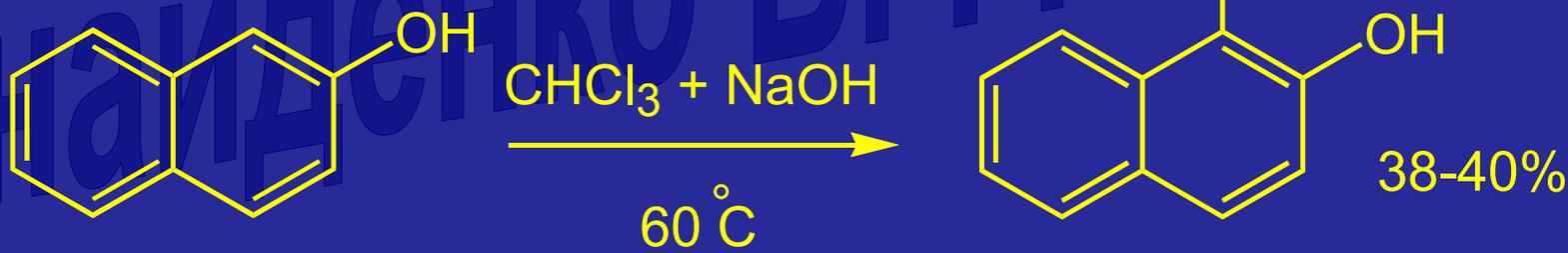
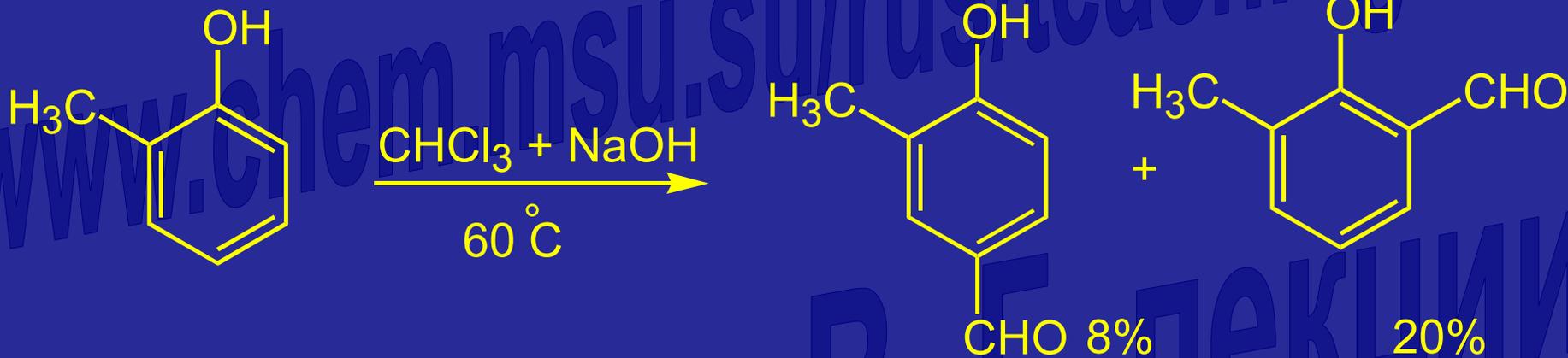
+

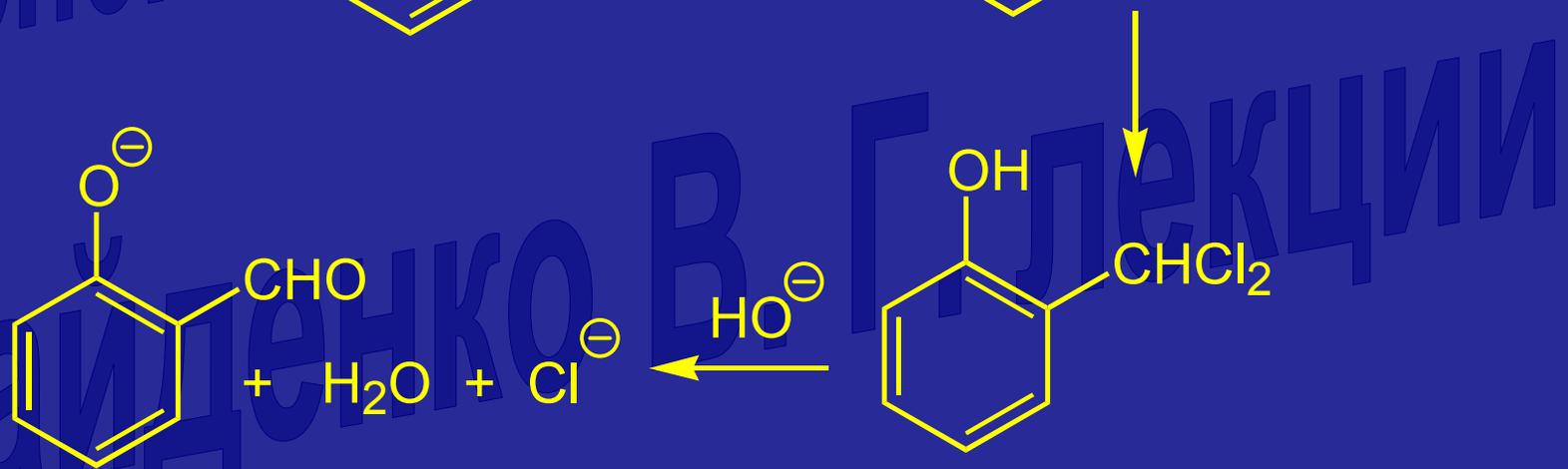
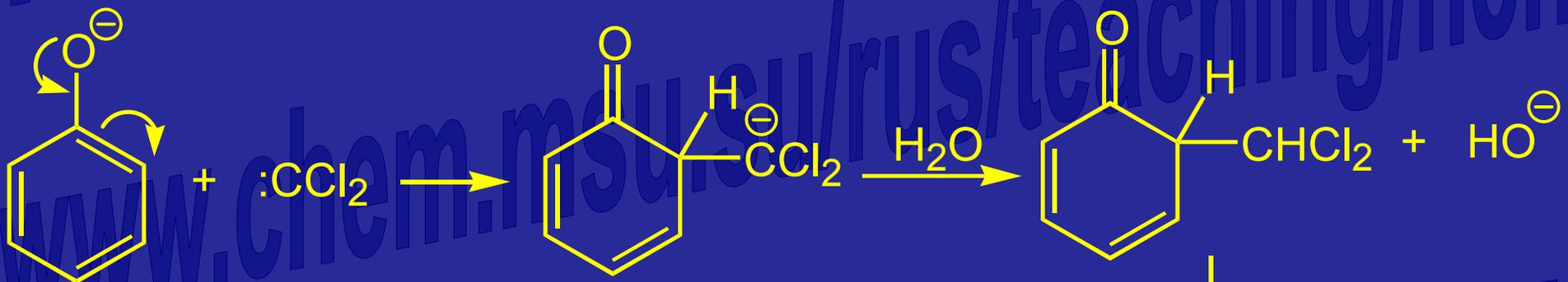
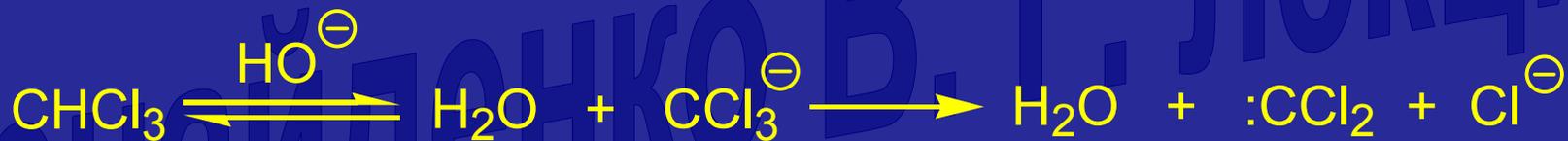


15/1



Формилирование по Реймеру-Тиману

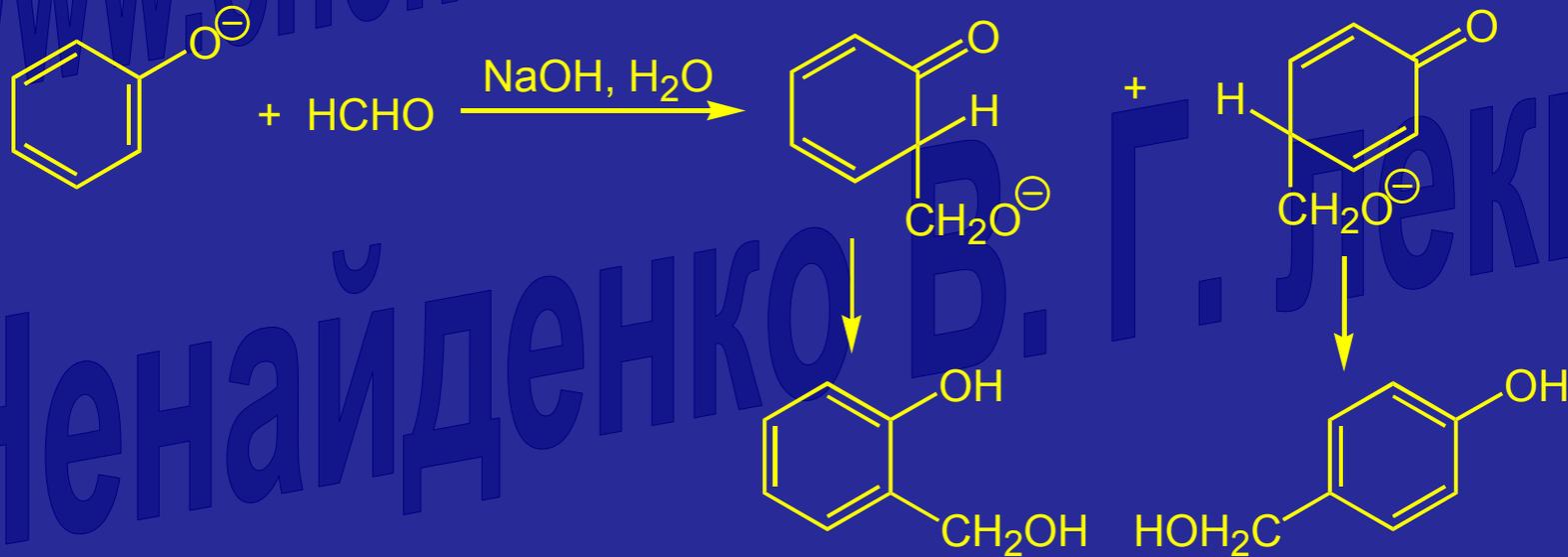
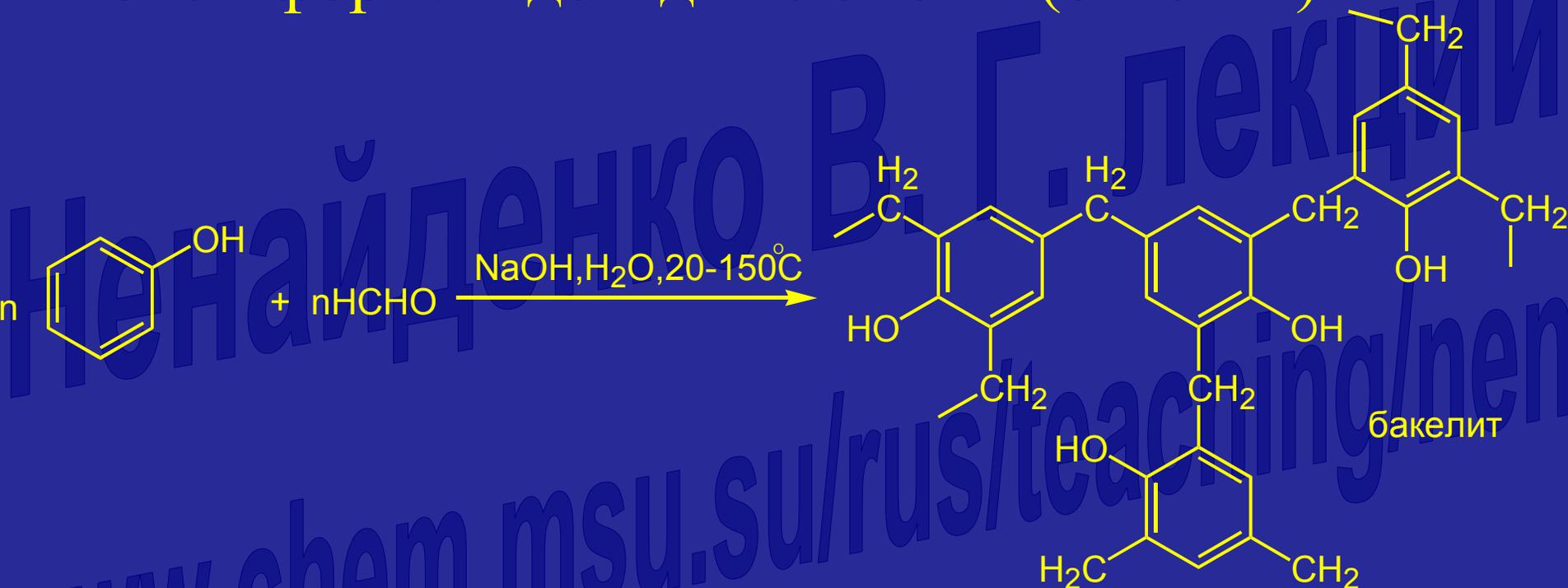


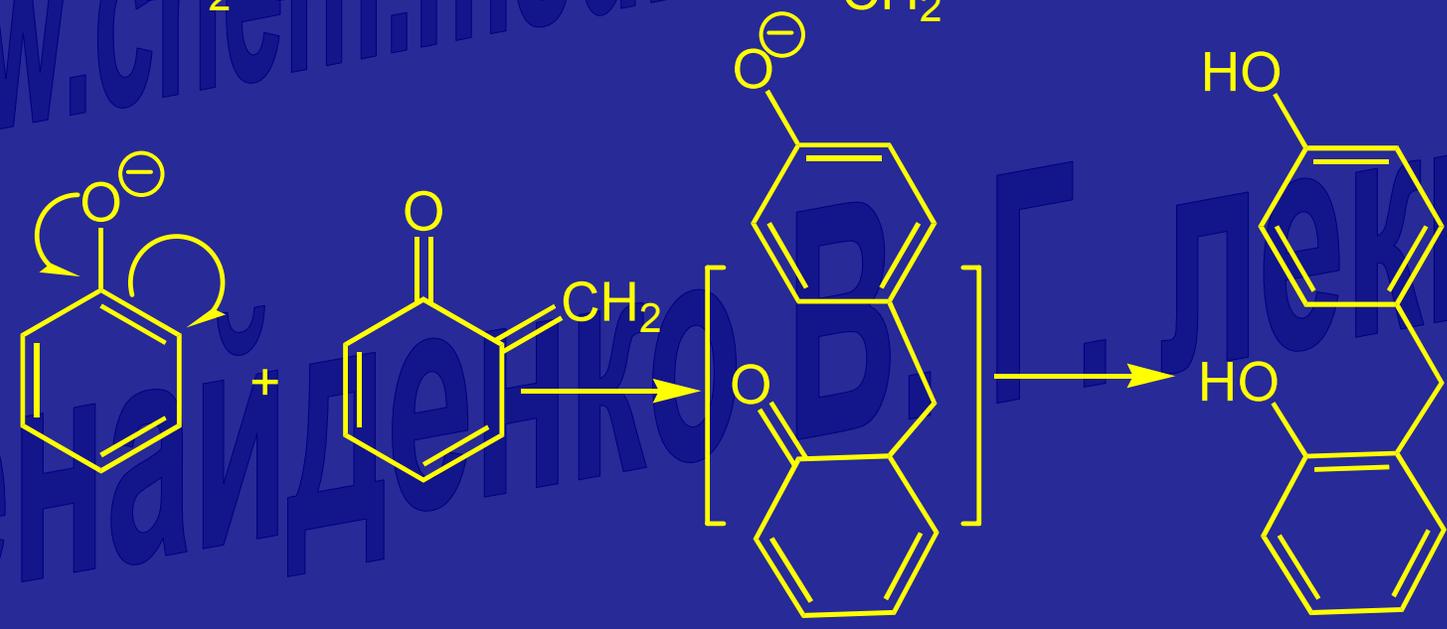
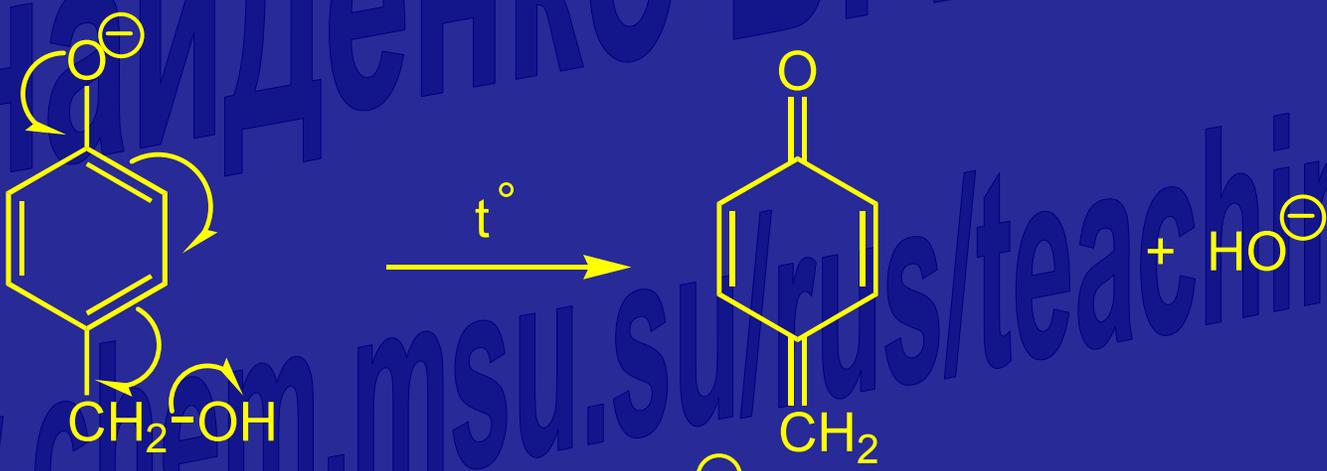
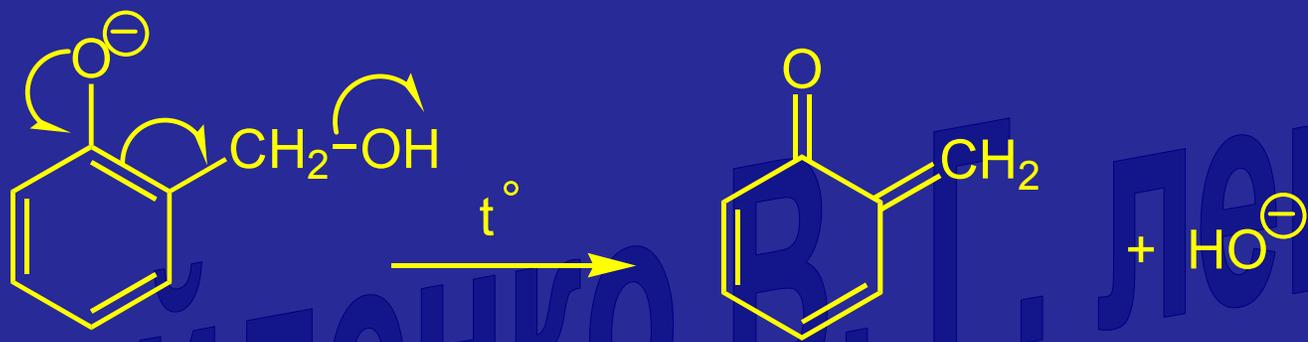


Формилирование по Гаттерману

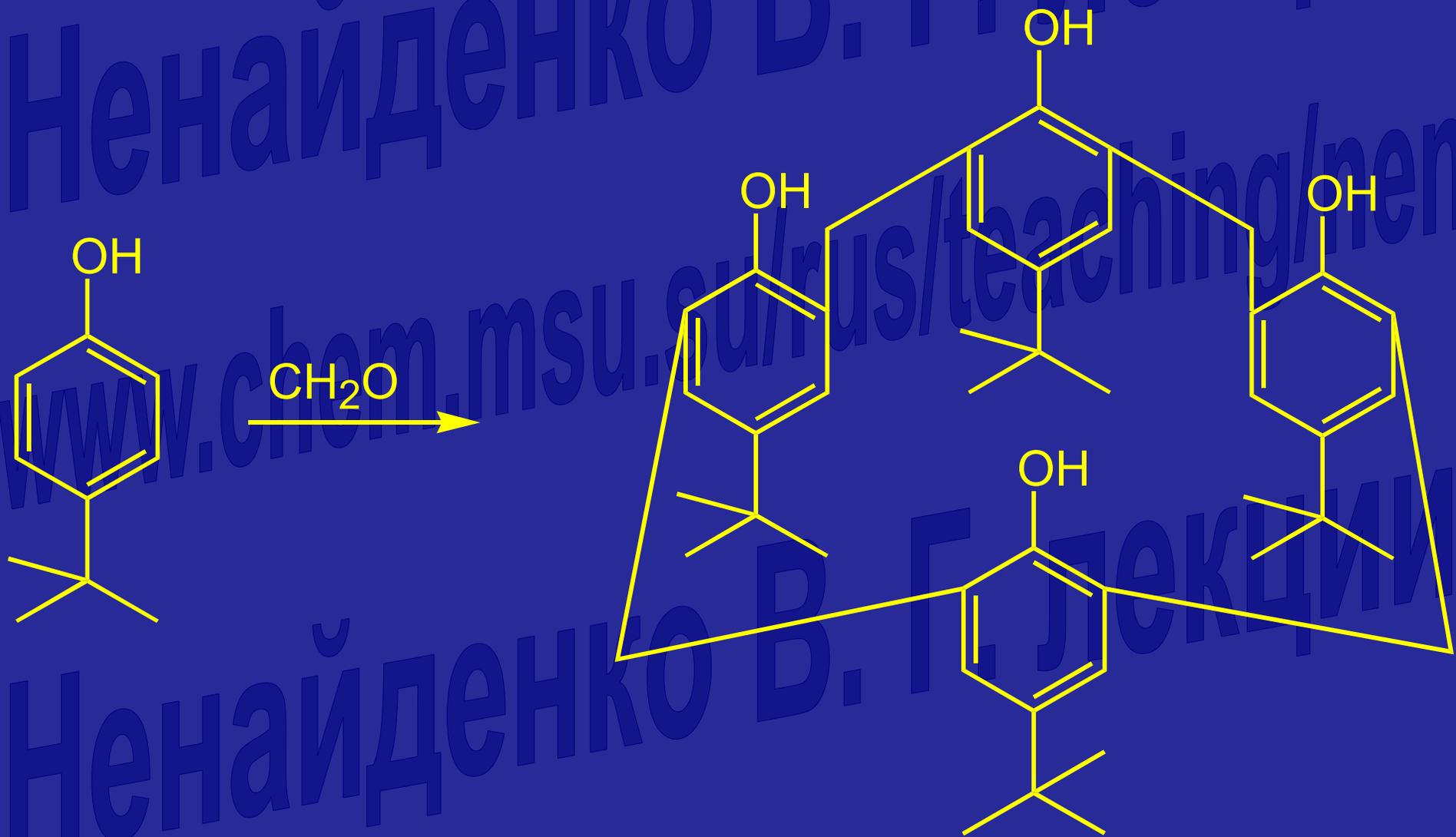


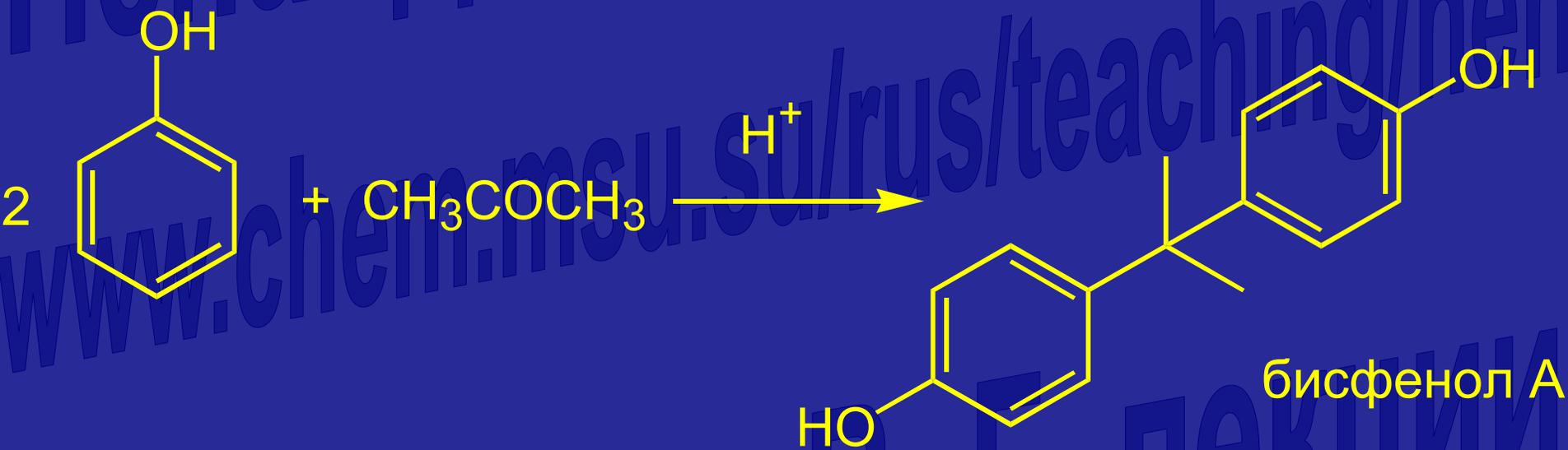
Фенол-формальдегидные смолы (бакелит)



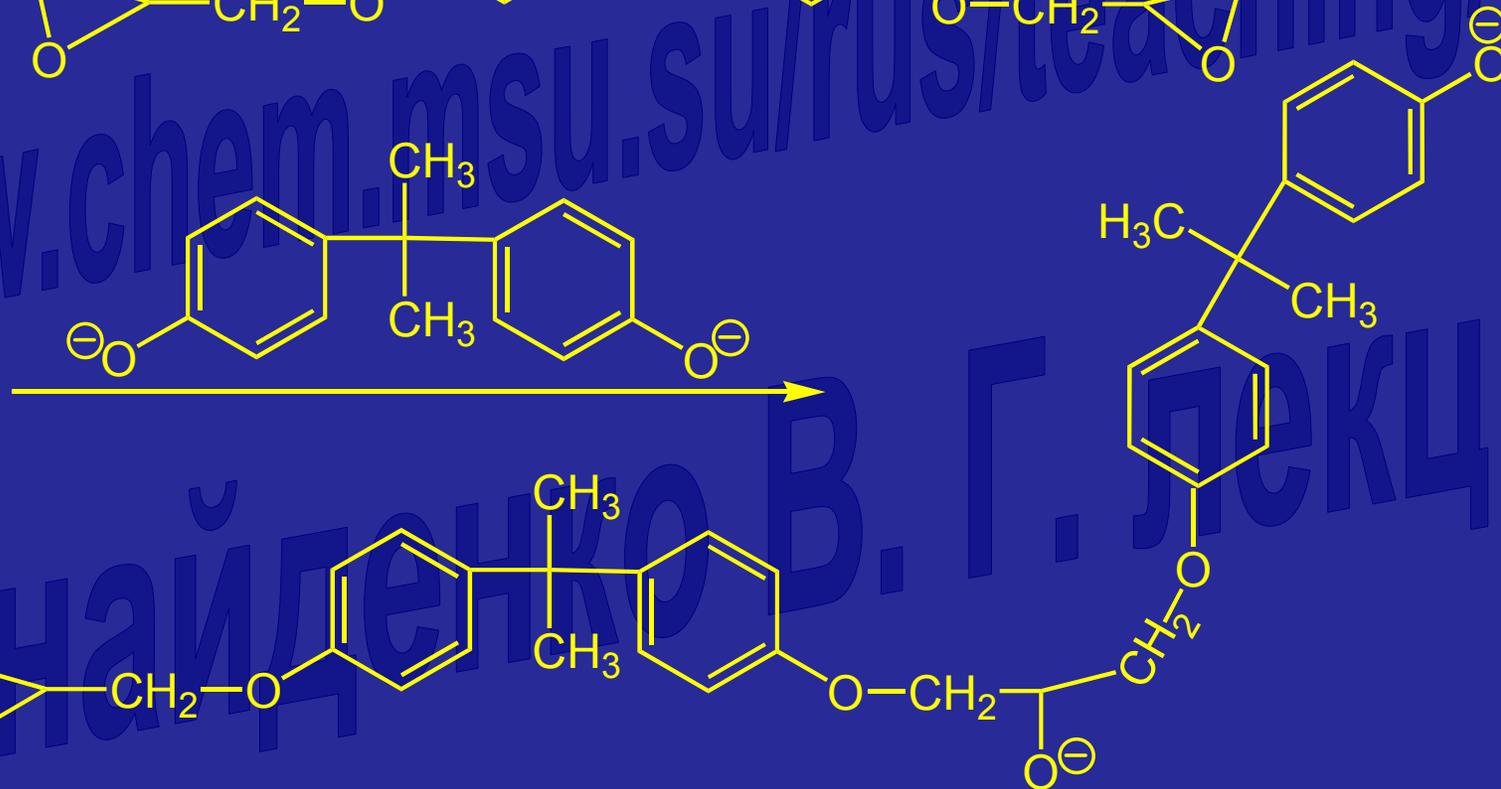
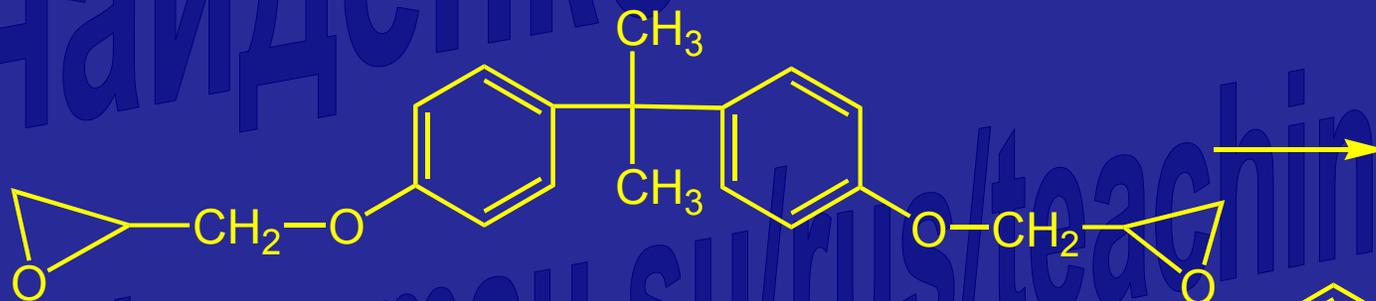


Каликсарены

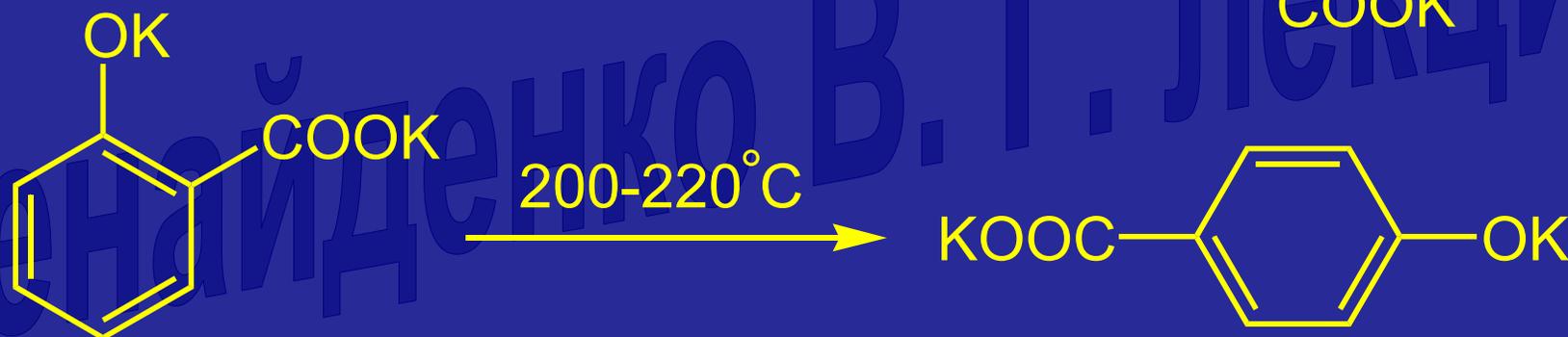
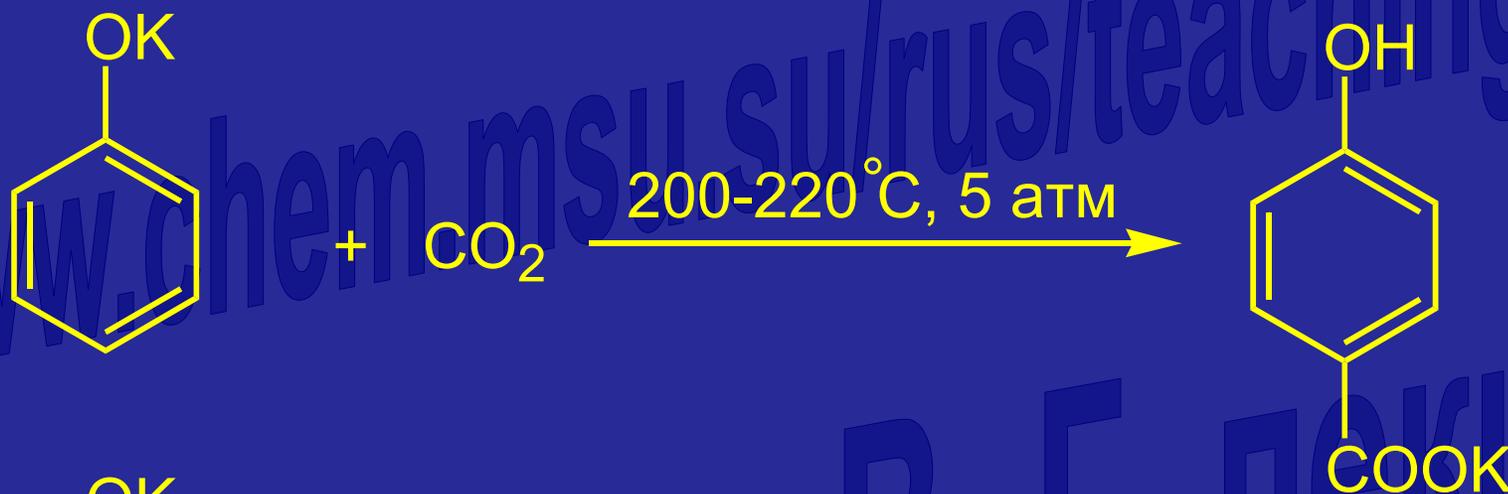


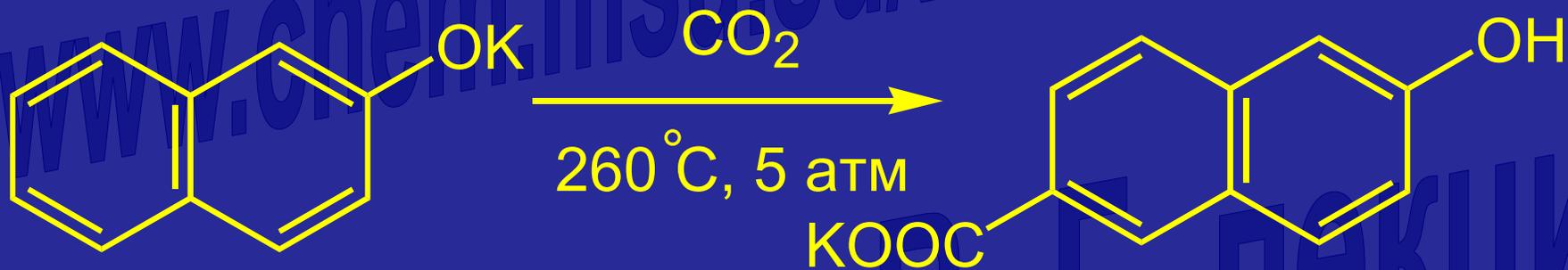
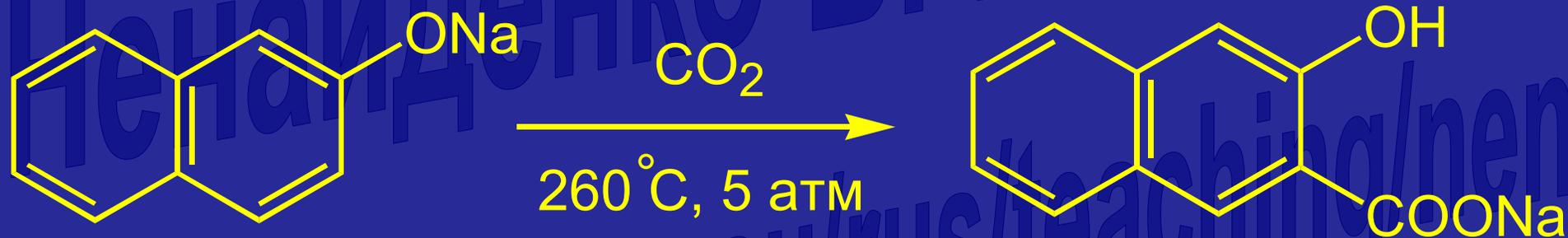


Эпоксидные смолы

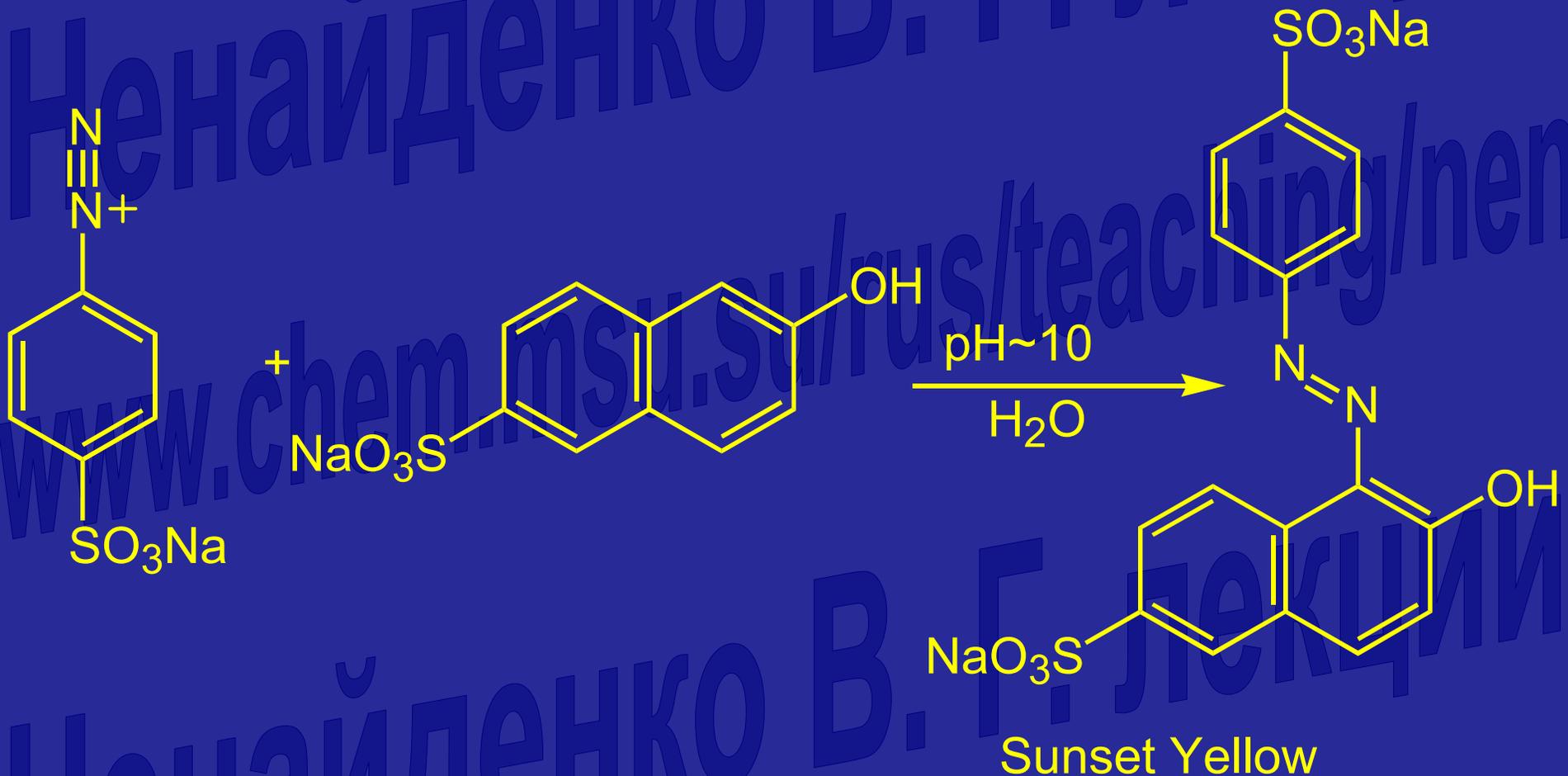


Карбоксилирование фенолов (Кольбе)





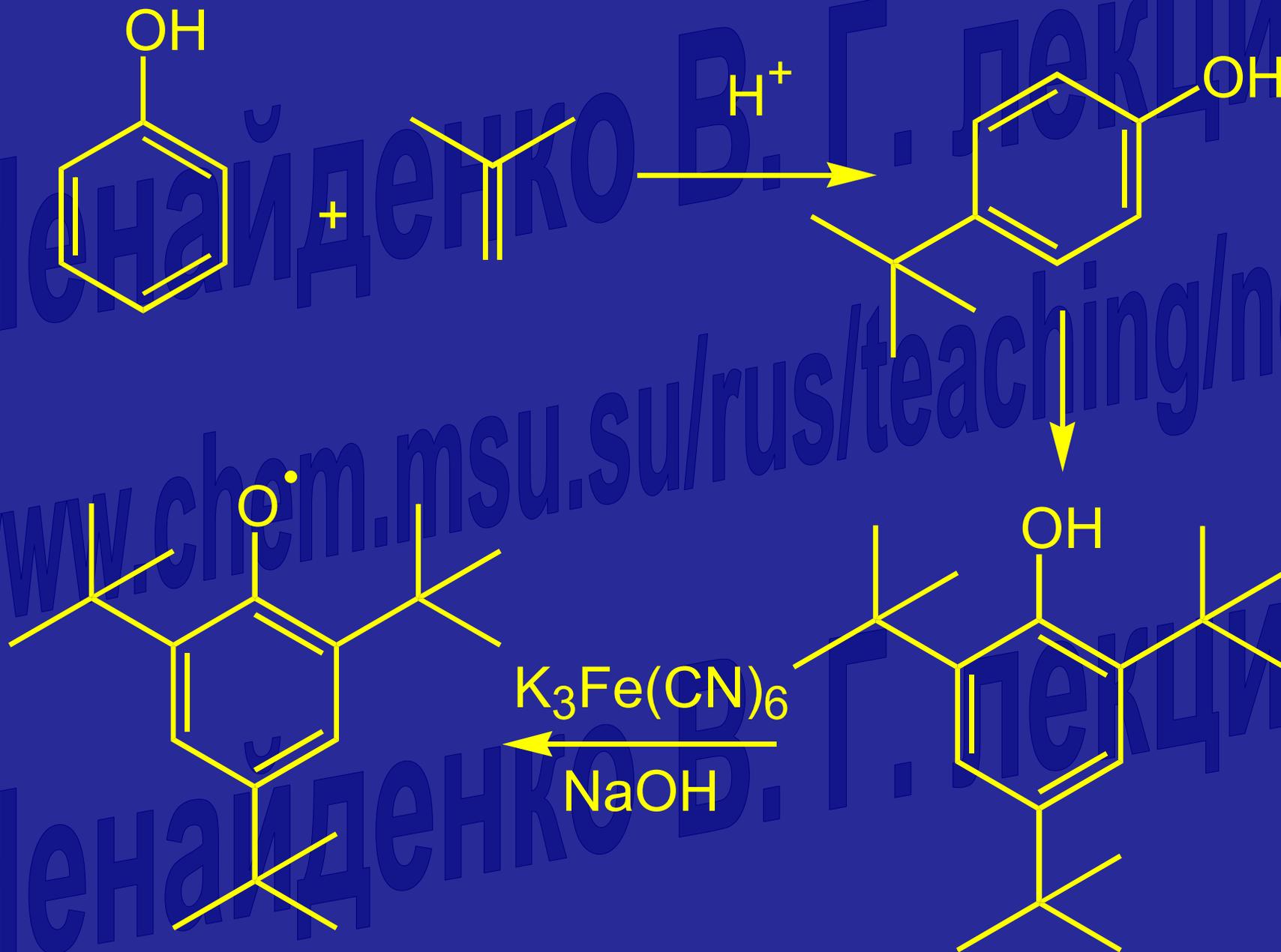
Азосочетание фенолов



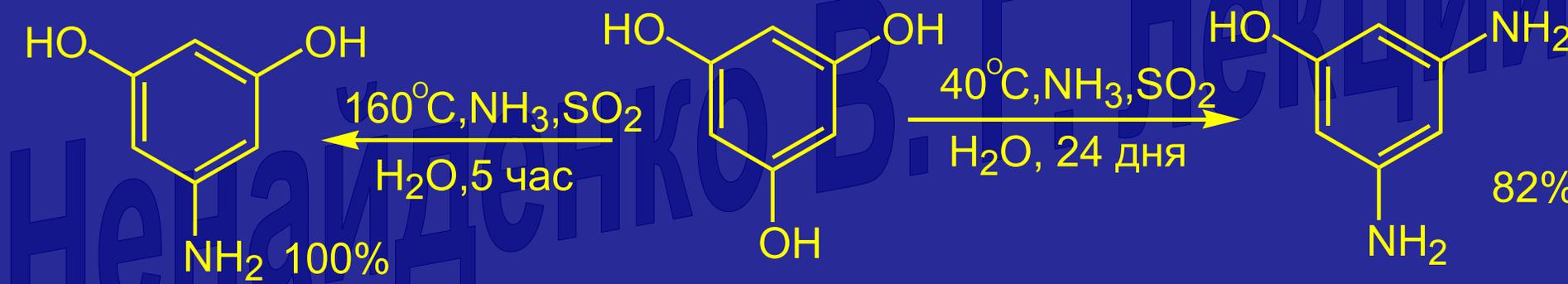
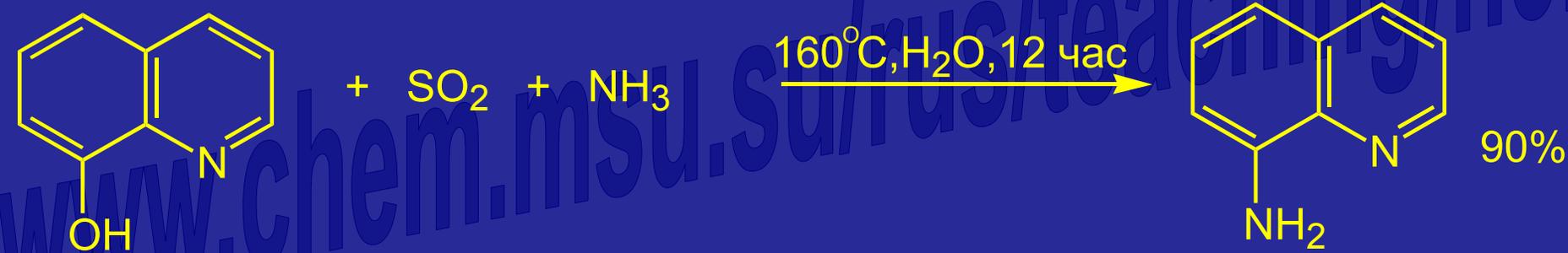
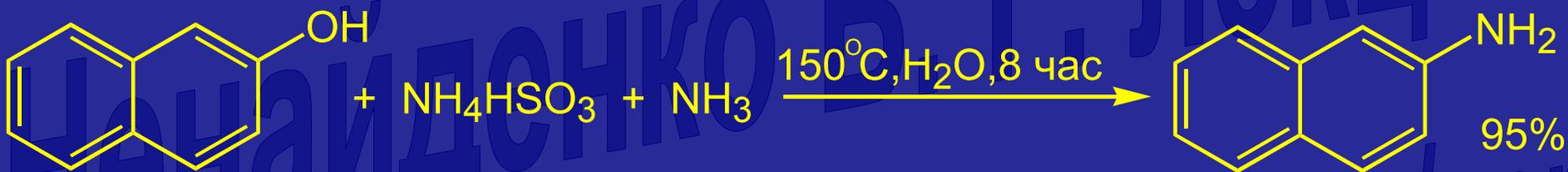
Sunset Yellow

пищевой краситель желтого цвета

Алкилирование фенолов в ядро. Ароксильные радикалы



Аминирование фенолов (реакция Бухерера)



Механизм реакции Бухерера

