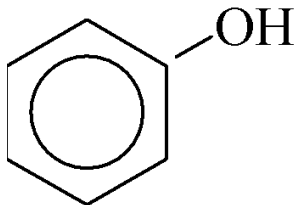
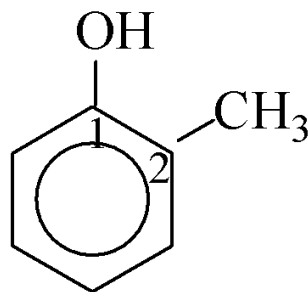


ФЕНОЛИ

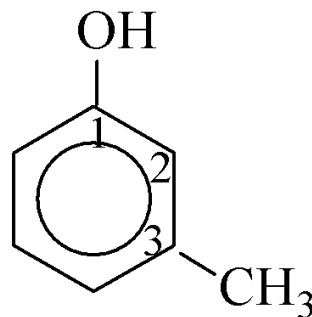
- **Феноли (ареноли або гідроксиарени)** - сполуки, що містять в молекулі одну або декілька гідроксильних груп безпосередньо зв'язаних з бензеновим ядром.
- Назви фенолів утворюються з назв відповідних аренів додаванням закінчення **-ол**. Нумерацію атомів вуглецю в ядрі починають з вуглецевого атома, при якому знаходиться ОН-група. Багато фенолів зберегли тривіальні назви. Інколи наявність гідроксильної групи позначають префіксом **гідрокси**.



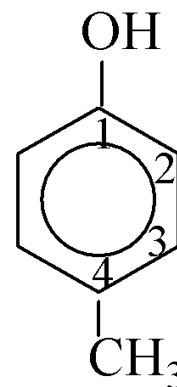
Фенол (бензенол)
або гідроксибензен
(*o*-Крезол)



1-гірокси-2-ме-
тилбензен



1-гідрокси-3-
метилбензен
(*m*-Крезол)



1-гідрокси-4-
метилбензен
(*p*-Крезол)

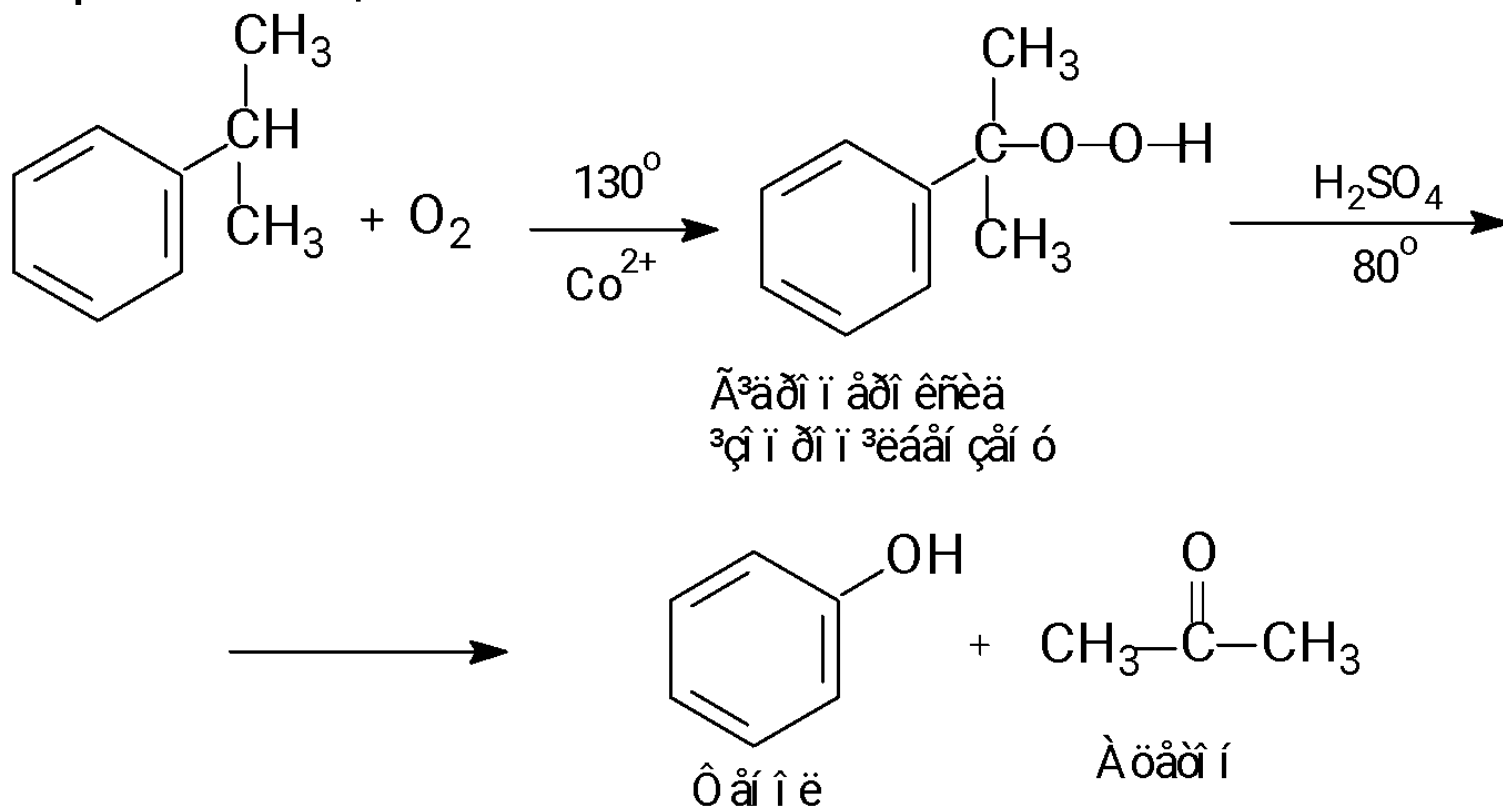
Феноли бувають одно-, дво-, і триатомні в залежності від кількості гідроксильних груп у молекулі.

ОДНОАТОМНІ ФЕНОЛИ

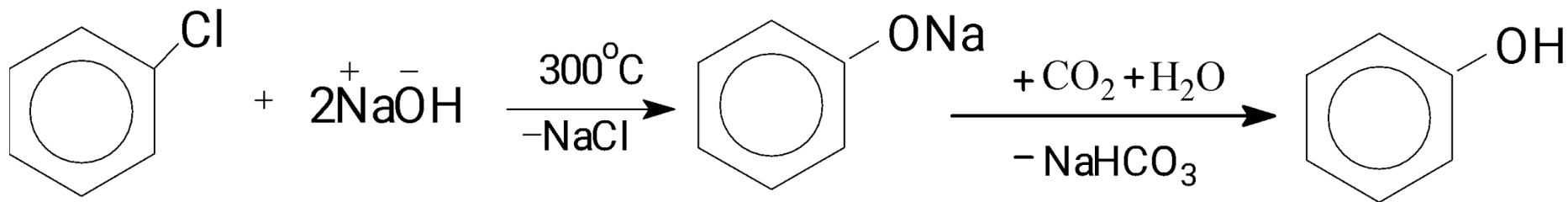
СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

- **1. Виділення з продуктів коксування кам'яного вугілля.**
- При коксуванні кам'яного вугілля утворюється кам'яновугільна смола, яка методом фракційної перегонки ділиться на ряд фракцій (див.стор.).
- Фракція “середній олій” з температурою кипіння 170-230°C містить, головним чином фенол, а фракція “важкий олій” (230-270°C) – крезולי та ксиленоли.

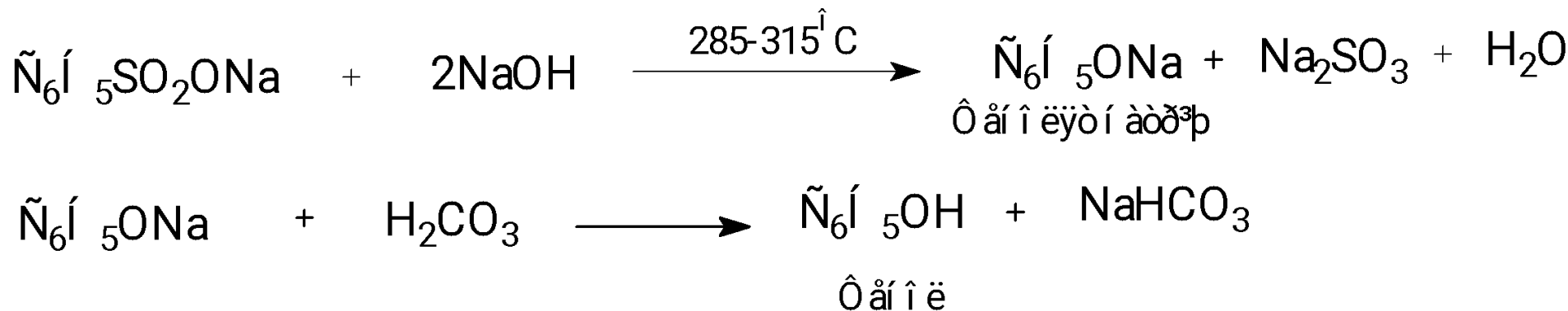
- **2. 3 ізопропілбензену (кумолу) - Р.Ю.Удріс, П.Г. Сергеев, 1942 р.**
- Окиснення ізопропілбензену киснем повітря протікає з утворенням гідропероксиду ізопропілбензену (кумолу), який у кислому середовищі розкладається на фенол і ацетон за схемою:



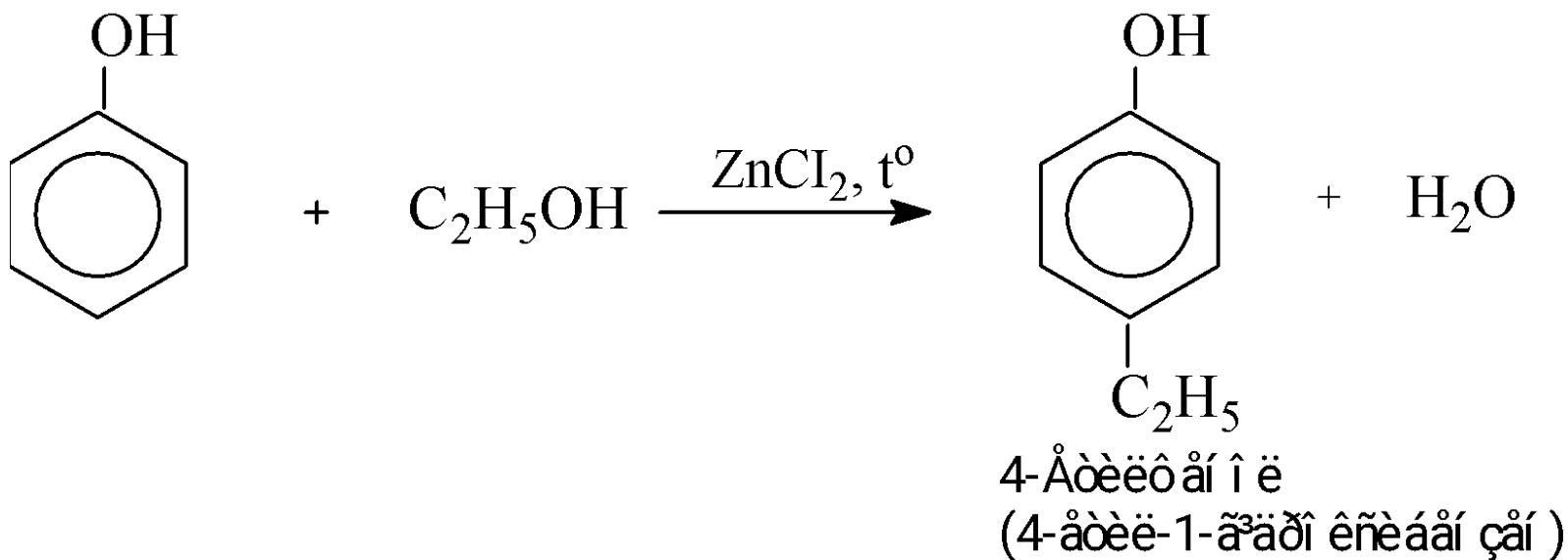
3 галогенозаміщених бензенів



3 сульфокислот (реакція лужного плаву).

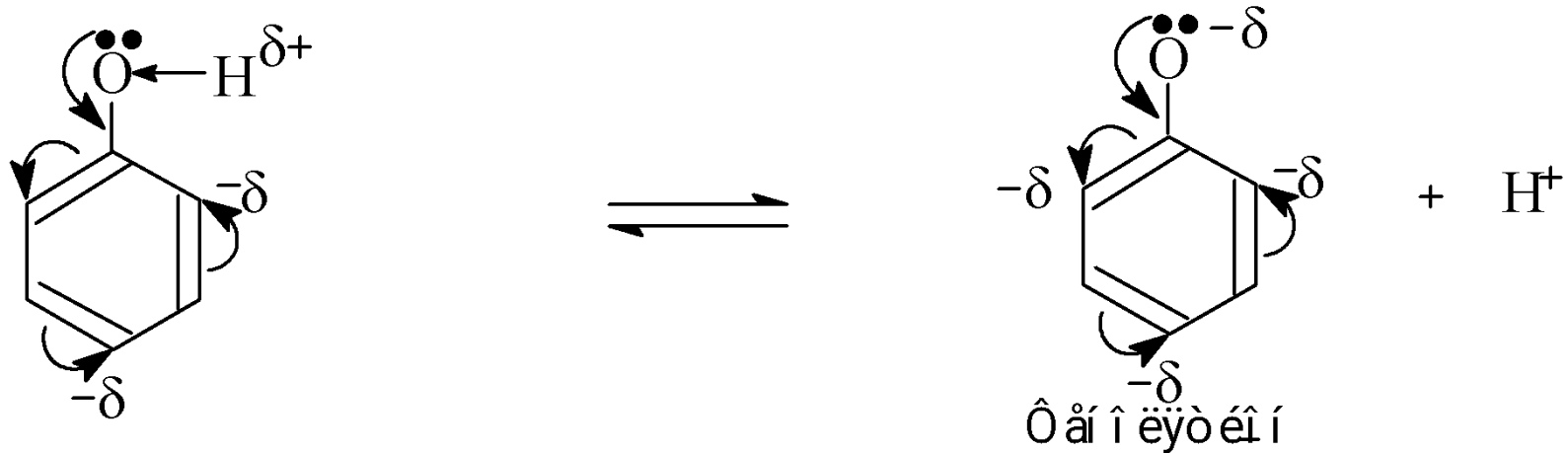


Гомологи фенолу можна одержувати алкілюванням фенолу.



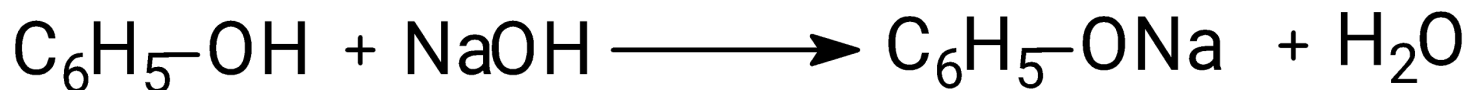
ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Одноатомні феноли - кристалічні речовини. Вони помірно розчинні у воді, переганяються з водяною парою, отруйні.
- **1. Кислотність фенолів**
- Спряження неподіленої пари електронів атома кисню з π -електронною системою бензенового ядра (p - π -спряження) зсуває електронну густину атома кисню до бензенового ядра, що веде до поляризації зв'язку O-H і сприяє протонізації водню гідроксильної групи.
- Це приводить до появи у фенолі кислотних властивостей. У водному розчині феноли здатні дисоціювати з утворенням протону і фенолят-йону.

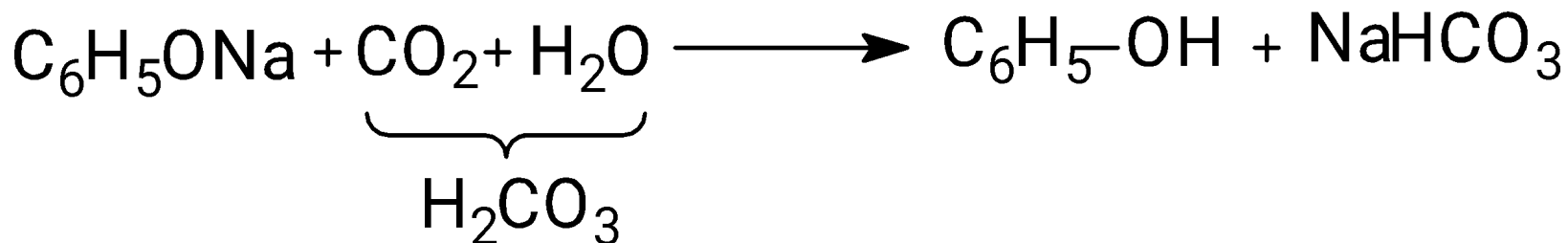


- У фенолят-йоні негативний заряд атома кисню у значній мірі делокалізований, що підвищує стабільність фенолят-йону у порівнянні з алкоголят-йоном (див.стор.).
- Феноли є сильнішими кислотами, ніж спирти, але слабшими ніж карбонові кислоти і навіть слабшими, ніж карбонатна кислота. Константа дисоціації фенолу дорівнює $1,3 \cdot 10^{-10}$, а етилового спирту - $\approx 10^{-18}$. Константи дисоціації оцтової кислоти та карбонатної складають, відповідно та $1,76 \cdot 10^{-5}$ та $4,5 \cdot 10^{-7}$.

При взаємодії з лугами феноли утворюють відповідні феноляти



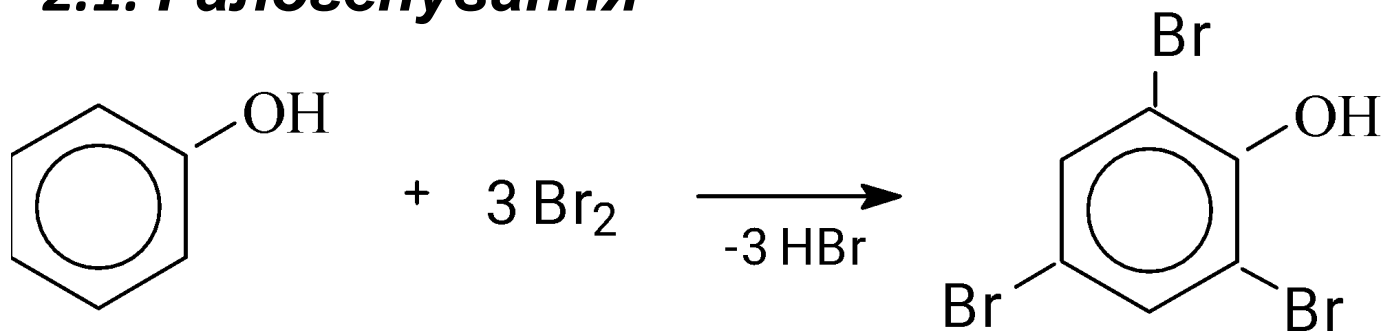
Але будь-яка кислота, навіть така слабка, як карбонатна, взаємодіє з фенолятом, регенеруючи фенол.



Разом з тим, їх кислотність залежить від природи замісника в ядрі. Електроно-акцепторні замісники (II-го роду) збільшують, а електронодонорні зменшують кислотність фенолу. Наприклад, 2,4,6-тринітрофенол (пікринова кислота) за своєю силою наближається до мінеральних кислот ($K_{\text{д}} = 4,2 \cdot 10^{-1}$).

2. Реакції електрофільного заміщення за участю бензенового ядра

- За рахунок прояву сильного +М-ефекту, гідроксильна група є активним замісником І-роду. Тому феноли реагують з електрофільними реагентами значно легше, ніж бензен та його гомологи.
- 2.1. Галогенування**

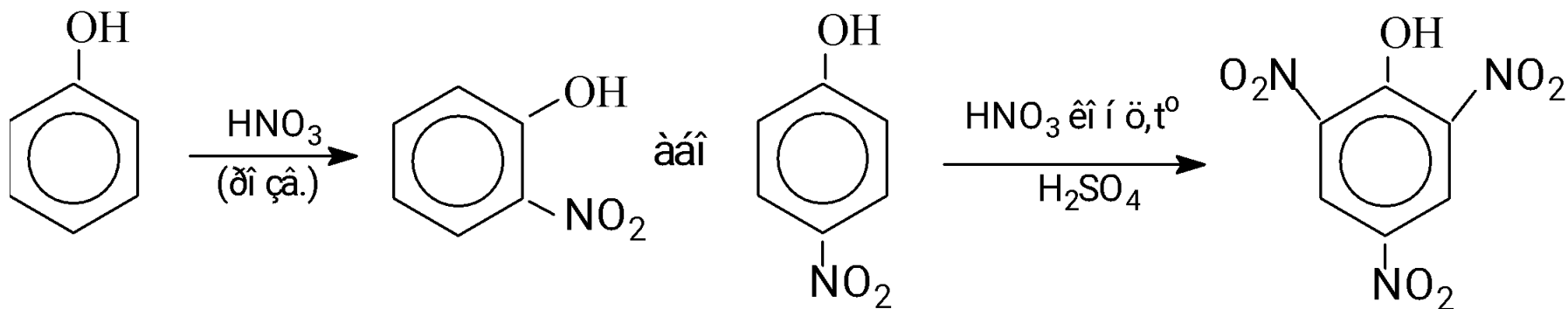


2,4,6-Трибромфенол

Ця реакція протікає при кімнатній температурі і не вимагає каталізатора.

2.2. Нітрування

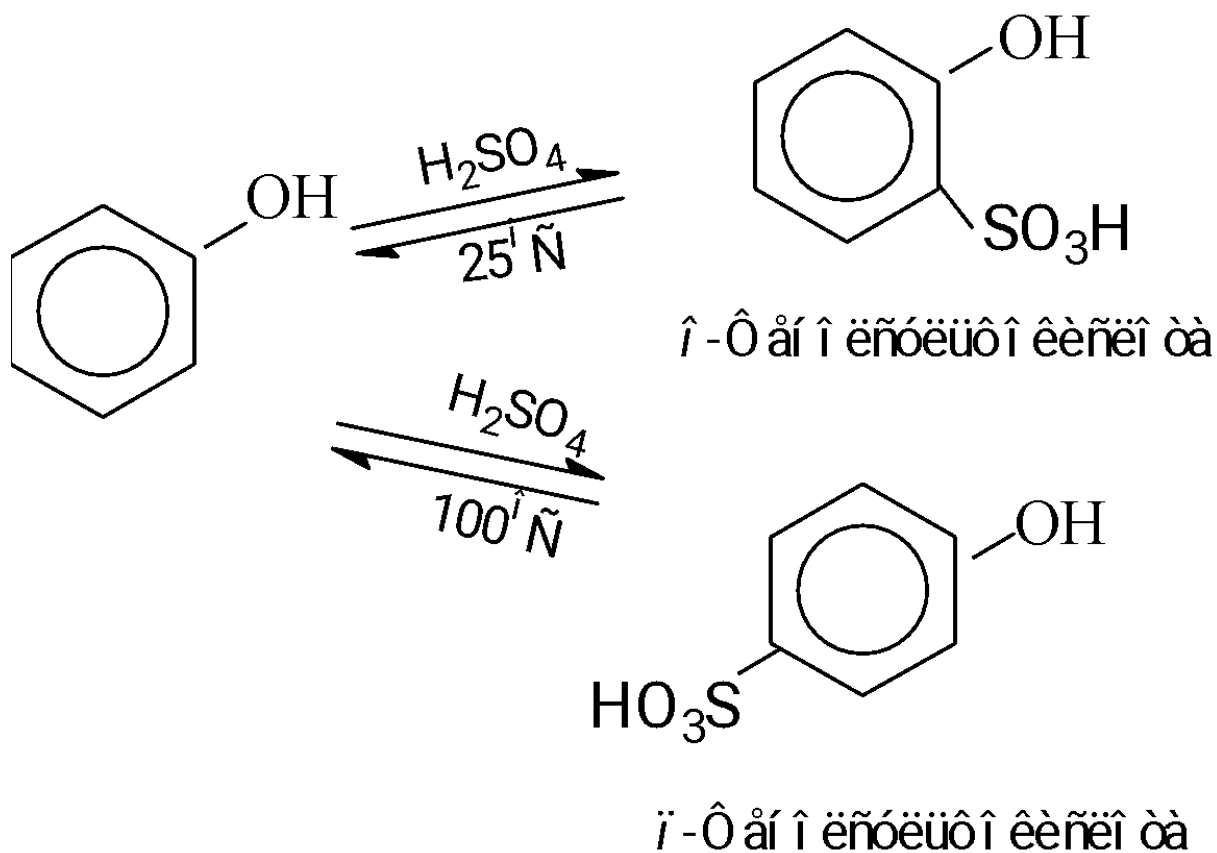
Утворення пікринової кислоти відбувається за схемою:



2,4,6-Тринітрофенол
(пікринова кислота)

2.3. Сульфування

При сульфуванні співвідношення *o*- і *p*-ізомерів визначається температурою процесу. При 20-25° утворюється переважно *o*-фенолсульфо кислота, а при 100° – *p*-фенолсульфо кислота

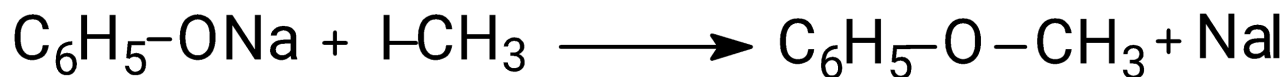


3. Реакції за участю гідроксильної групи

Гідроксильна група фенолу алкілується і ацилюється значно важче, ніж гідроксил у спирті.

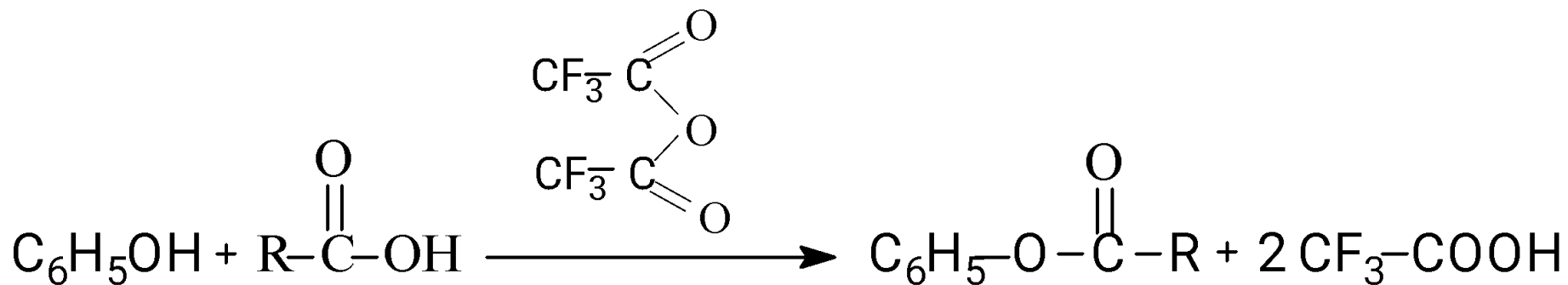
- **3.1. Алкілування**

Фенол алкілується тільки такими активними алкілюючими агентами, як алкілсульфати або алкілйодиди.

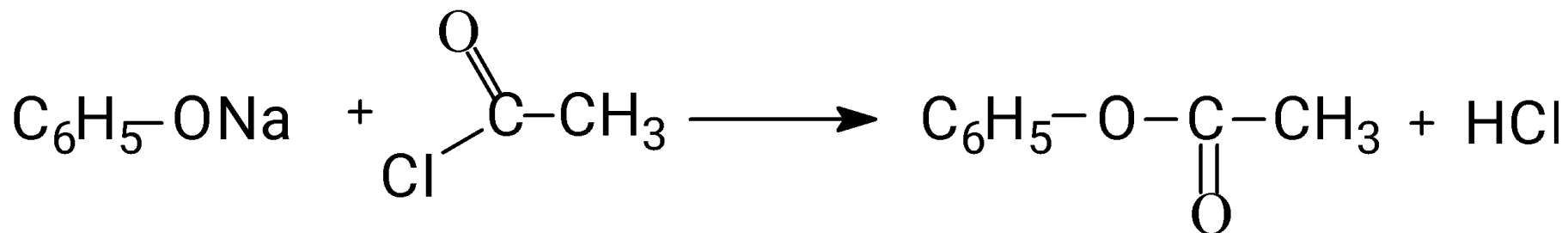


3.2. Ацилювання

Карбонові кислоти ацилюють фенол тільки у присутності трифтороцтового ангідриду:

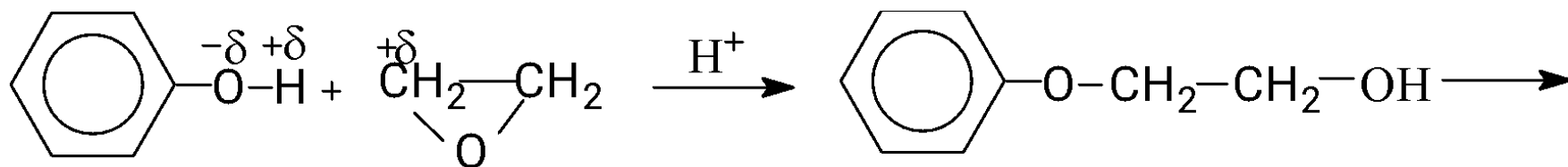


тому вигідніше ацилювати фенол хлорангідрідами кислот (реакція Шоттена-Баумана, 1884 р.)

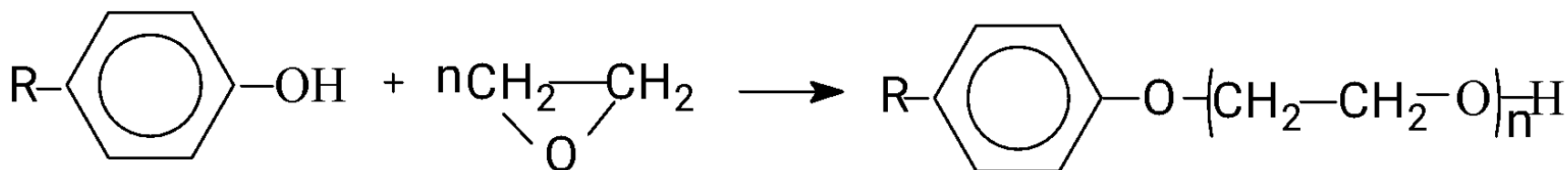


3.3. Одержання фенолових етерів поліетиленгліколю

Феноли взаємодіють з етиленоксидом за схемою:



àáî ï ðè í àäëèø éó àòèëáí î êñèäó:

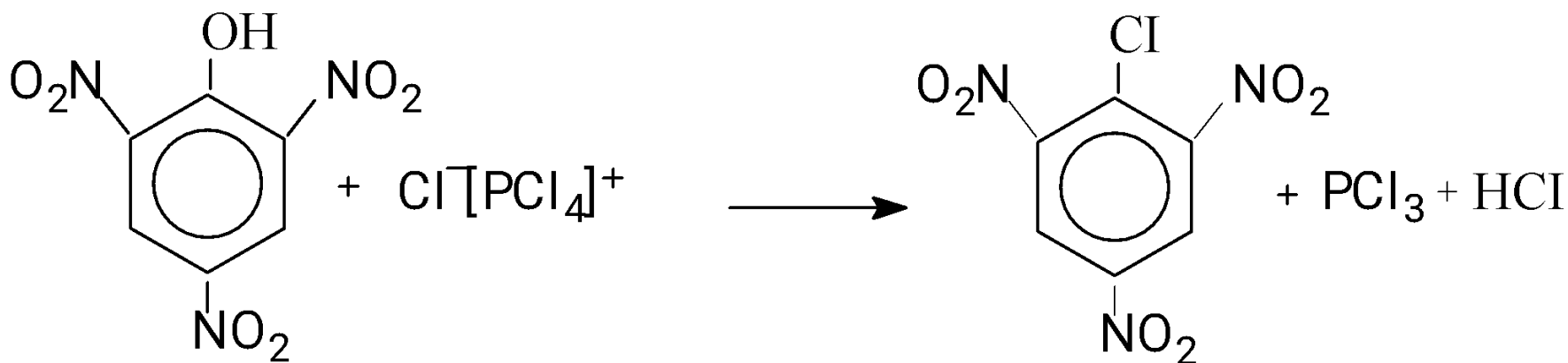


- При $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ (октил) утворюються миючі поверхнево-активні речовини (ПАР) нейоногенного типу, які називаються ОП-7 (при $n=7$), або ОП-10 (при $n=10$). Ці ПАР використовуються для виробництва ефективних миючих засобів, що здатні мити у воді будь-якої твердості і навіть у морській воді.

4. Реакції нуклеофільного заміщення

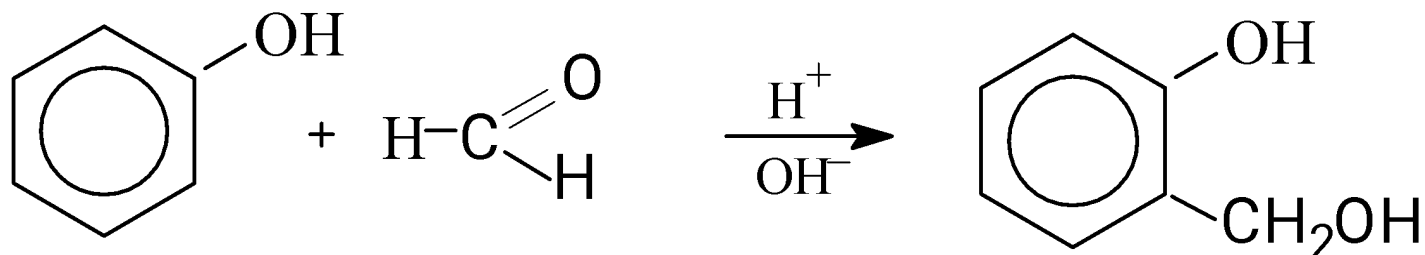
Нуклеофільне заміщення груп-ОН відбувається надзвичайно важко, оскільки р-т-спряження, зменшуючи довжину С—О-зв'язку, зменшує активність фенольного гідроксилу порівняно з НО-групою в аліфатичних спиртах. Так, галогеноводні зовсім не заміщують НО-групу в фенолах, а PCl_5 утворює лише малу кількість хлоробензену

- Разом з тим електроноакцепторні замісники в *о*- і *п*-положеннях за рахунок своєї дії підвищують здатність групи -ОН до цих реакцій. Тринітрофенол легко перетворюється на пікрилхлорид.

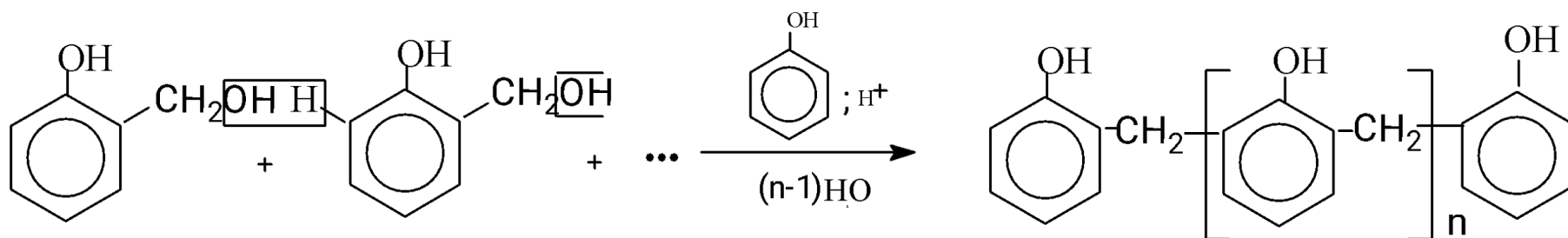


5. Реакції поліконденсації з альдегідами (отримання феноло-формаль-дегідних смол)

Феноли вступають у реакцію навіть з такими слабкими електрофілами, як альдегіди і кетони у присутності кислот або основ.

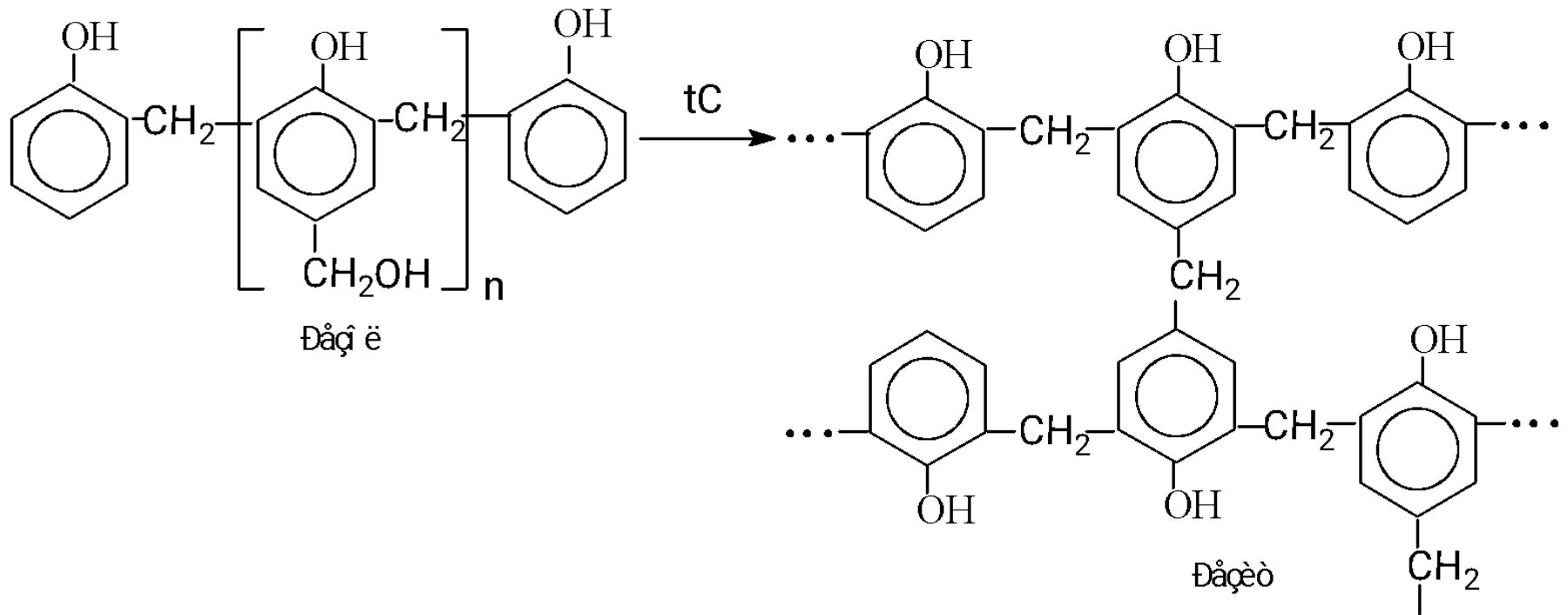


- При співвідношенні альдегід фенол 6:7 при кімнатній температурі в кислому середовищі утворюються лінійні полімери – **новолаки** або **новолачні смоли**.



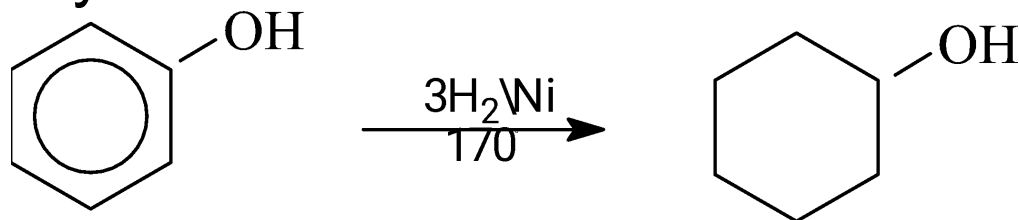
Новолачні смоли відносяться до термопластів, вони топляться і розчиняються в розчинниках.

У випадку надлишку формальдегіду у лужному середовищі утворюються розчинні термореактивні полімери - **резолу**, які при нагріванні переходять у нерозчинні неплавкі **резити**.

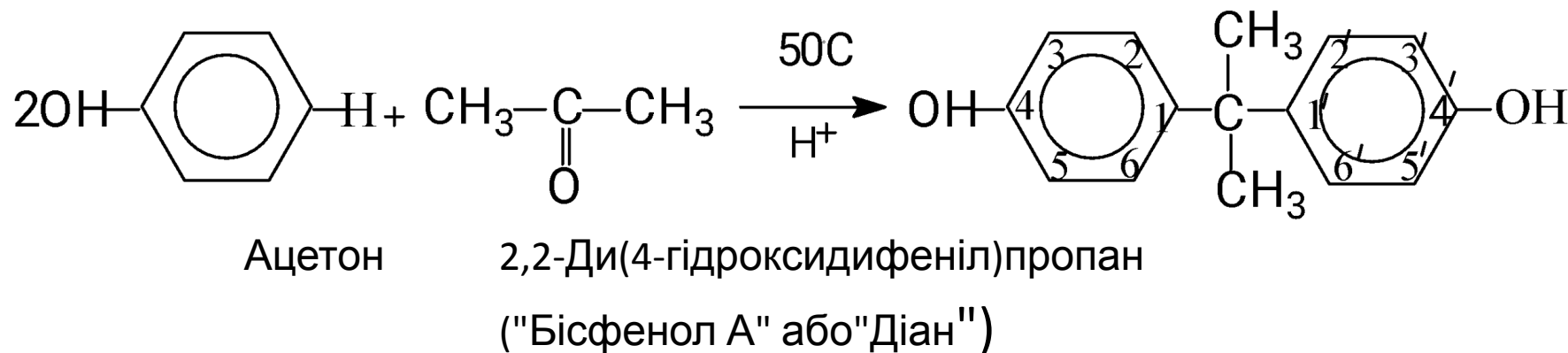


6. Каталітичне гідрювання

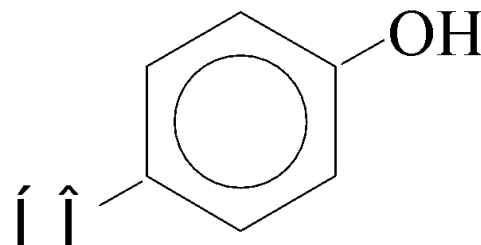
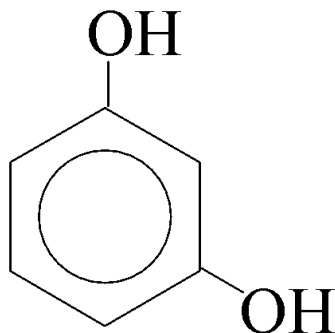
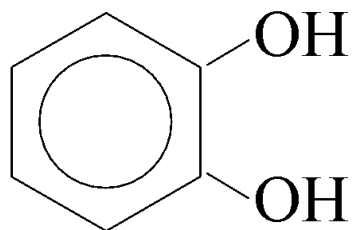
Каталітичним гідрюванням фенолу одержують циклогексанол. Він використо-вується для виробництва адипінової кислоти і синтетичних полімерів – капрону та найлону



- 7. Одержання “Діану” або “Біфенолу-А”



ДВОАТОМНІ ФЕНОЛИ



1,2-Дигідроксибензен

1,3-Дигідроксибензен

1,4-Дигідроксибензен

1,2-Бензендіол

1,3-Бензендіол

1,4-Бензендіол

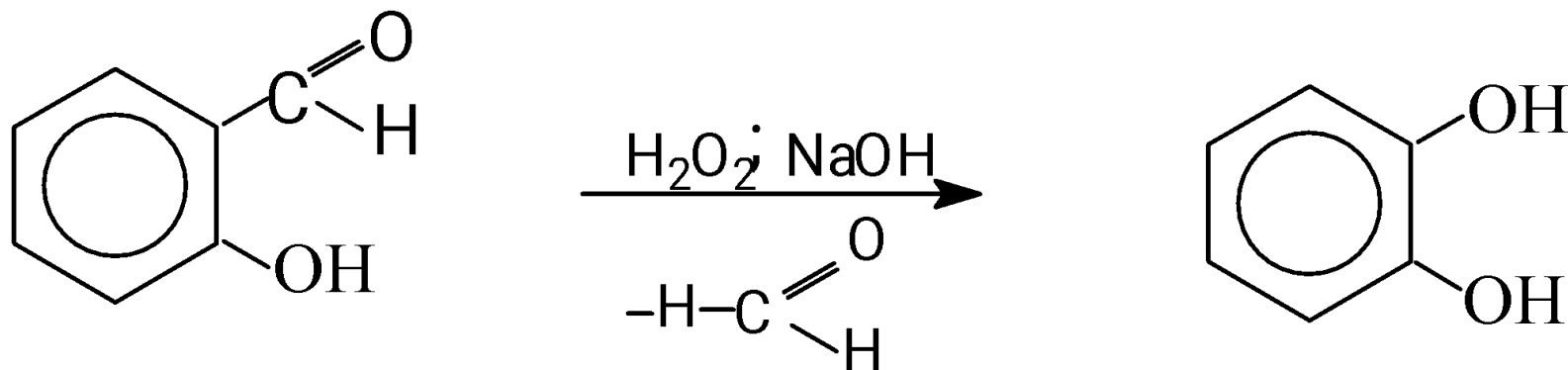
(Пірокатехін)

(Резорцин)

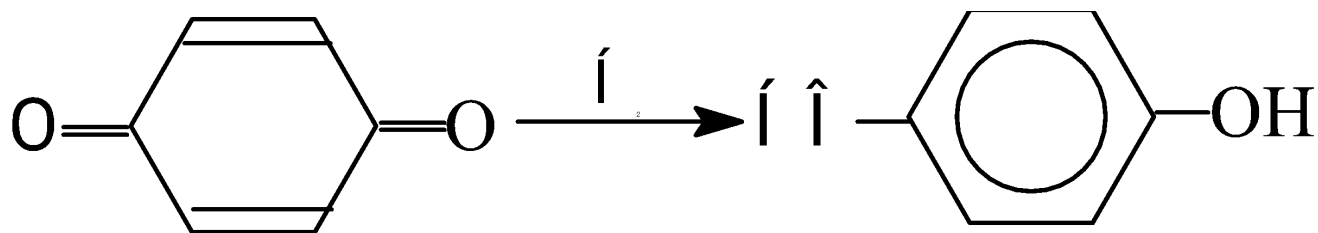
(Гідрохінон)

- Їх отримують такими ж методами, як і одноатомні феноли, але існують і спеціальні методи одержання.

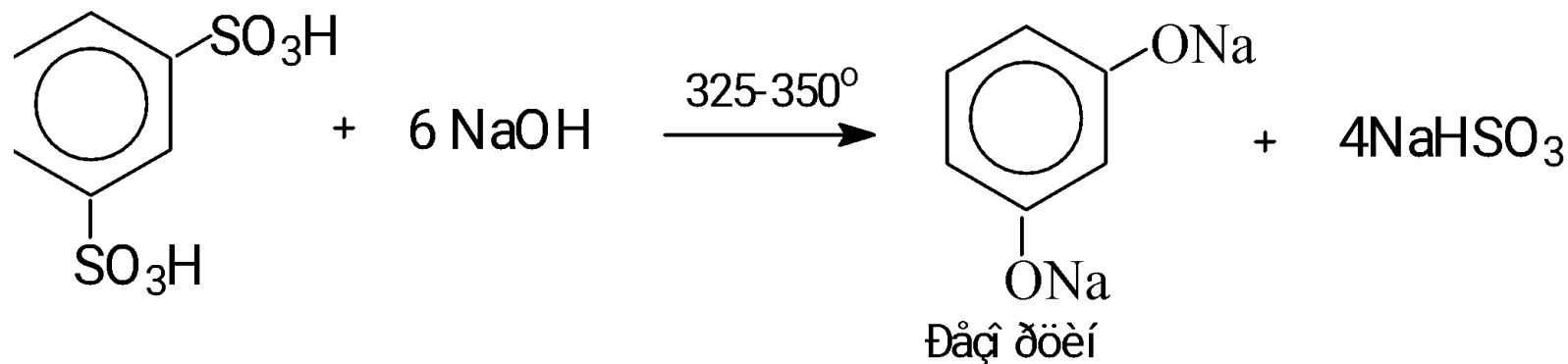
Пірокатехін зручно отримувати окисненням саліцилового альдегіду в лужному середовищі.



- Гідрохінон отримують відновленням *p*-бензохінону.

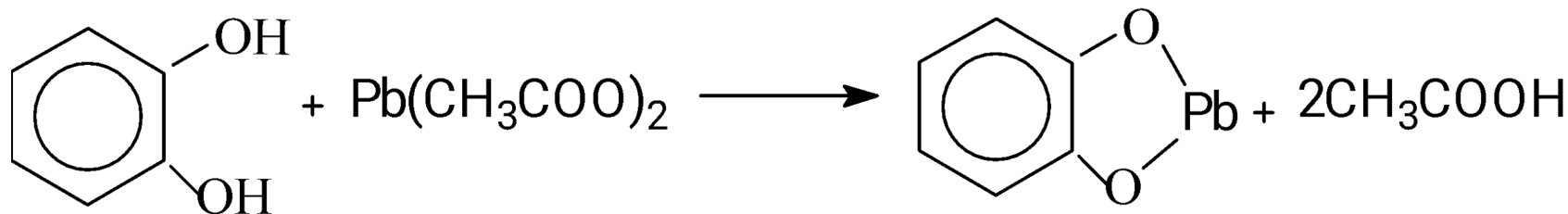


Резорцин одержують методом лужного плаву *m*-бензендисульфокислоти:

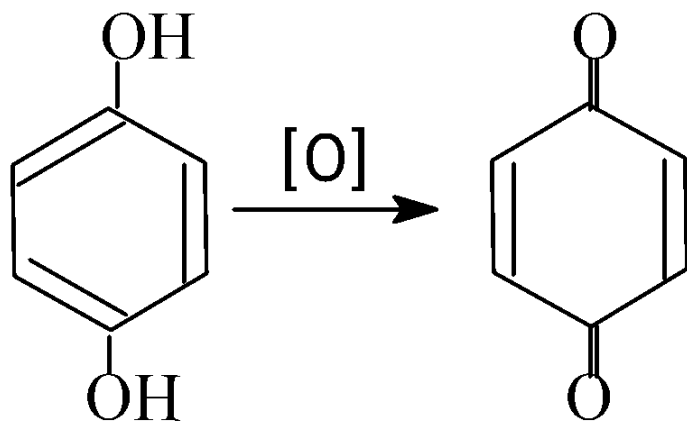
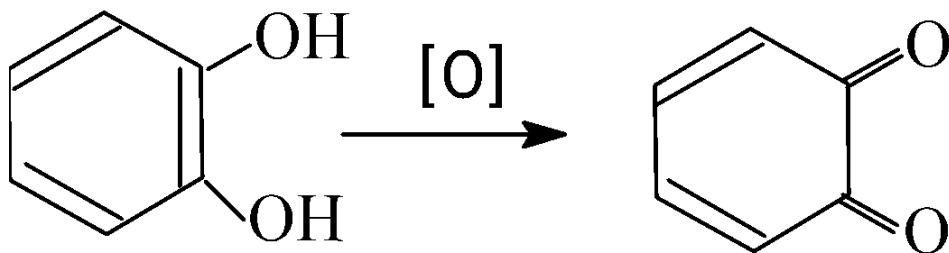


За хімічними властивостями вони подібні до фенолу і є слабкими двоосновними кислотами. Причому кислотність двоатомних фенолів вища порівняно з одноатомними.

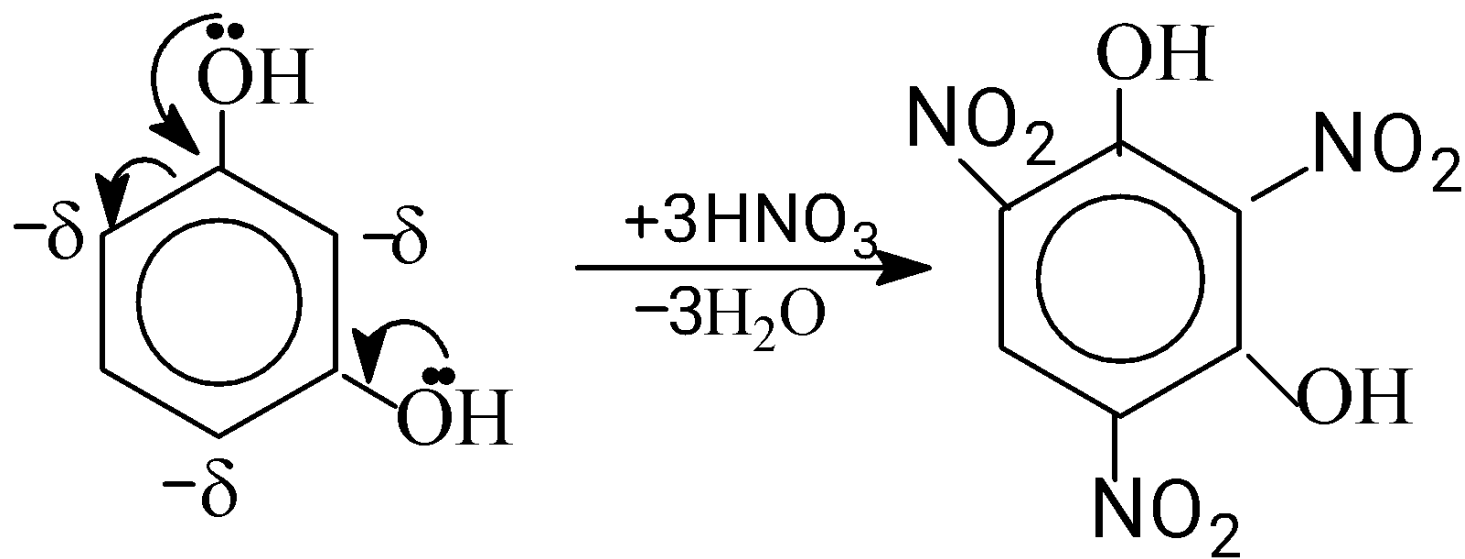
- Пірокатехін здатний утворювати феноляти не тільки з лужними, але й з важкими металами.



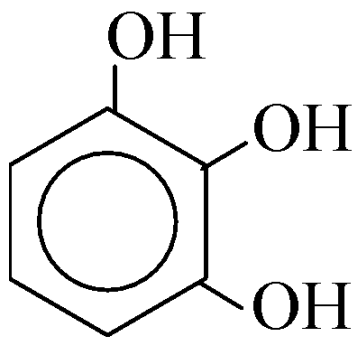
Двоатомні феноли легко окиснюються і тому є сильними відновниками.



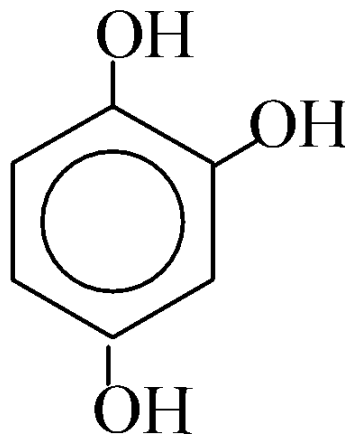
Двоатомні феноли легко вступають у реакції S_E
(галогенування, нітрування, ацилювання тощо)



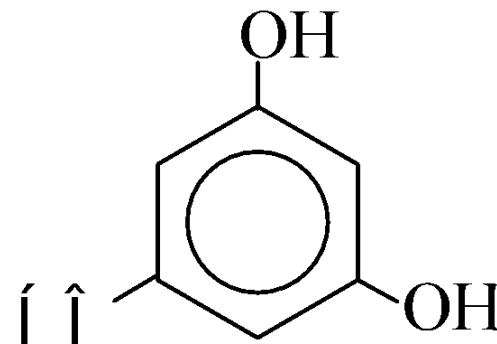
ТРИАТОМНІ ФЕНОЛИ



1,2,3-Бензентриол
(Пірогалол)



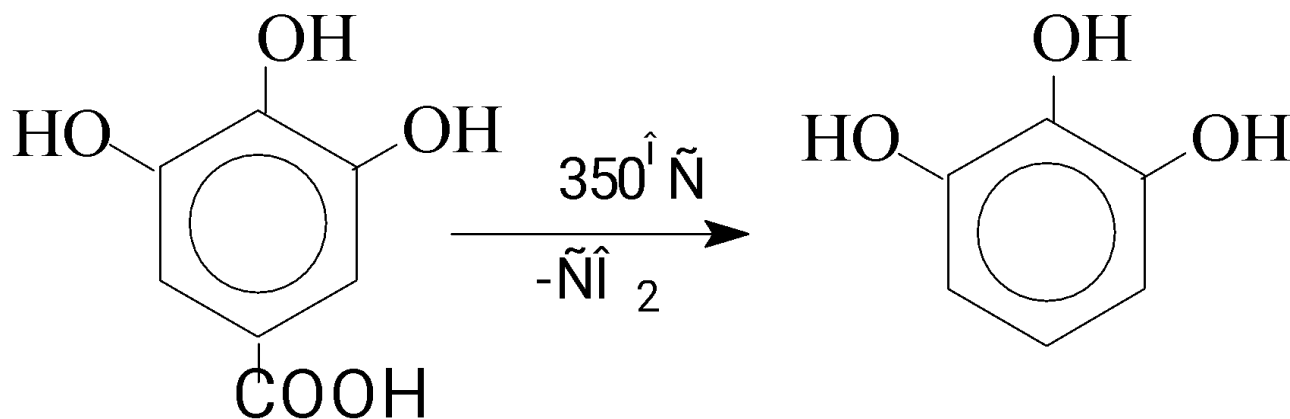
1,2,4-Бензентриол
(Гідроксигідрохінон)



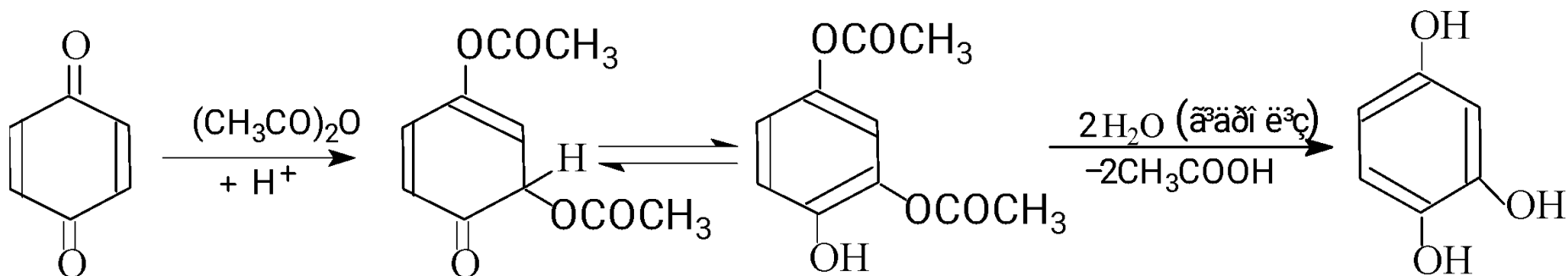
1,3,5-Бензентриол
(Флороглюцин)

- Загальні методи їх отримання аналогічні до раніше наведених.

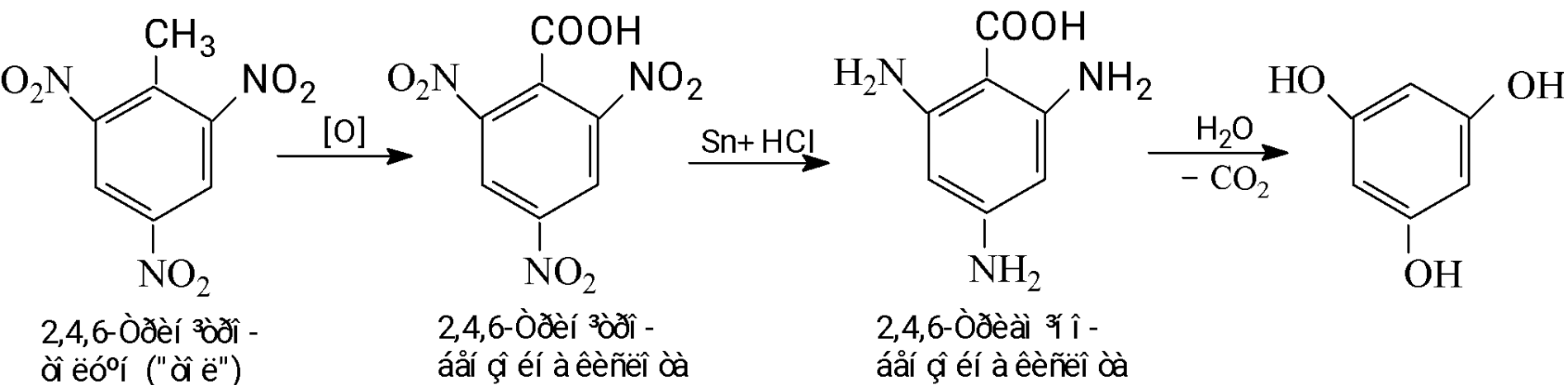
Пірогалол отримують з галової кислоти. Галова кислота зустрічається у природі. Її можна виділити з наростів (галів), що утворюються на деревах. При нагріванні вона здатна декарбоксилюватися:



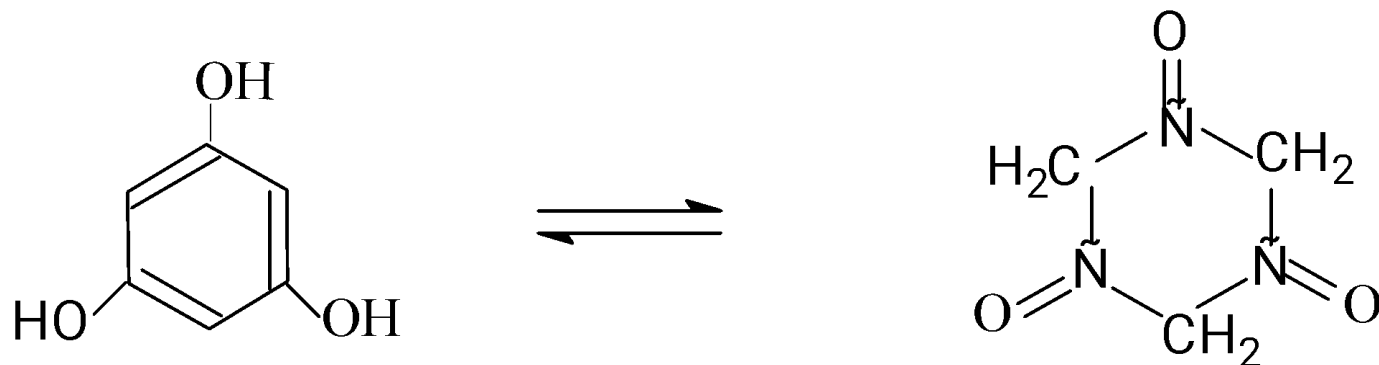
Гідроксигідрохінон можна отримати з *p*-бензохінону



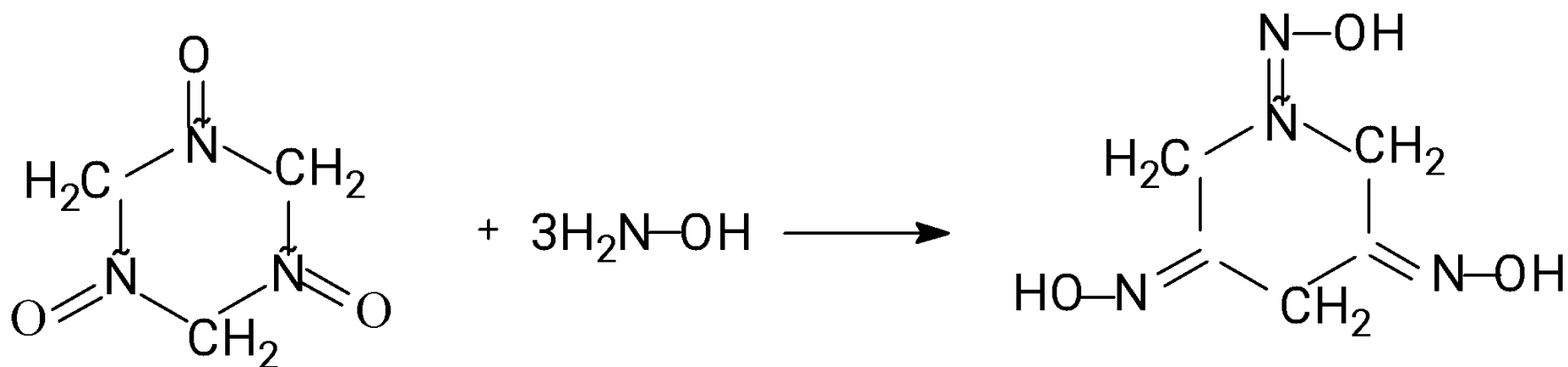
- Похідні флорогюцину також доволі розповсюджені у природі. У промисловості його родержують за схемою:



Флороглюцин здатний до таутомерії за схемою:

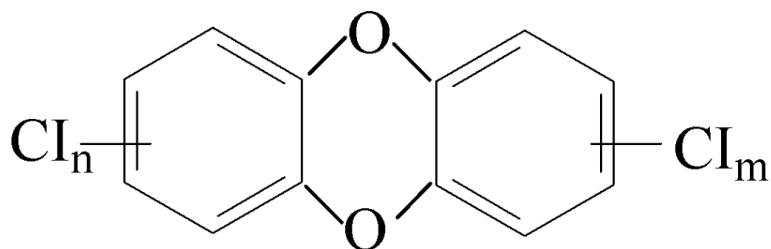


- Підтвердженням існування флороглюцину у кетонній формі може служити реакція утворення ним триоксиму при взаємодії з гідроксиламіном:

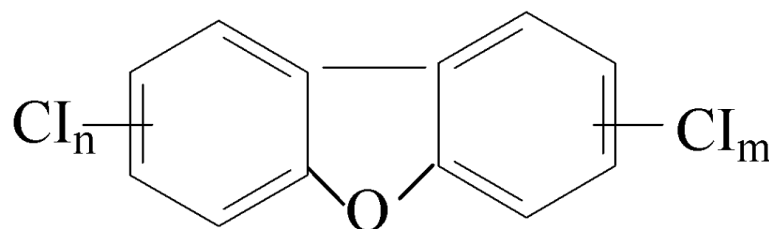


ПОНЯТТЯ ПРО ДІОКСИНИ

- Діоксини - речовини загальних формул,

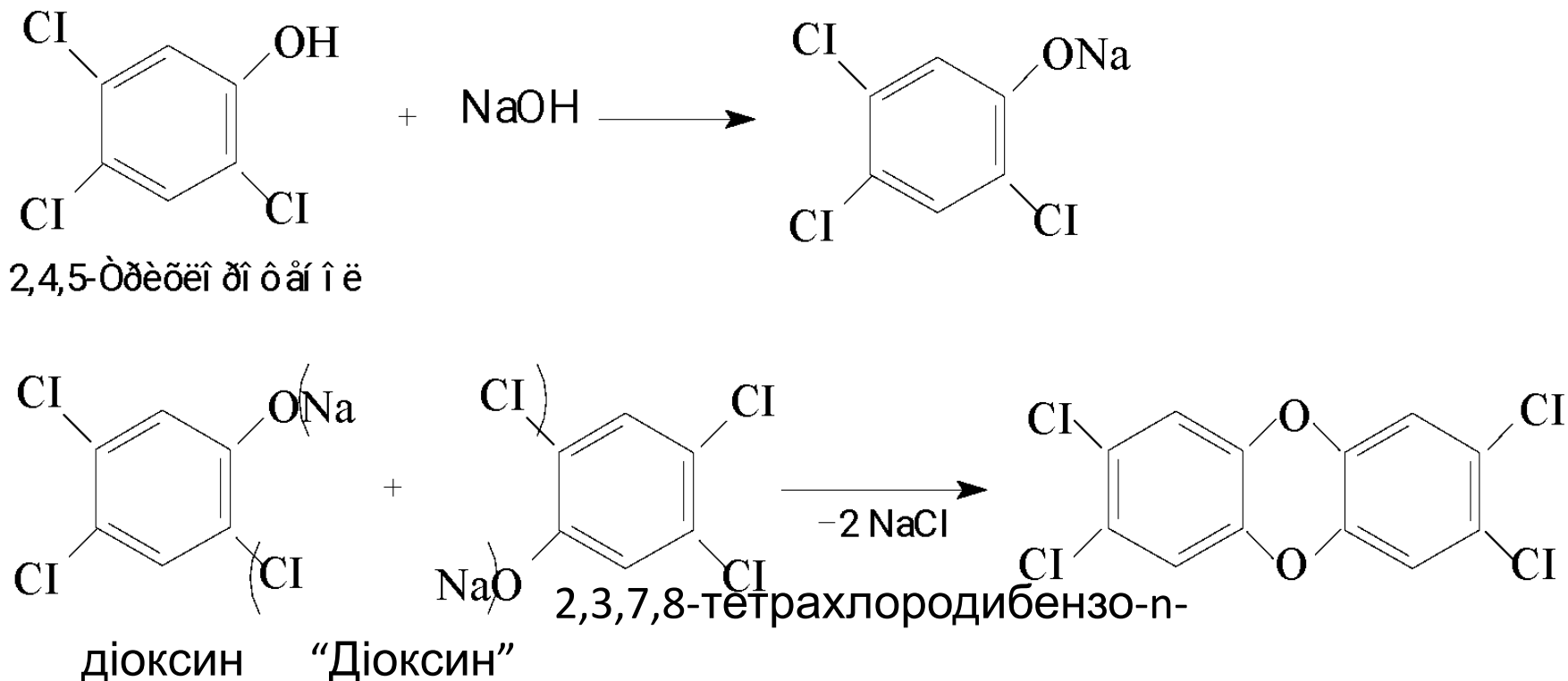


або

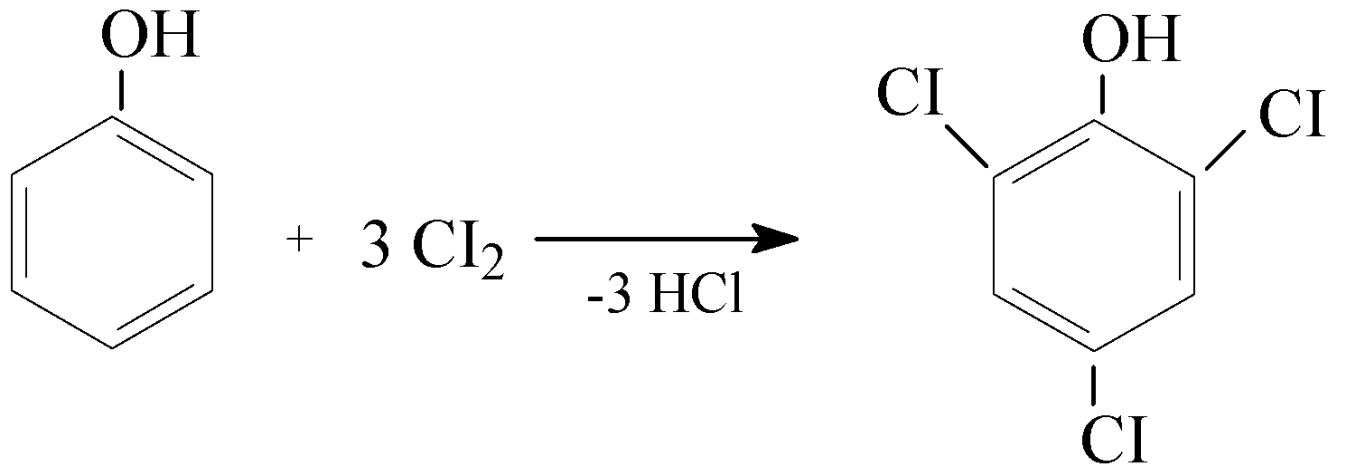


що характеризуються надзвичайно високою токсичністю і спричиняють різнобічну фізіологічну дію на організм людини: подразнюють шкіру, проявляють тератогенну, мутагенну, канцерогенну дію, вражають печінку. Крім того, вони здатні накопичуватись в організмі.

- Один з найбільш токсичних діоксинів – 2,3,7,8-тетрахлородибензо-*n*-діоксин (“Діоксин”) утворюється, як побічний продукт при синтезі 2,4,5-трихлорофенолу – проміжного продукту у виробництві ефективного гербіциду – 2,4,5-трихлорофеноксиоцтової кислоти:

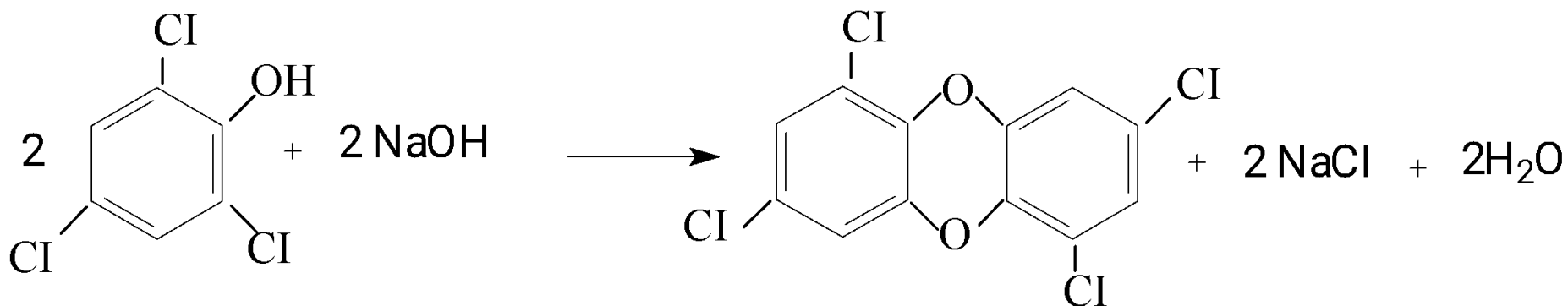


- Джерелами забруднення навколишнього середовища діоксинами являються відходи целюлозно-паперових виробництв, відходи металургійної промисловості, вихлопні гази двигунів внутрішнього згорання тощо.
- Діоксини можуть утворюватись при хлоруванні води, забрудненої слідами фенолу. Хлор взаємодіє з фенолом, утворюючи хлорофеноли і, зокрема, 2,4,6-трихлорофенол:



2,4,6- Òðèõëî ðî ôáí ê

У лужному середовищі 2 молекули 2,4,6-трихлорофенолу здатні конденсуватися з утворенням діоксину:



- Більшість розвинутих країн сьогодні вже відмовились від хлорування питної води і використовують інші методи її знезараження.