

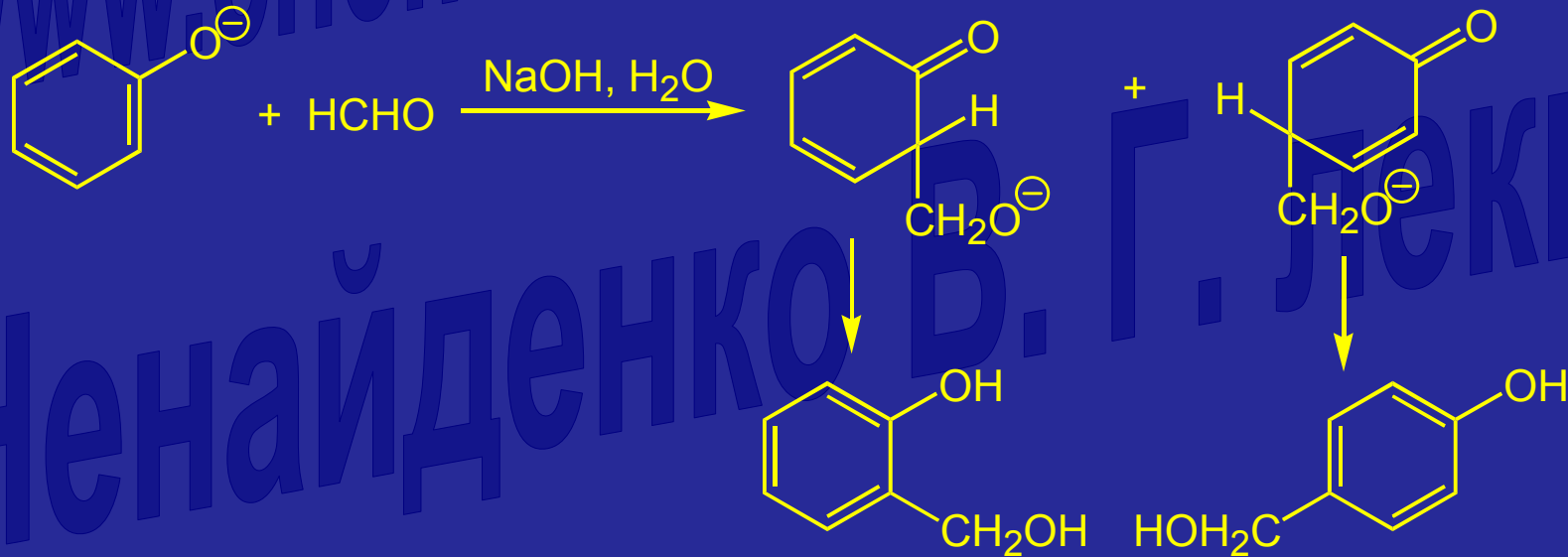
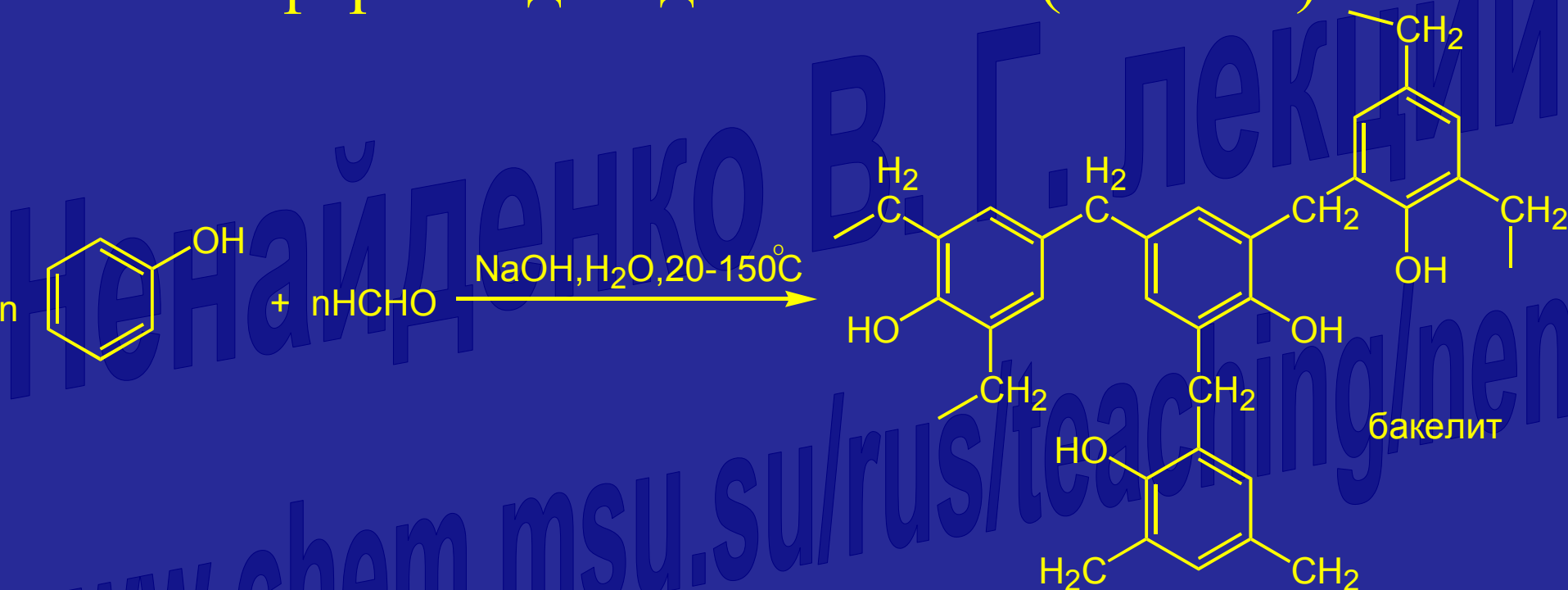
Лекция 13

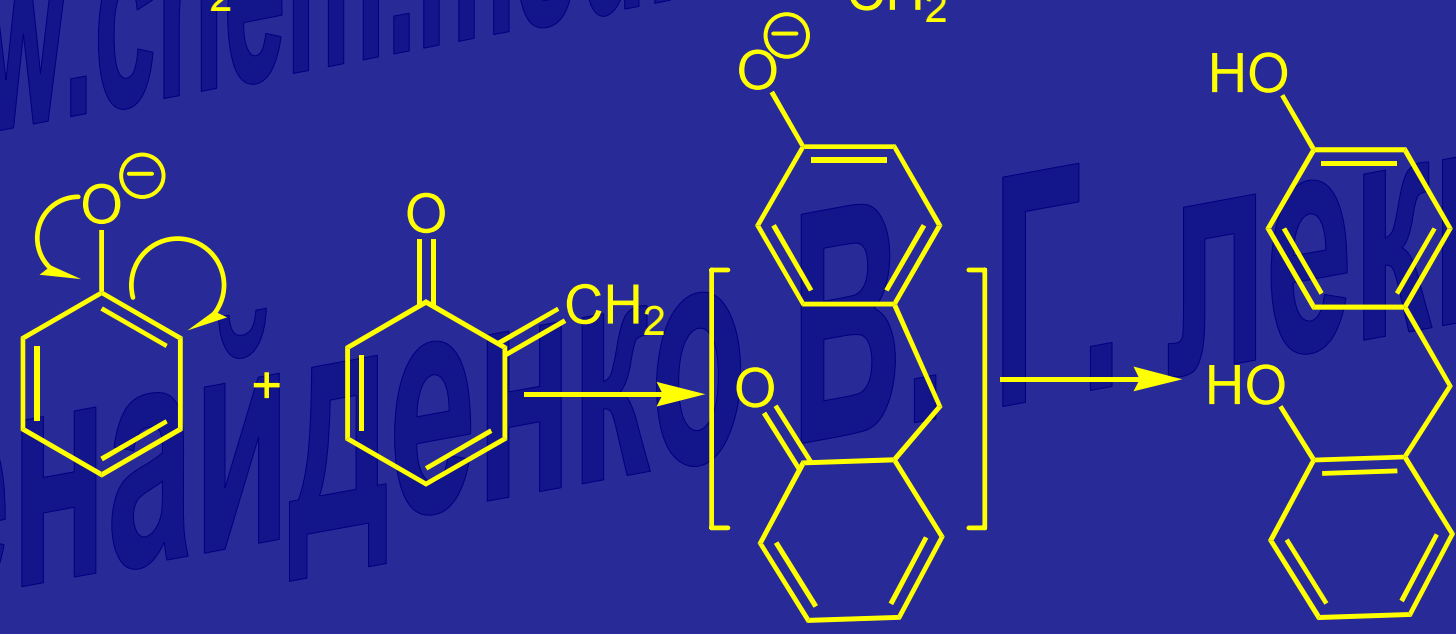
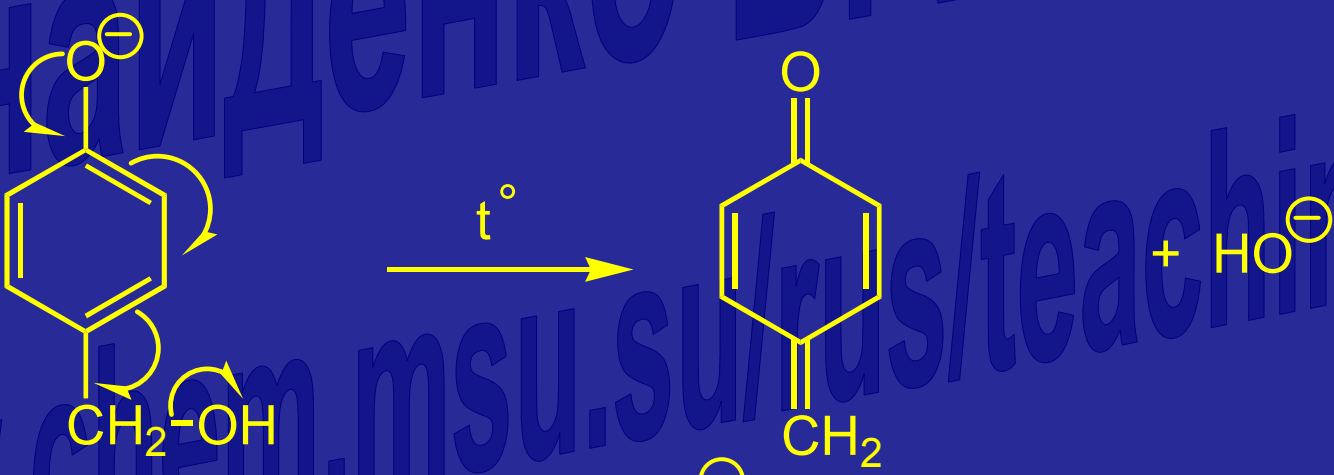
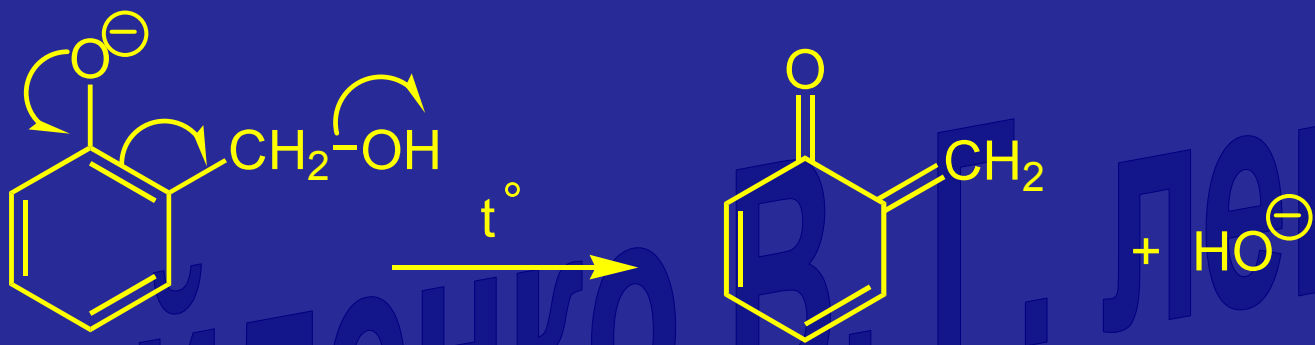
Фенолы. Свойства. Хиноны. Синтез и свойства

Не спешите всего достичь.
Чем вы будете жить потом?
Б. Шоу

- ♦ Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенолов: галогенирование, сульфирование, нитрование, нитрозирование, сочетание с солями диазония. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по Кольбе. Формилирование фенолов по Реймеру-Тиману, механизм образования салицилового альдегида. Формилирование фенолов по Вильсмайеру. Каликсарены, фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы. Аминирование фенолов, реакция Бухерера.
- ♦ Перегруппировка аллиловых эфиров фенолов (Л. Кляйзен). Окисление фенолов, в том числе пространственно затрудненных. Понятие об ароксильных радикалах.
- ♦ Получение *o*- и *p*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: присоединение нуклеофилов, реакция с диенами.

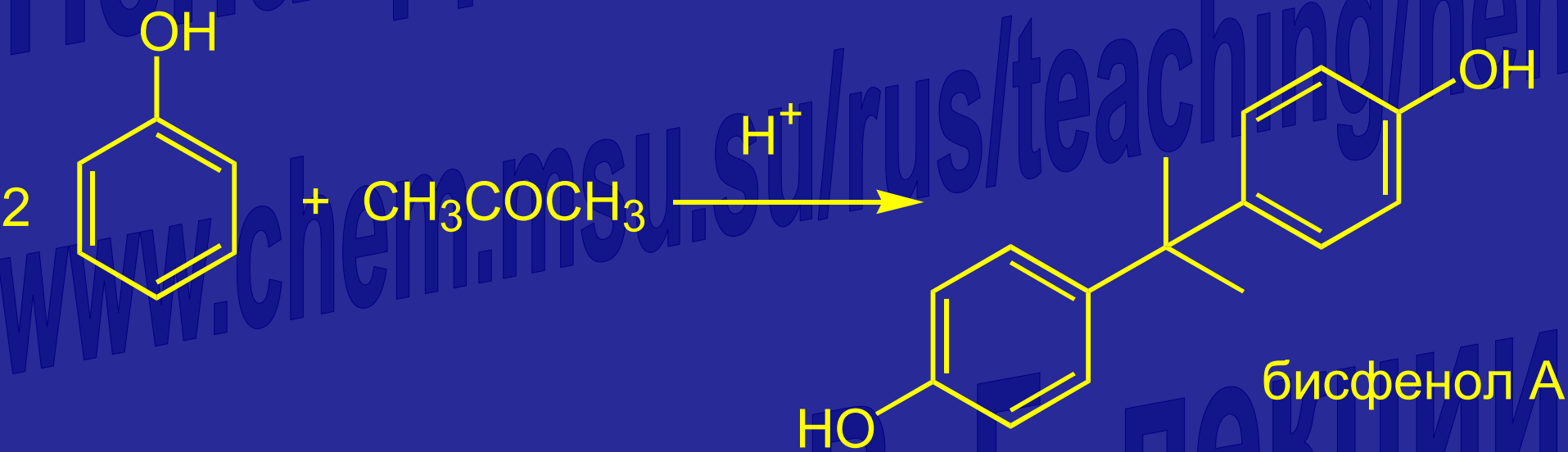
Фенол-формальдегидные смолы (бакелит)



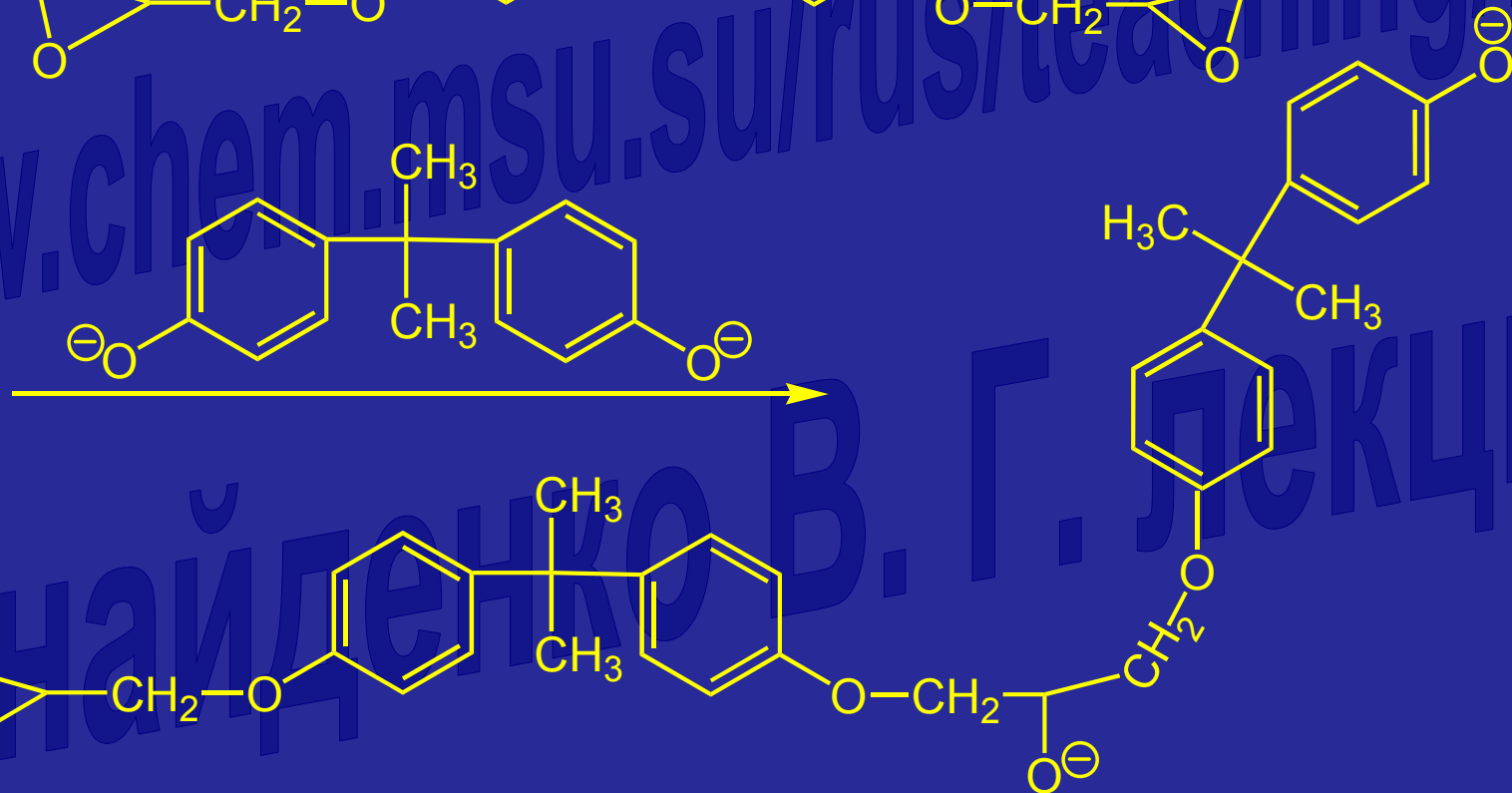
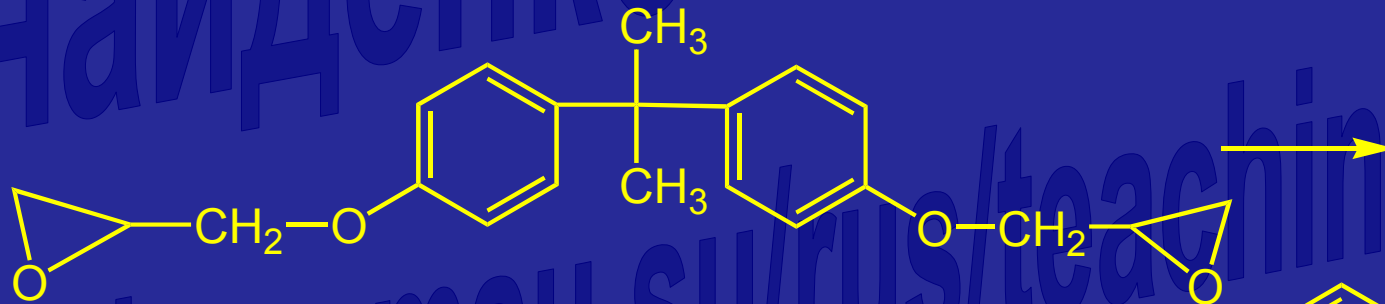
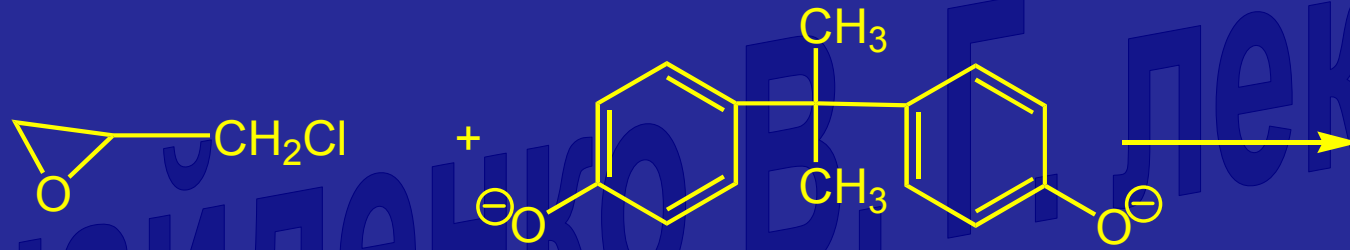


Каликсарены

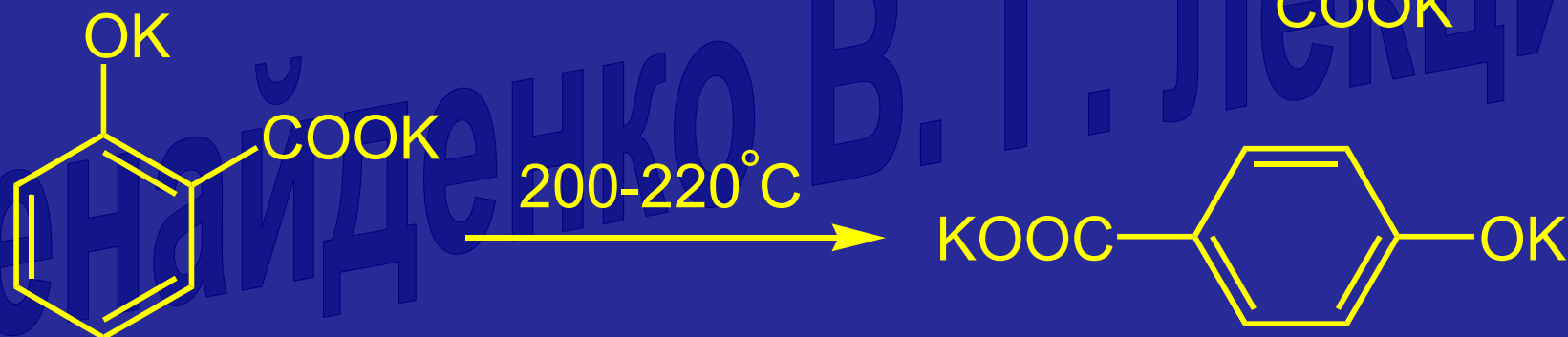
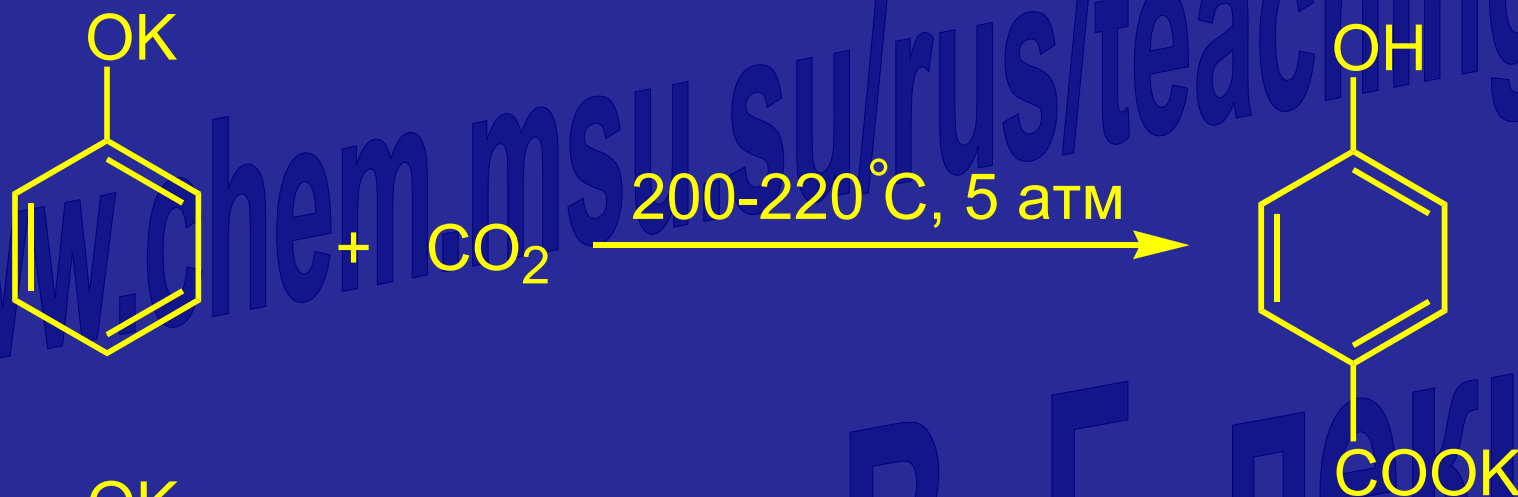
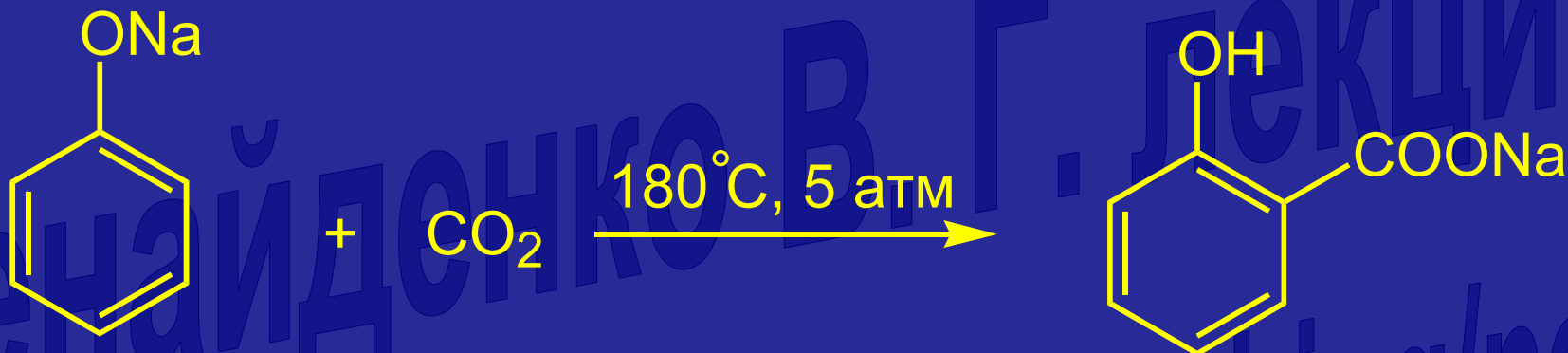


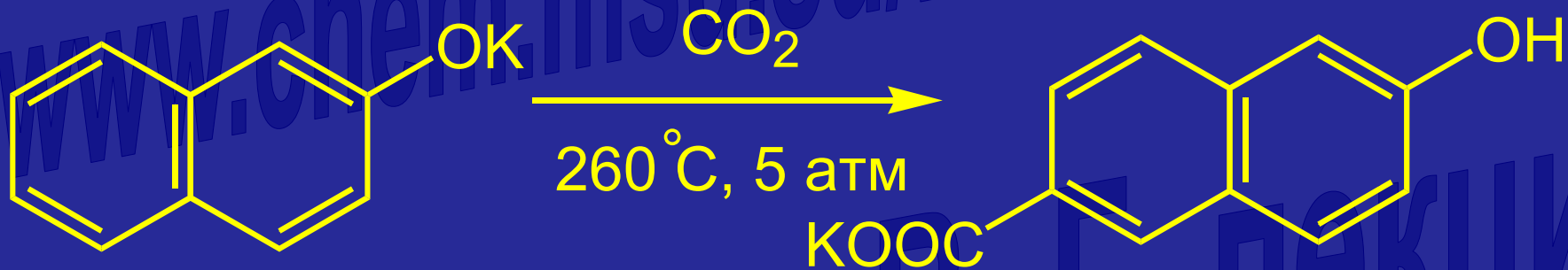
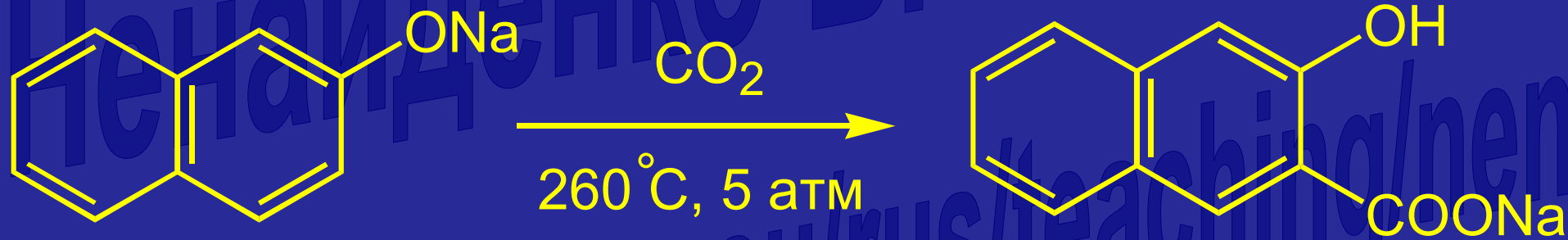


Эпоксидные смолы

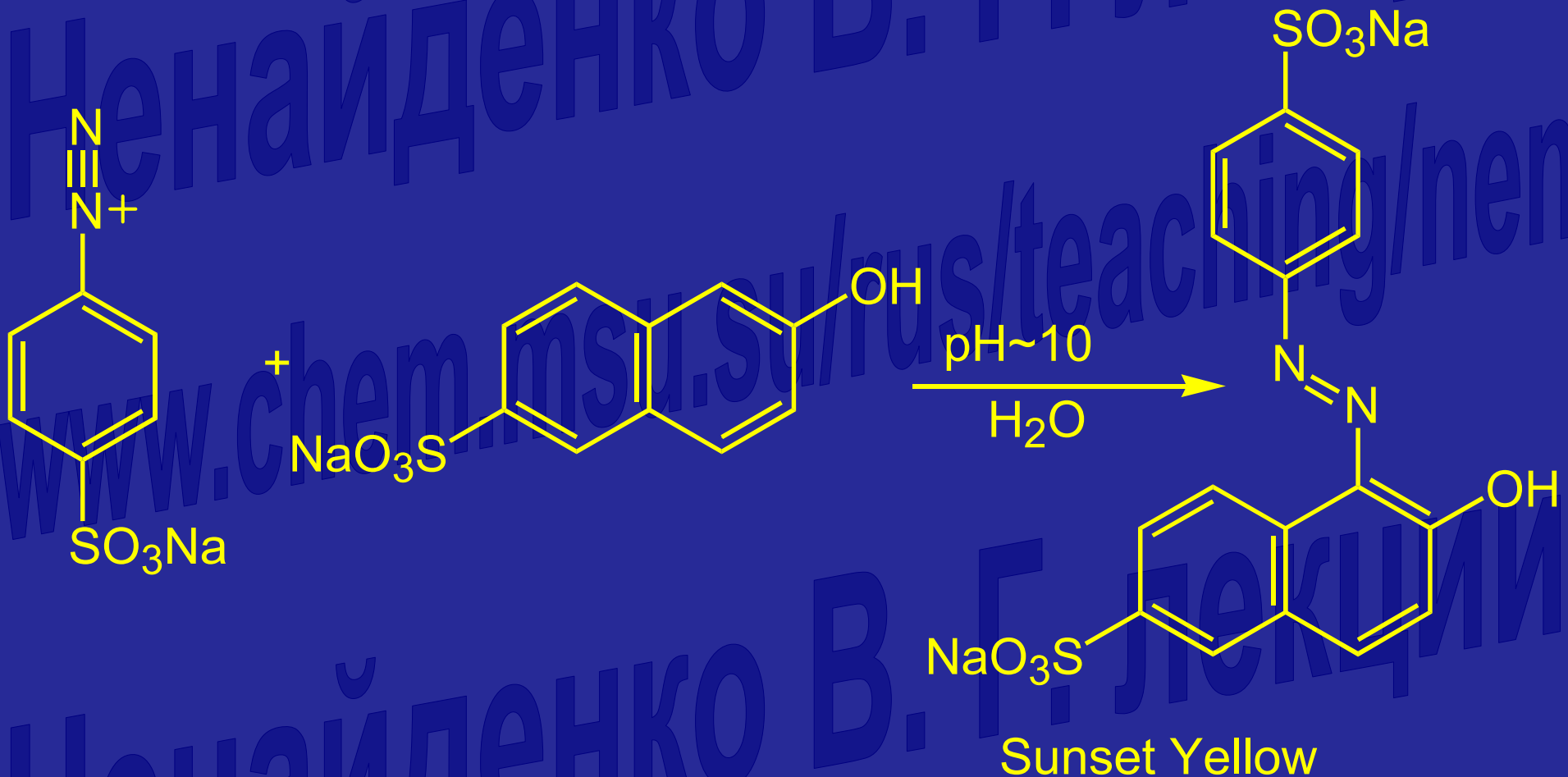


Карбоксилирование фенолов (Кольбе)





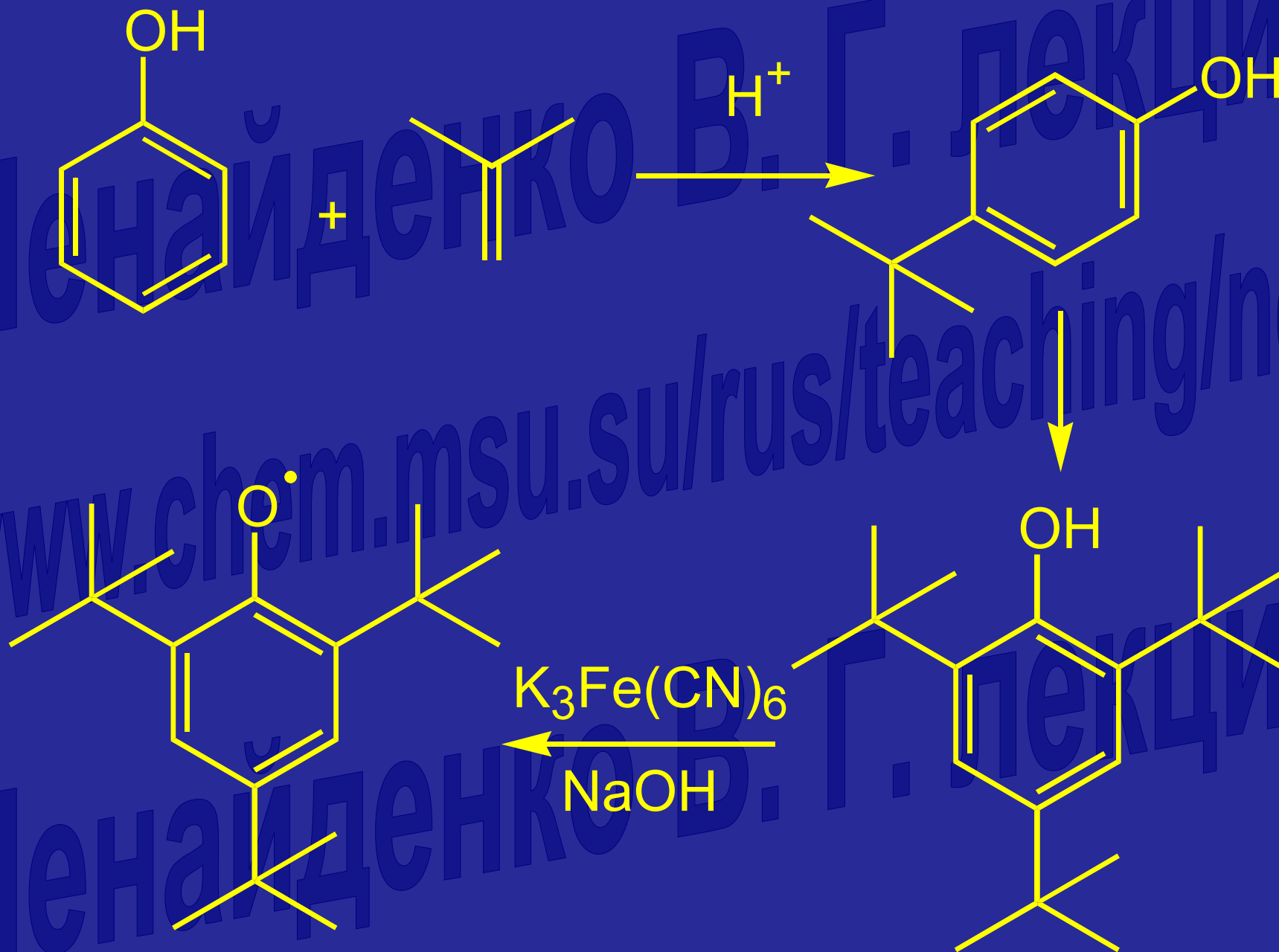
Азосочетание фенолов



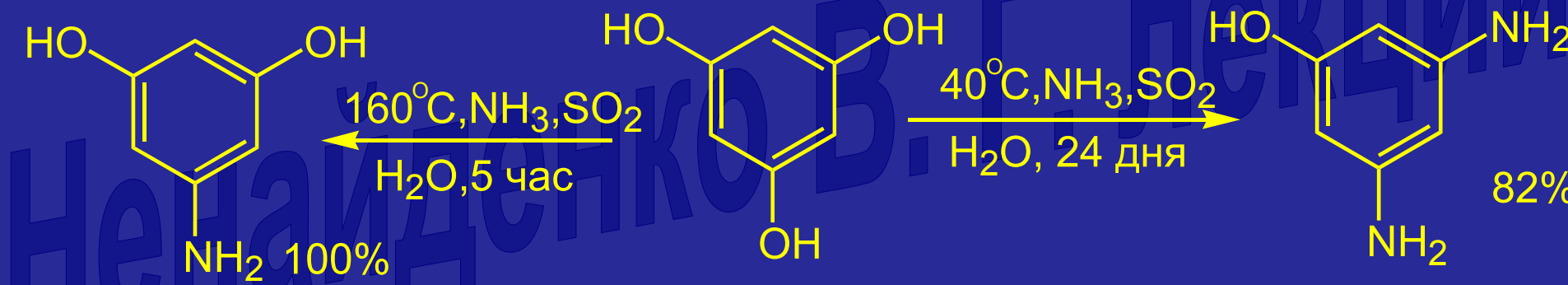
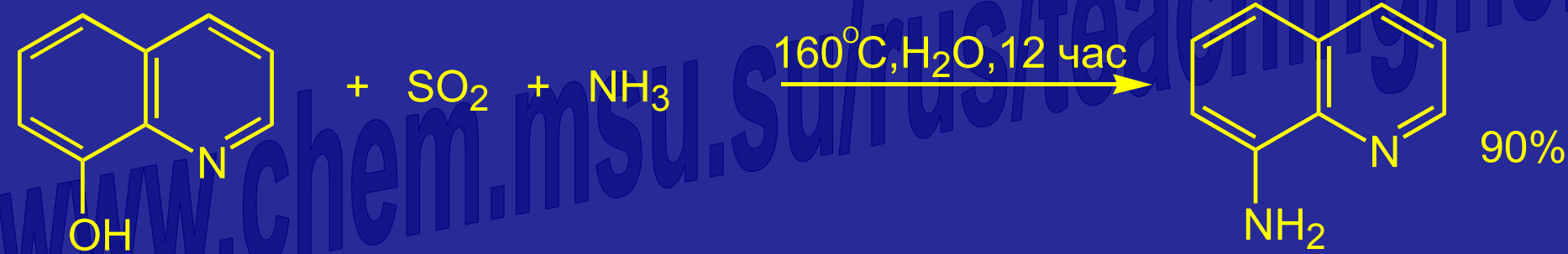
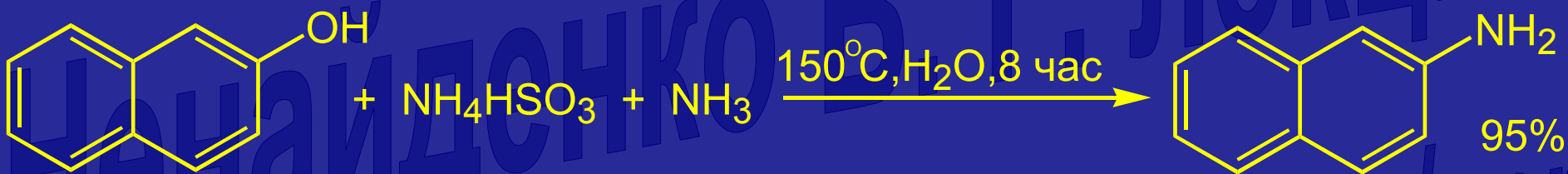
Sunset Yellow

пищевой краситель желтого цвета

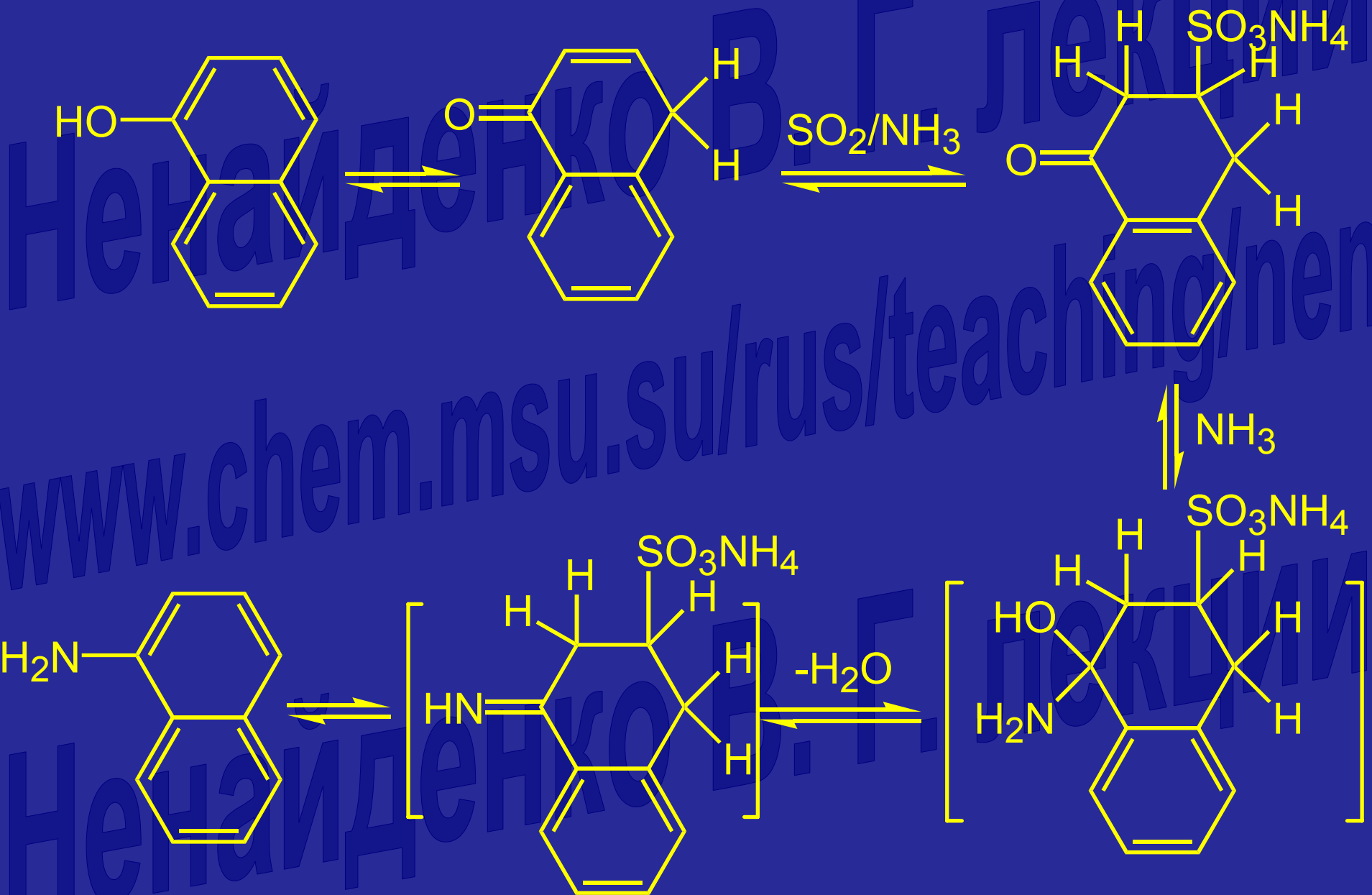
Алкилирование фенолов в ядро. Ароксильные радикалы



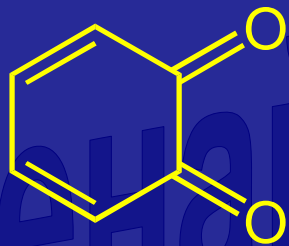
Аминирование фенолов (реакция Бухерера)



Механизм реакции Бухерера



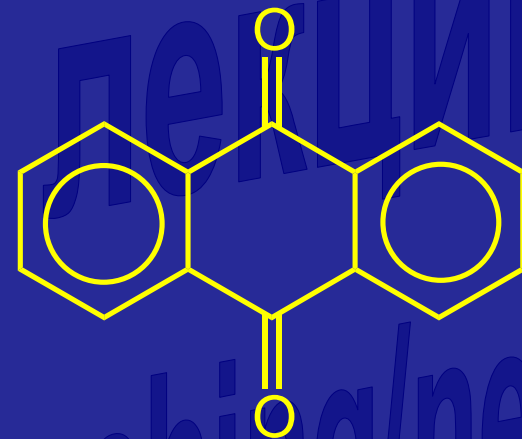
Хиноны



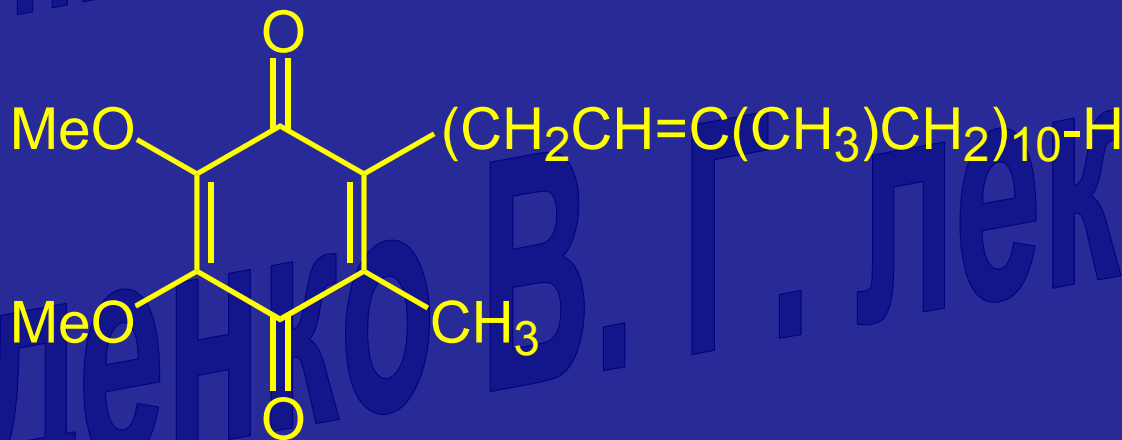
1,2-бензохинон
(орто-бензохинон)



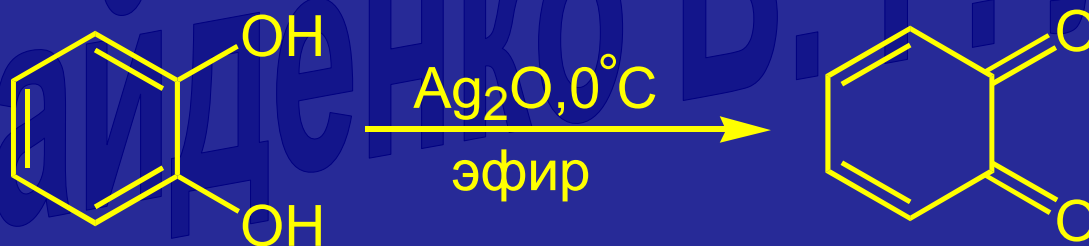
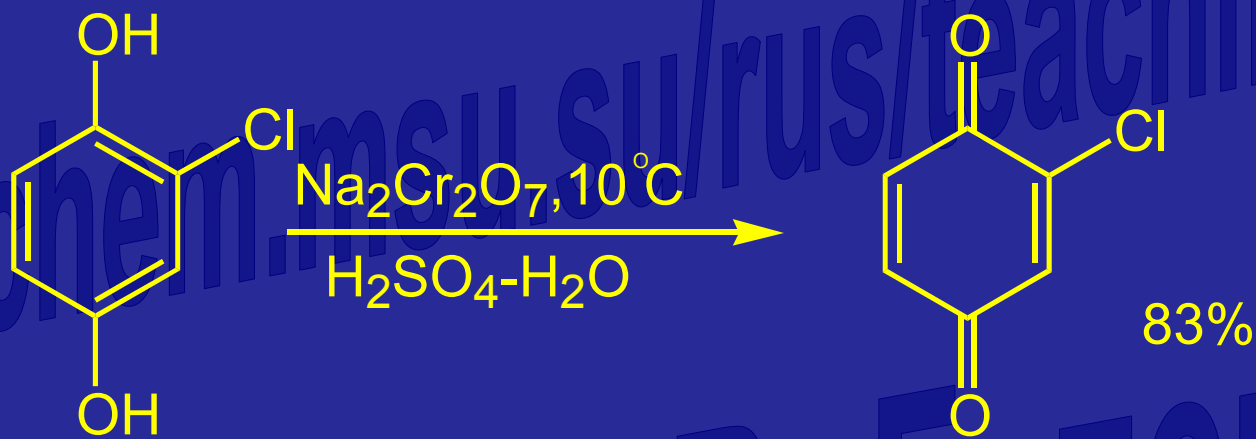
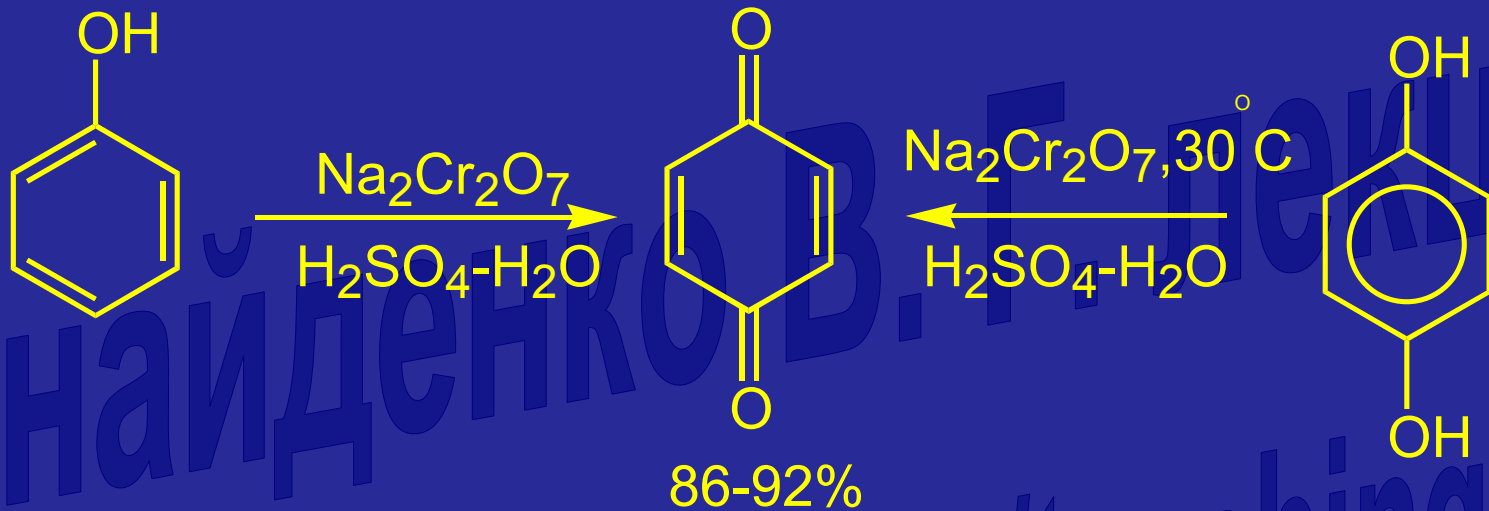
1,4-бензохинон
(пара-бензохинон)



9,10-антрахинон

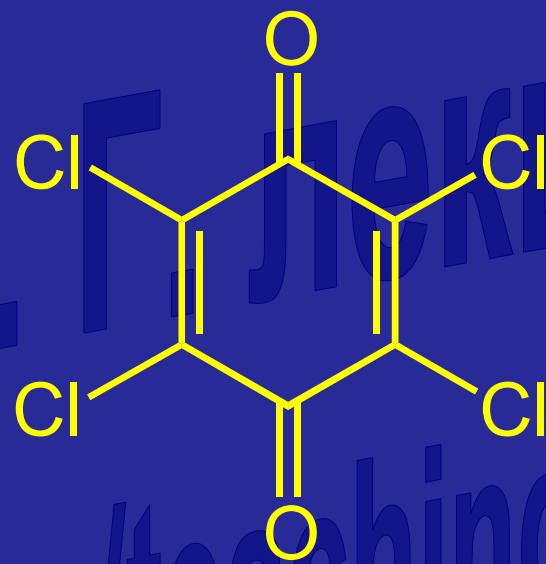


убихинон (коэнзим Q₁₀)





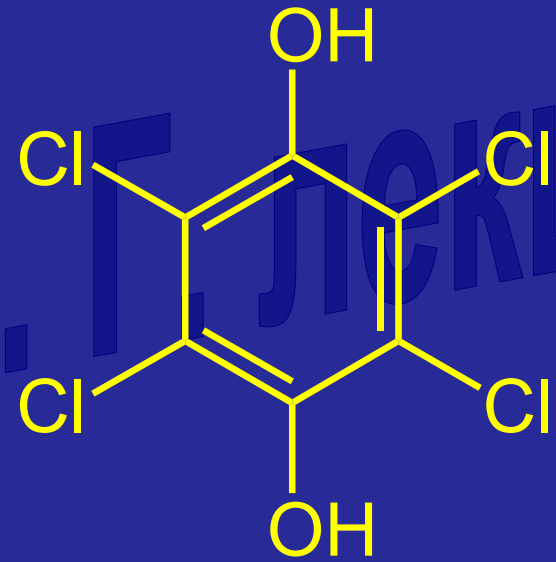
+



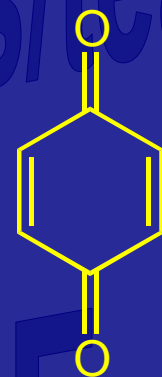
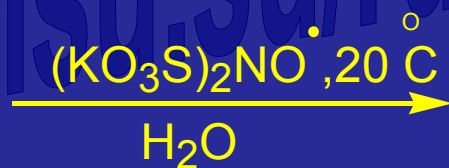
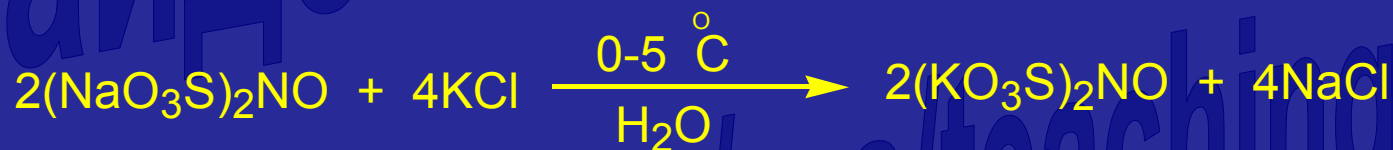
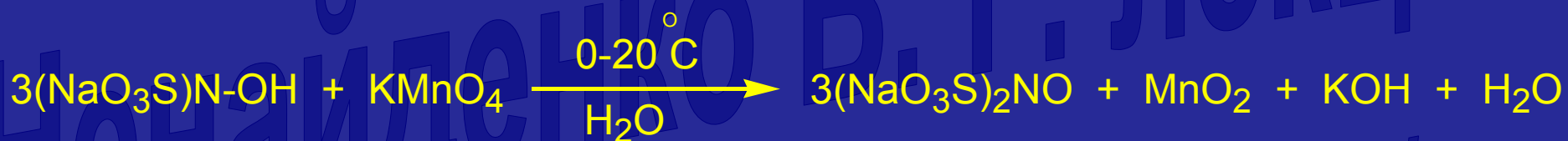
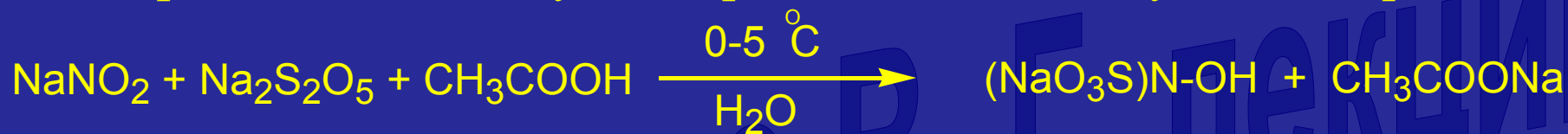
80°C
C₆H₆



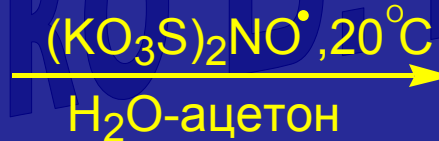
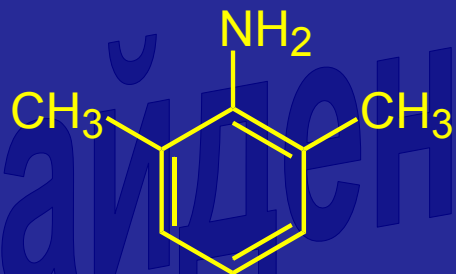
+



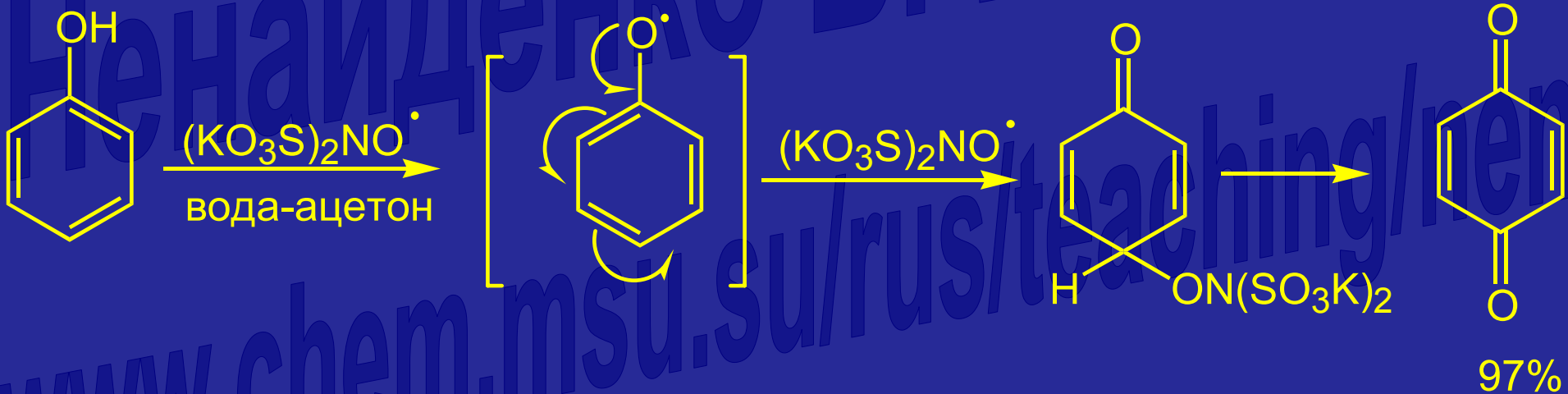
Соль Фреми – один из лучших реагентов для получения пара-хинонов



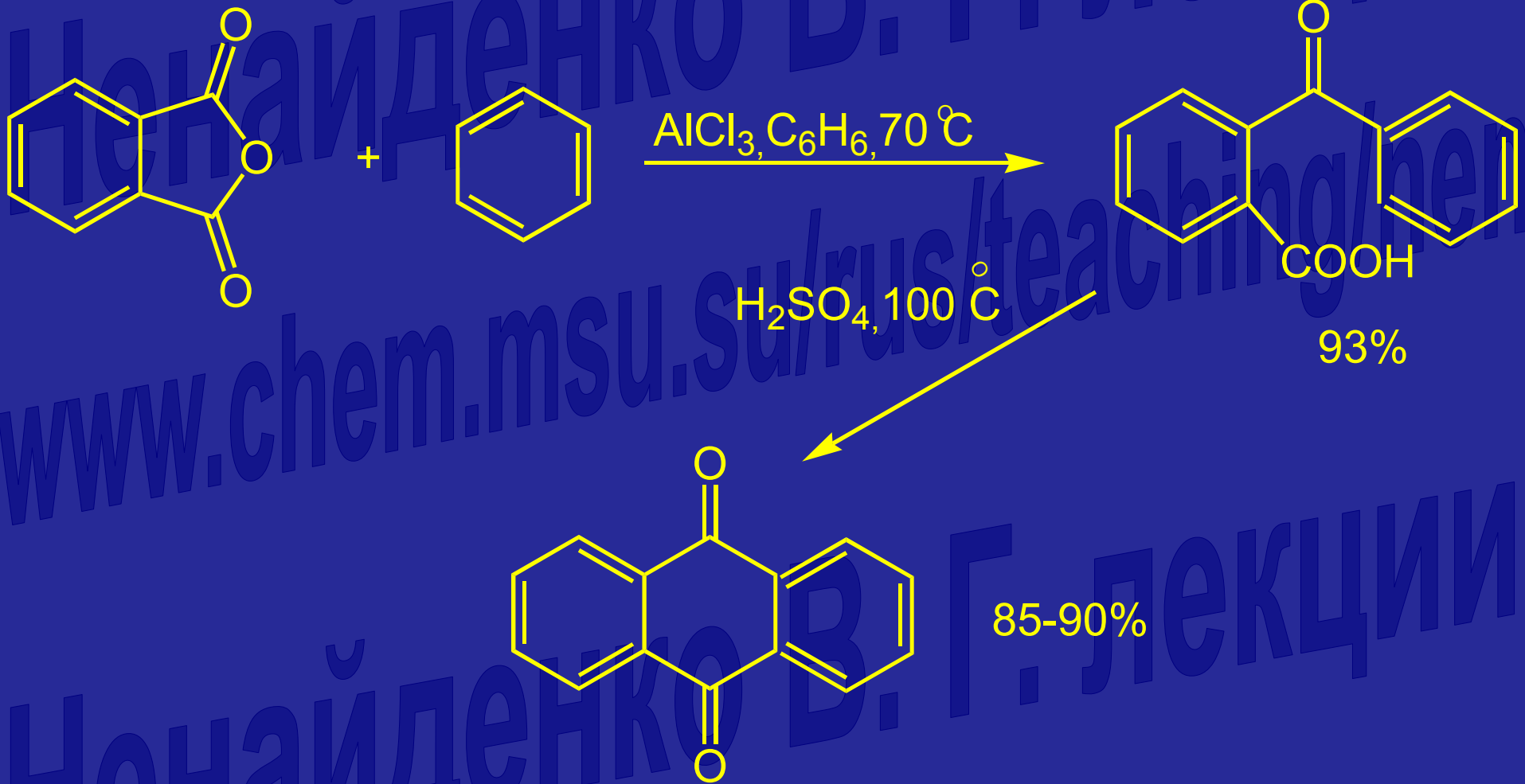
97%



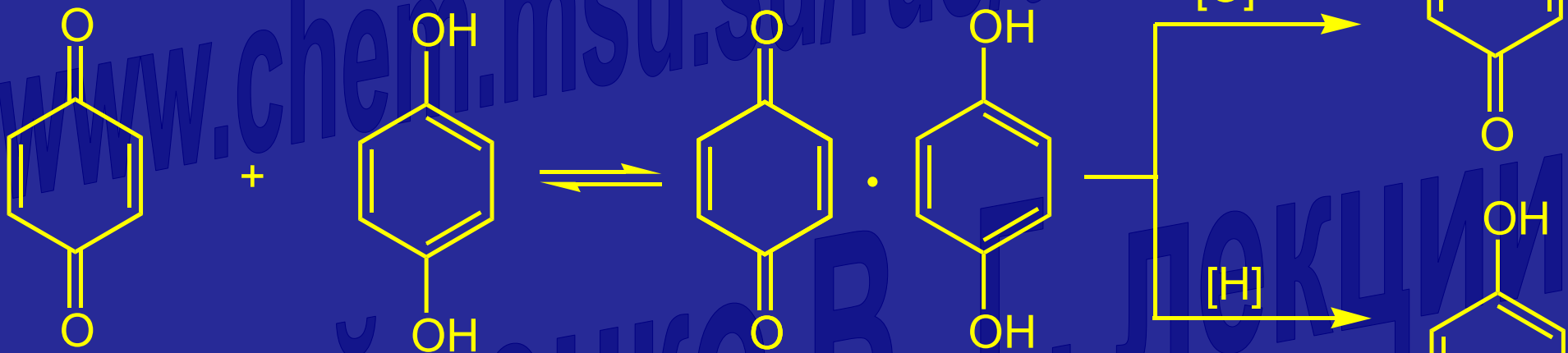
96%



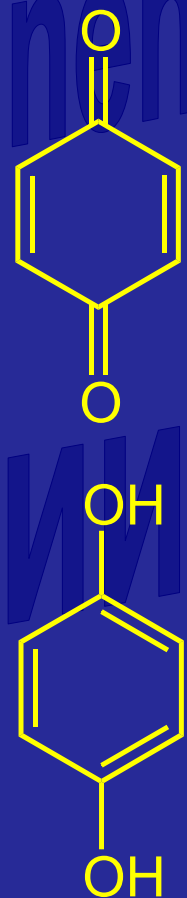
Получение антрахинона

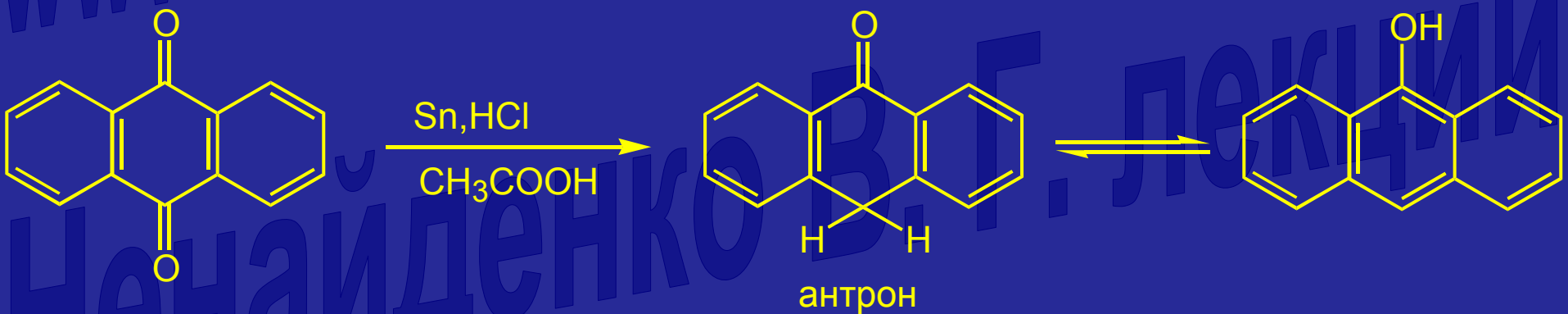
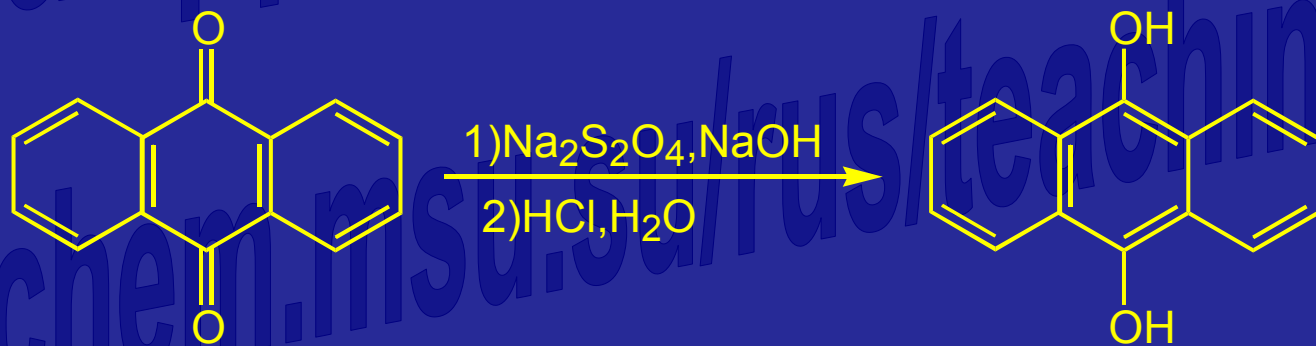
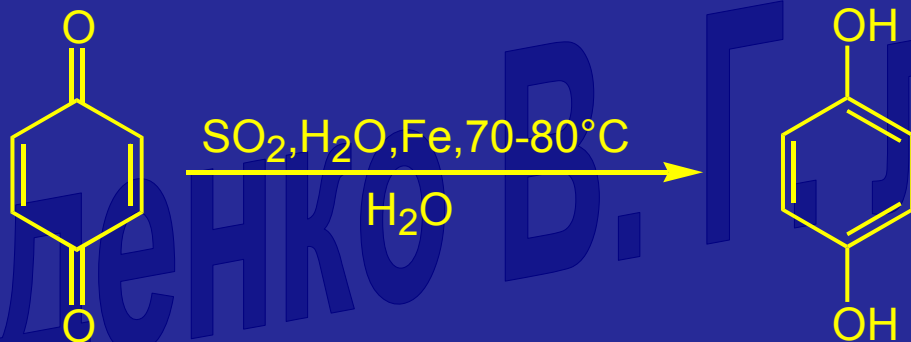


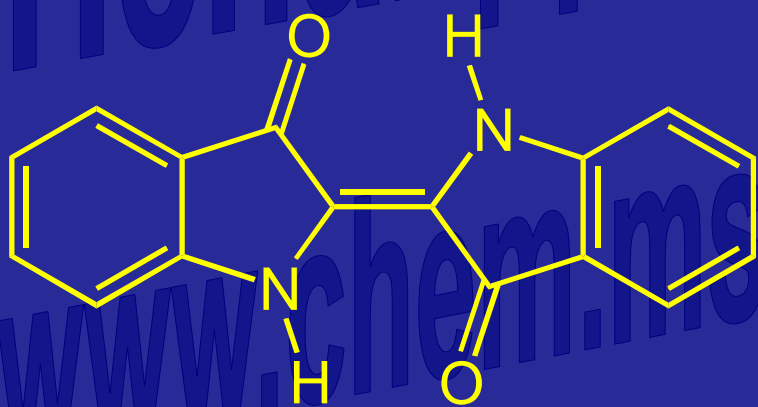
Хиноны- сильные окислители



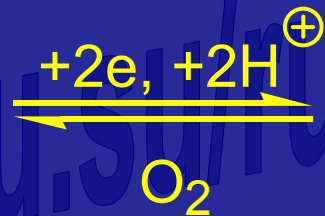
хиногидрон



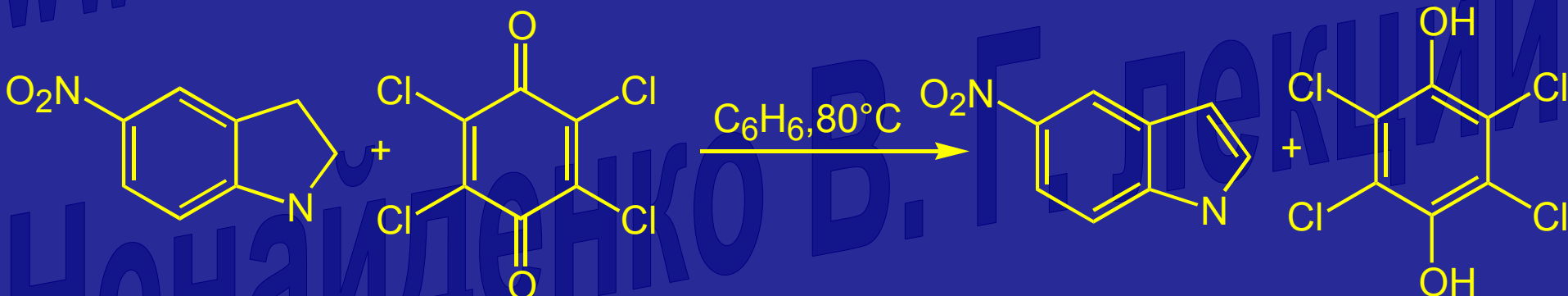
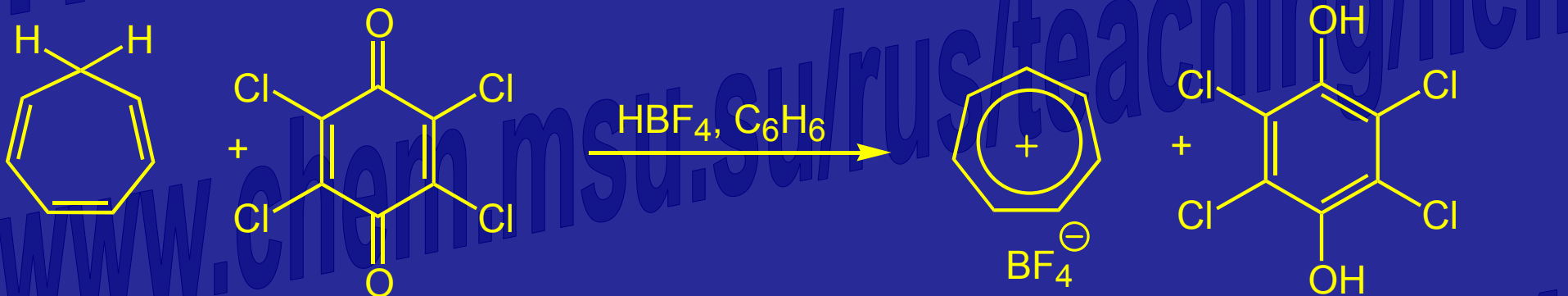
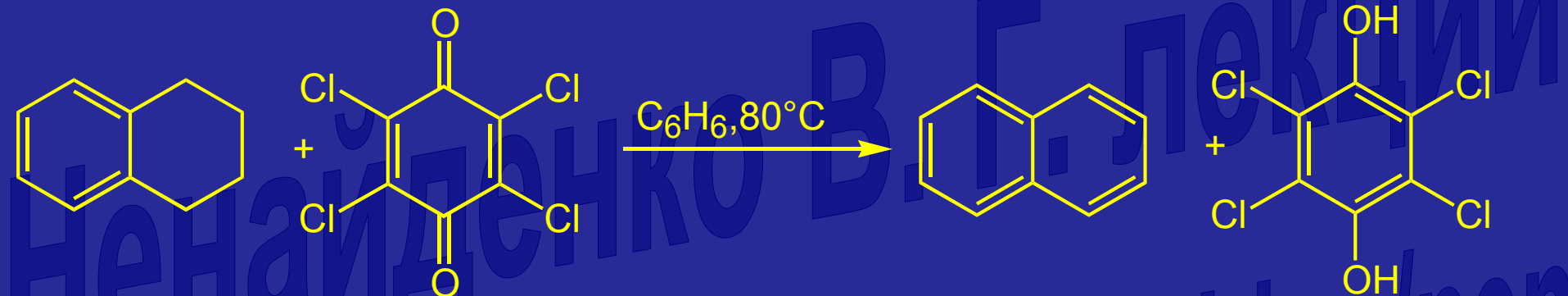


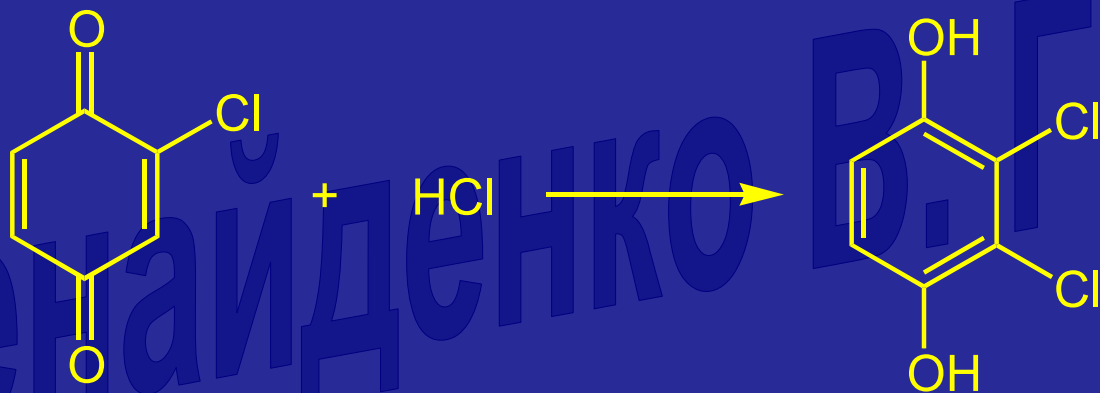
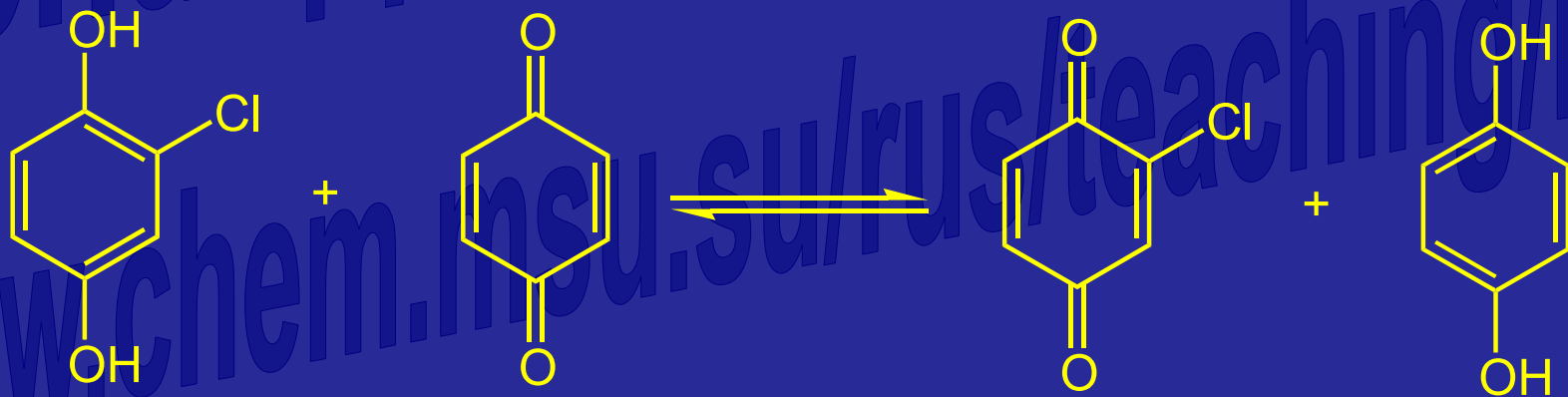
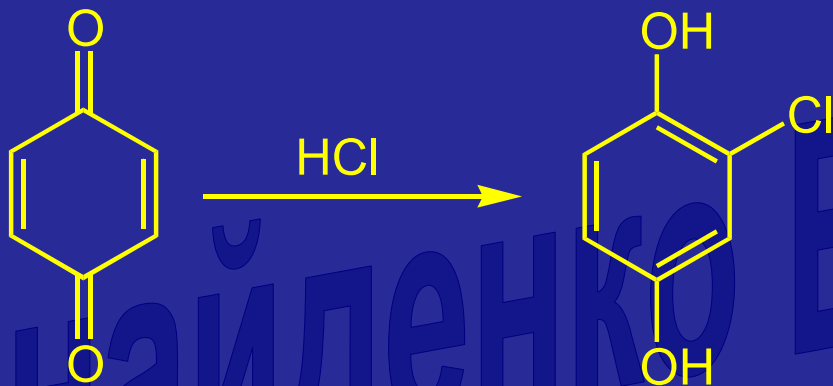


индиго

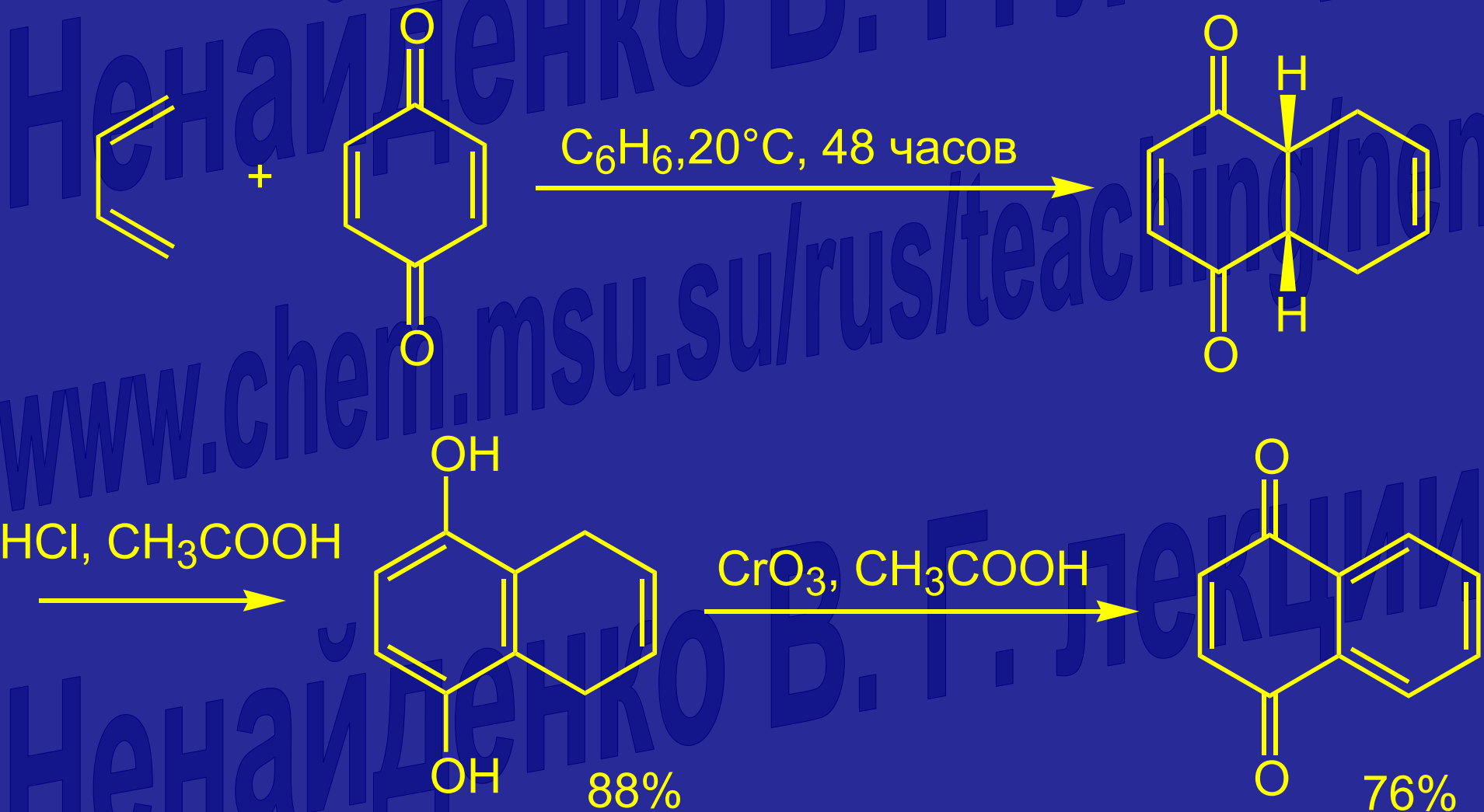


лейкоформа

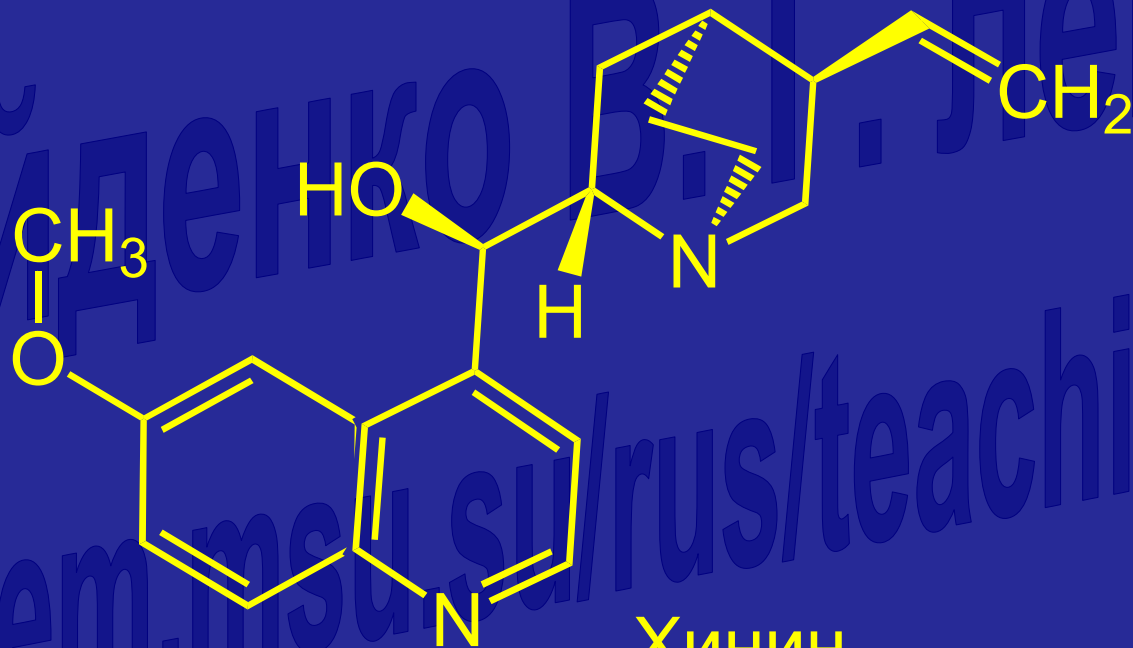




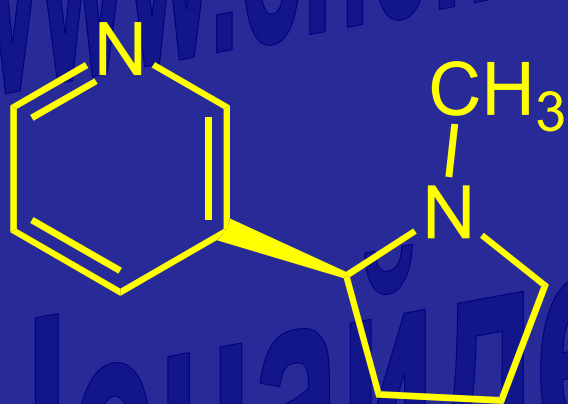
Хиноны- хорошие диенофилы



Большая часть химических соединений - гетероциклы



Хинин

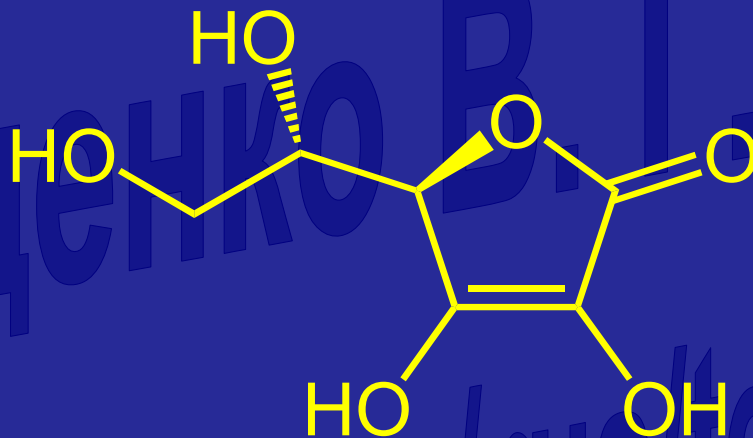


L - Никотин

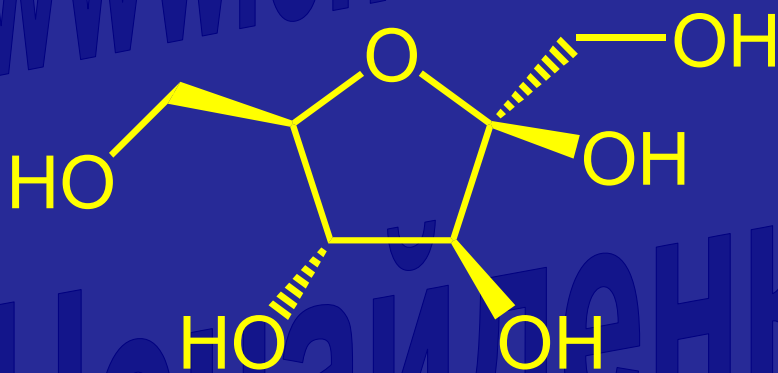


L - Анабазин

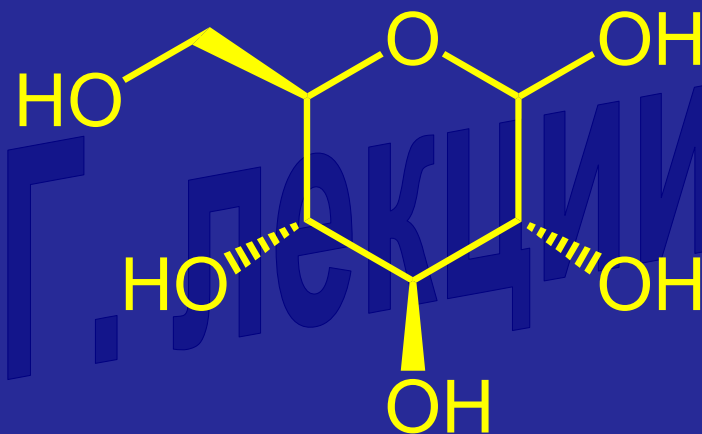
Сахара – это тоже гетероциклы



L - аскорбиновая кислота

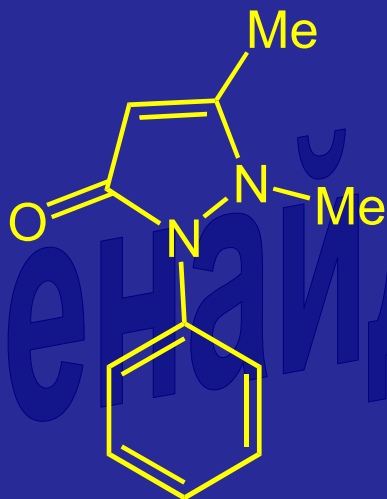


D - фруктоза

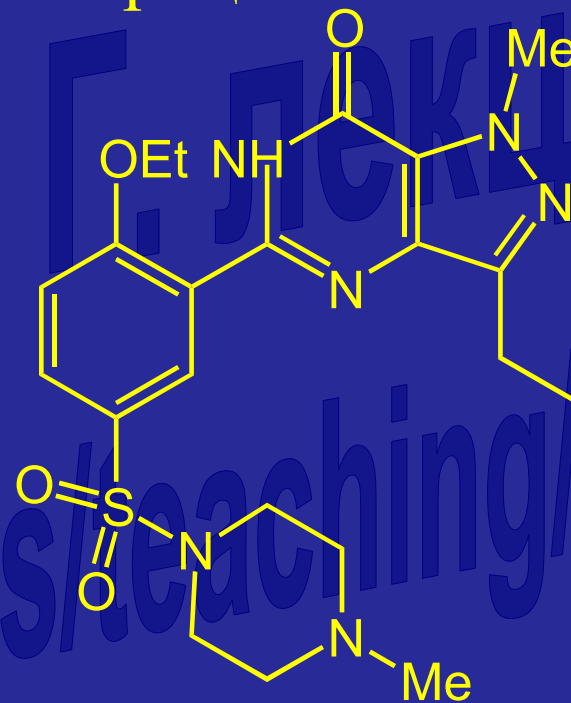


D - глюкоза

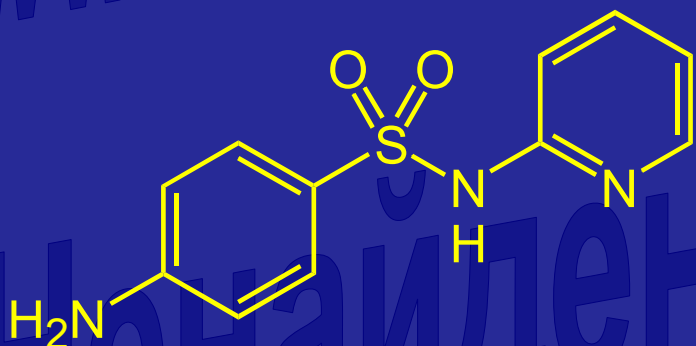
Многие лекарства – это гетероциклы



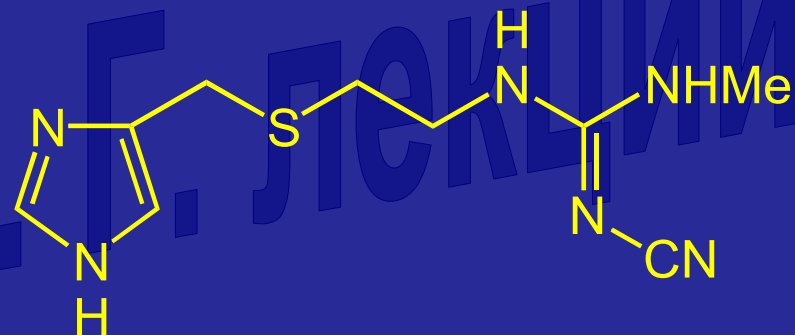
Антипирин - 1 синтетическое лекарство



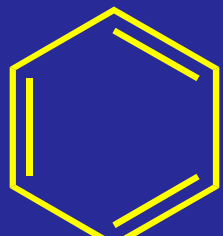
Виагра



Сульфапирин - 1 синтетический антибиотик



Тагамет

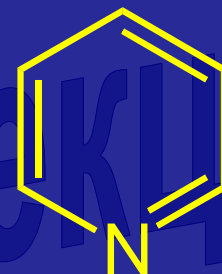


Н
бензол

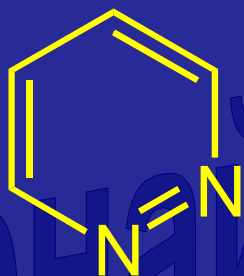
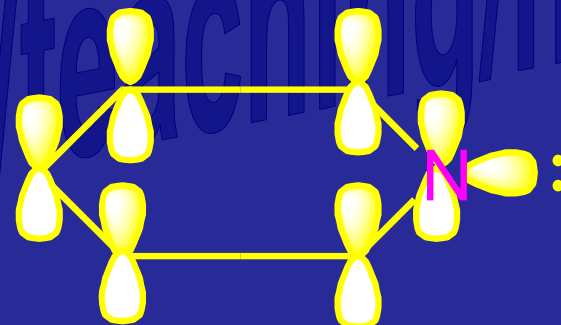
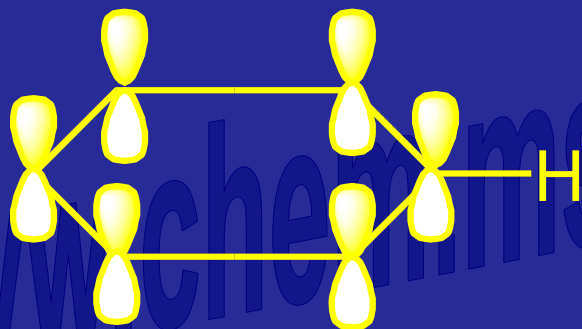
замена СН на N



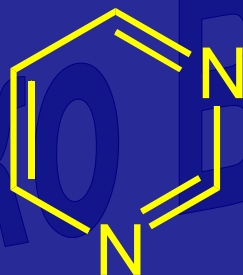
не химическая реакция



пиридин



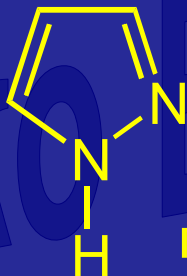
пиридазин



пиримидин

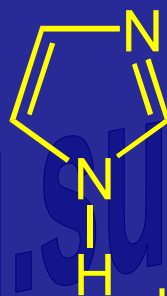
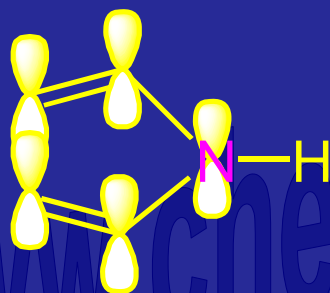
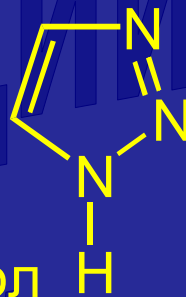


пиразин



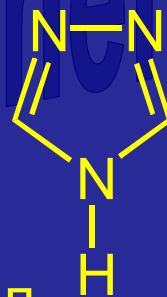
пиразол

1,2,3-триазол



имидазол

1,2,4-триазол



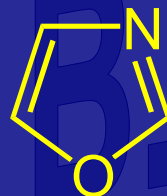
пиррол



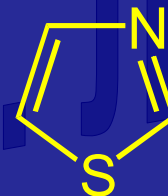
фуран



тиофен



оксазол



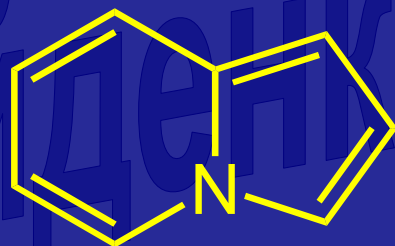
тиазол



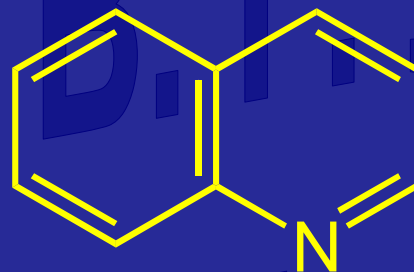
1,2,5-тиадиазол



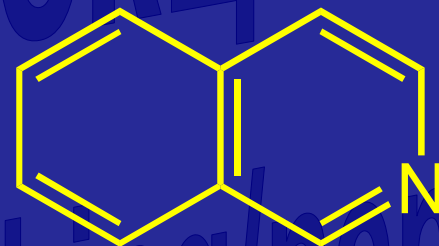
ИНДОЛ



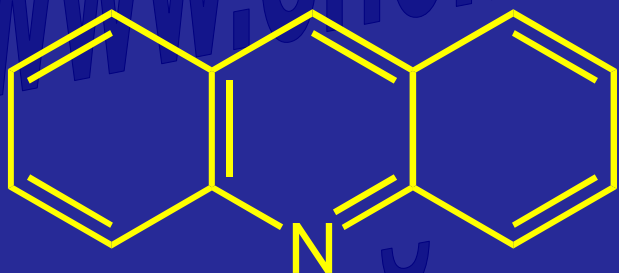
ИНДОЛИЗИН



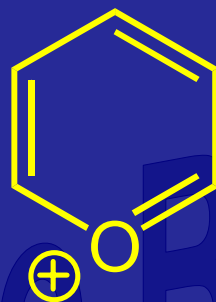
ХИНОЛИН



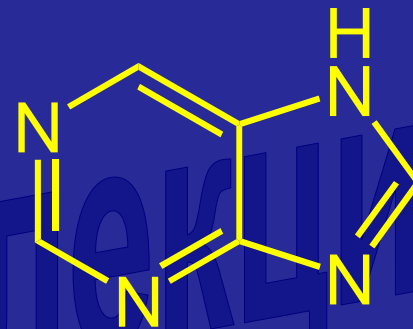
ИЗОХИНОЛИН



акридин



катион пирилия



пурин

Суффиксы в системе Ганча-Видмана

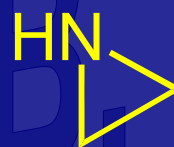
Цикл	С азотом			Без азота		
	Макс. ненасыщ.	1 двойная связь	Насыщенный	Макс. ненасыщ.	1 двойная связь	Насыщенный
3	-irine	---	-iridine	-irene	---	-irane
4	-ete	-etine	-etidine	-ete	-etene	-etane
5	-ole	-oline	-olidine	-ole	-olene	-olane
6	-ine	---	---	-in	---	-ane
7	-epine	---	---	-epine	---	-epane
8	-ocine	---	---	-ocine	---	-ocane
9	-onine	---	---	-onine	---	-onane
10	-ecine	---	---	-ecine	---	-ecane



Тиазол



азетидин

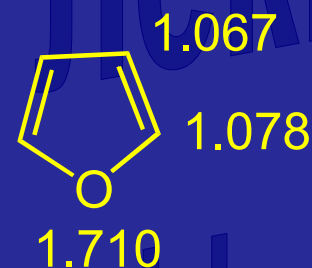
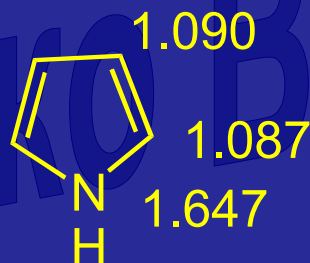
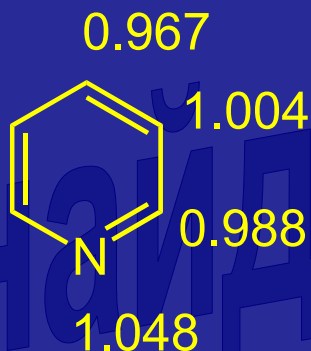


азиридин

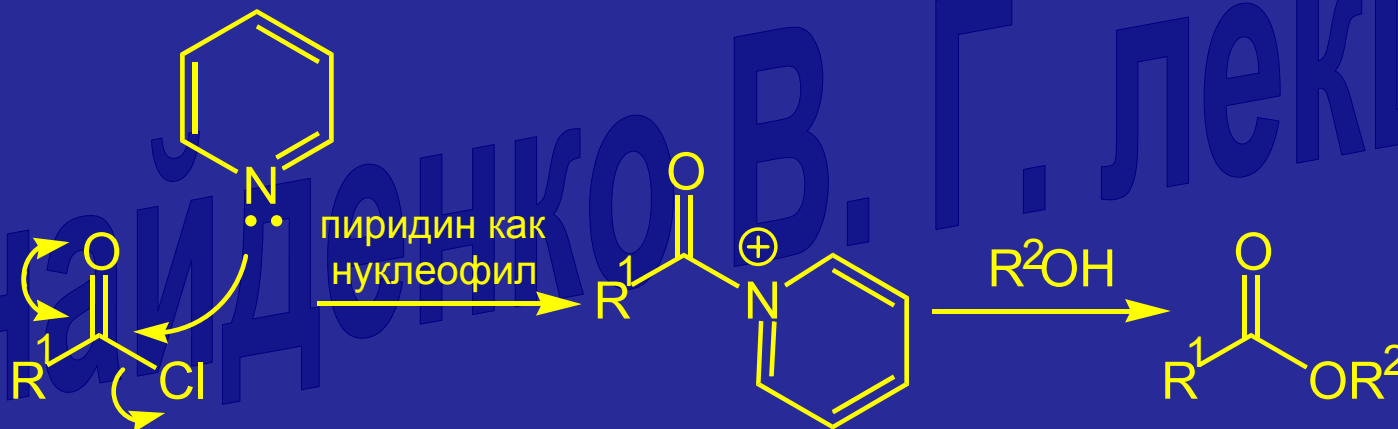


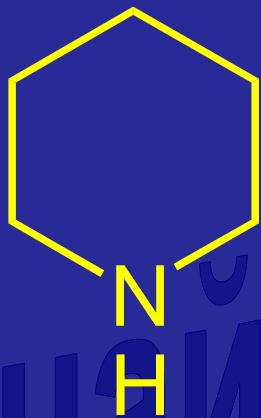
тиазин

π -дефицитные и π -избыточные гетероциклы



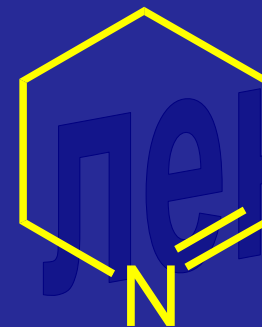
каждый атом азота пиридинового типа эквивалентен приблизительно введению 1 нитро-группы





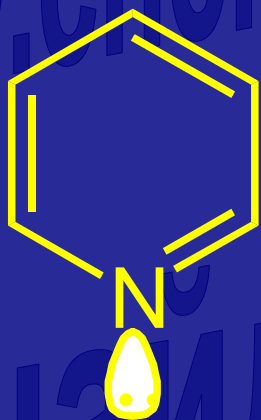
пиперидин

pK_a 11.2

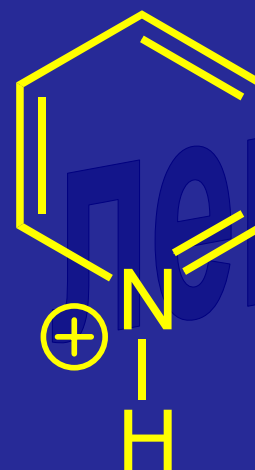


обычный имин

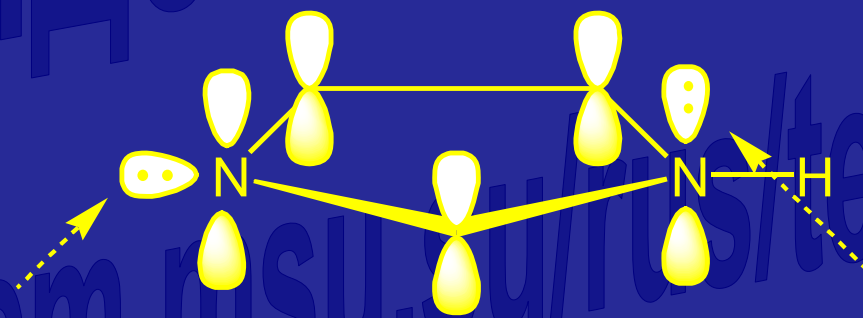
$pK_a \sim 9$



пиридин



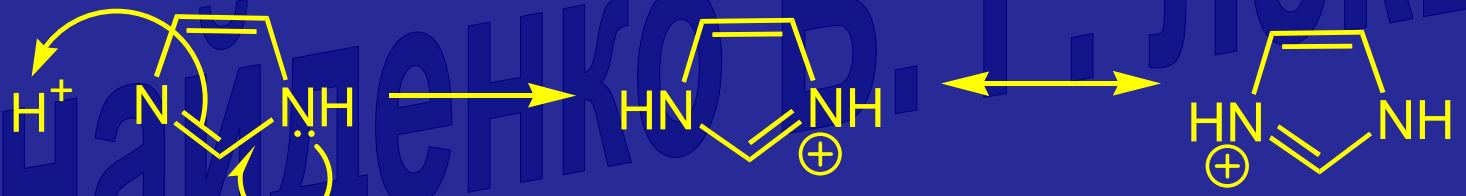
катион пиридиния



эта орбиталь не входит в ароматическую систему. имеет место протонирование

имидазол

эта электронная пара в p-орбитали входит в состав ароматической системы

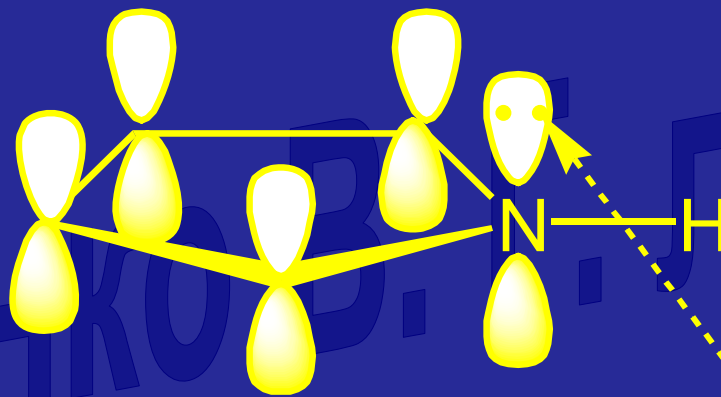


ароматический имидазол

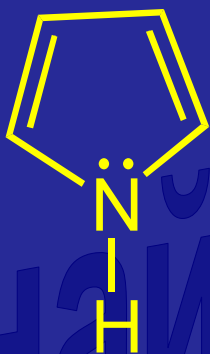
ароматический имидазолиевый ион



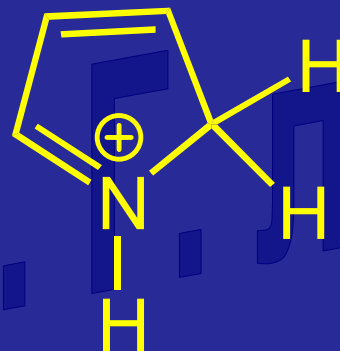
пиррол



свободная электронная пара азота
входит в состав π -электронной
ароматической системы

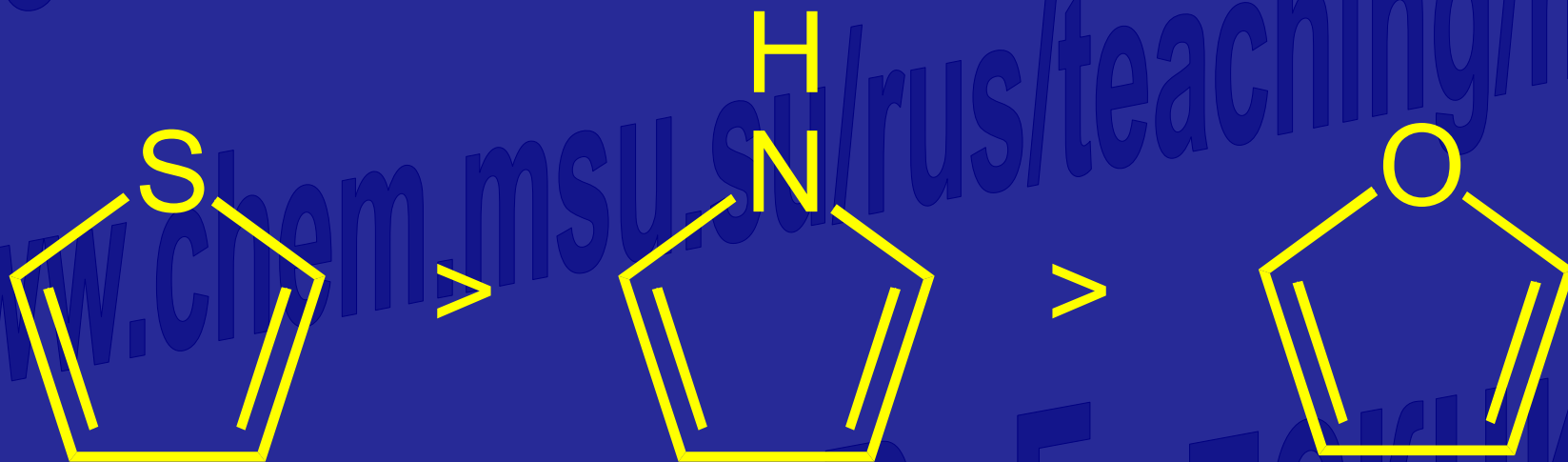


ароматический пиррол



неароматический катион

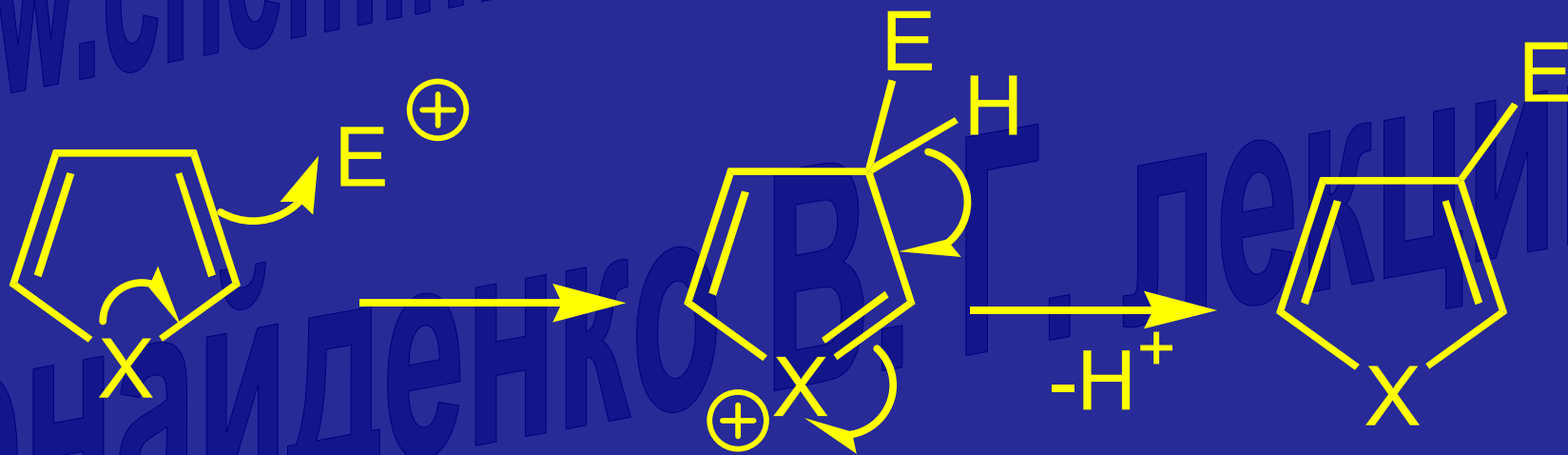
Ароматичность



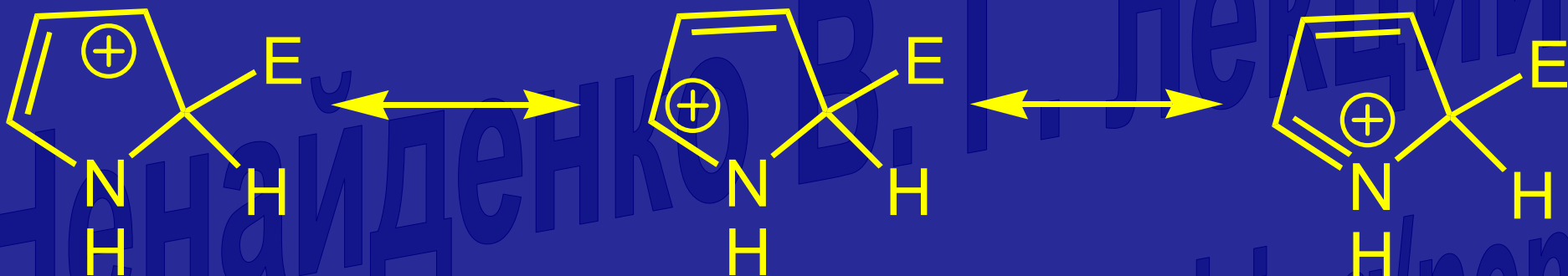
Региохимия электрофильного замещения реакция с электрофилами в положение 2



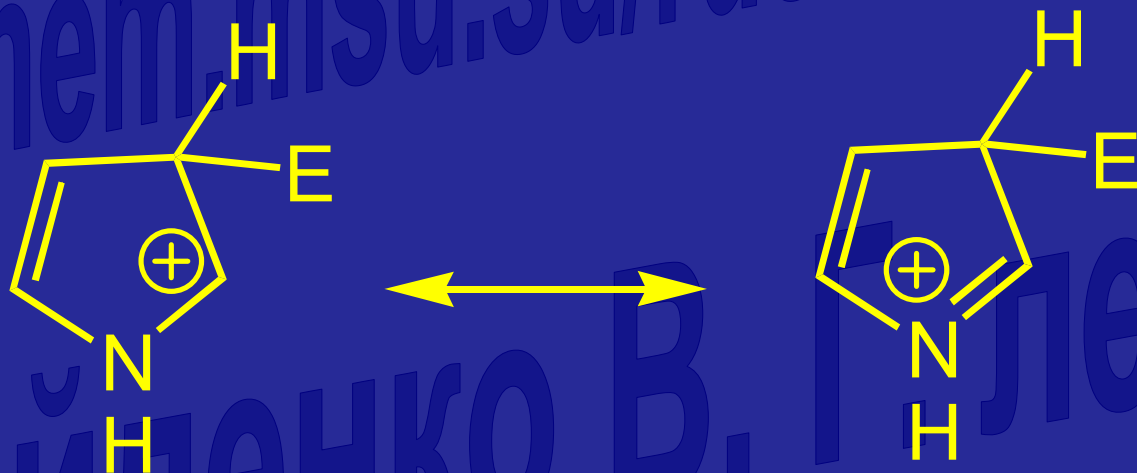
реакция с электрофилами в положение 3



Пиррол по реакционной способности похож на фенол



более стабильный 3 резонансные структуры



менее стабильный 2 резонансные структуры

Гетероцикл	Соотношение 2-и 3-изомеров (формилирование)	Скорость бромирования бензол=1
Фуран	6000	10^{11}
Индол	460 (соотношение 3\2)	
Тиофен	71.4	10^9
Пиррол	6	10^{18}