

Лекция 24

ФЕНОЛЫ

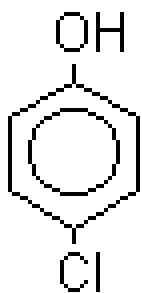
РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Лекция 24

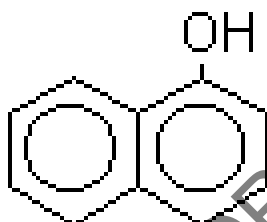
Фенолы

Классификация: по числу сопряженных ароматических ядер

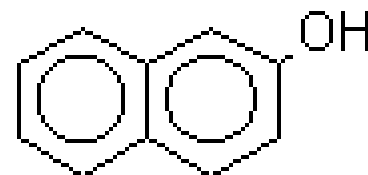
- По количеству ароматических ядер в молекуле различают собственно фенолы, а также *нафтолы*, *антролы*, *фенантролы* и др.:



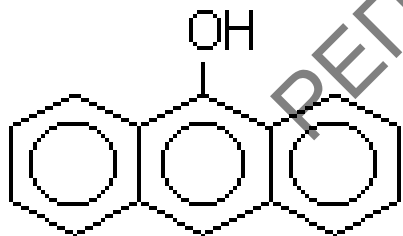
4-хлорфенол



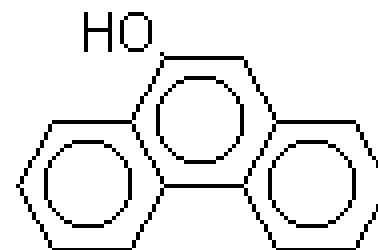
1-нафтол



2-нафтол



9-антрол

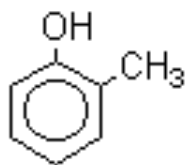


9-фенантрол

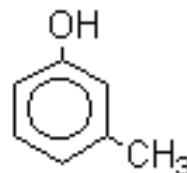
Лекция 24

Фенолы

Классификация: по числу гидроксильных групп



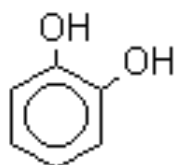
2-метилфенол,
о-метилфенол,
(о-крезол)



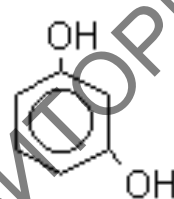
3-метилфенол,
м-метилфенол,
(м-крезол)



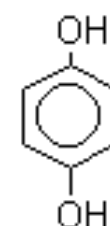
4-метилфенол,
п-метилфенол,
(п-крезол)



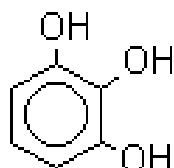
1,2-дигидроксибензол,
о-дигидроксибензол,
(пирокатехин)



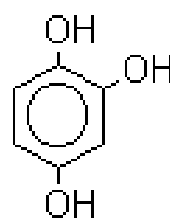
1,3-дигидроксибензол,
м-дигидроксибензол,
(резорцин)



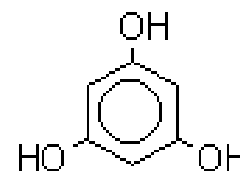
1,4-дигидроксибензол,
п-дигидроксибензол,
(гидрохинон)



1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)



1,2,4-тригидроксибензол



1,3,5-тригидроксибензол
(флороглюцин)

Лекция 24

Фенолы

Применение

На основе фенола получают:

- лекарственные препараты, например, **аспирин**, **салол**, **фенолфталеин**;
- красители;
- парфюмерные продукты;
- пластификаторы для полимеров;
- средства защиты растений.
- Раствор фенола используют в качестве **дезинфицирующего** средства (**карболовая кислота**).

Двухатомные фенолы – **пирокатехин**, **резорцин**, **гидрохинон** :

- применяют как **антисептики** (антибактериальные обеззараживающие вещества);
- входят в состав **дубителей** для кожи и меха;
- используют как **стабилизаторы** смазочных масел и резины;
- используют для обработки фотоматериалов и как **реагенты** в аналитической химии.

Лекция 24

Фенолы

Физические свойства

- *Фенол* и его *низшие гомологи* представляю собой бесцветные низкоплавкие кристаллические вещества или *жидкости* с сильным характерным запахом.
- *Двух- и трехатомные фенолы* - твердые вещества с более высокими температурами плавления, без запаха.
- Фенолы малорастворимы в воде, но легко растворяются в *неполярных растворителях: эфире, бензоле, спирте и хлороформе.*

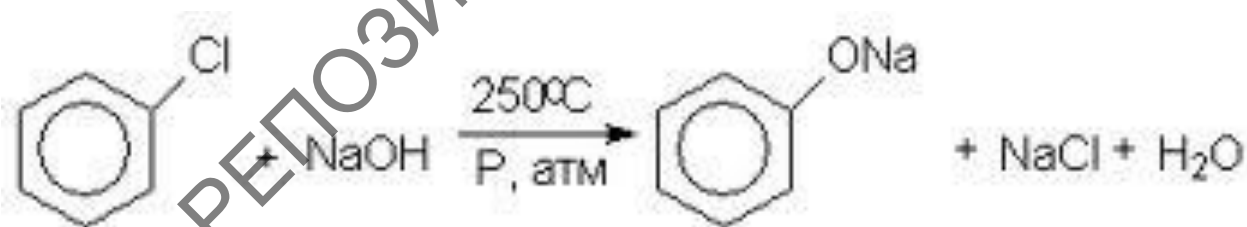
Лекция 24

Фенолы

Методы получения: гидролиз галогенпроизводных бензола

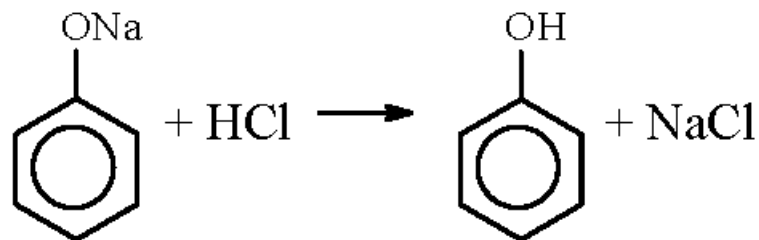


1-стадия



фенолят
натрия

2-я стадия

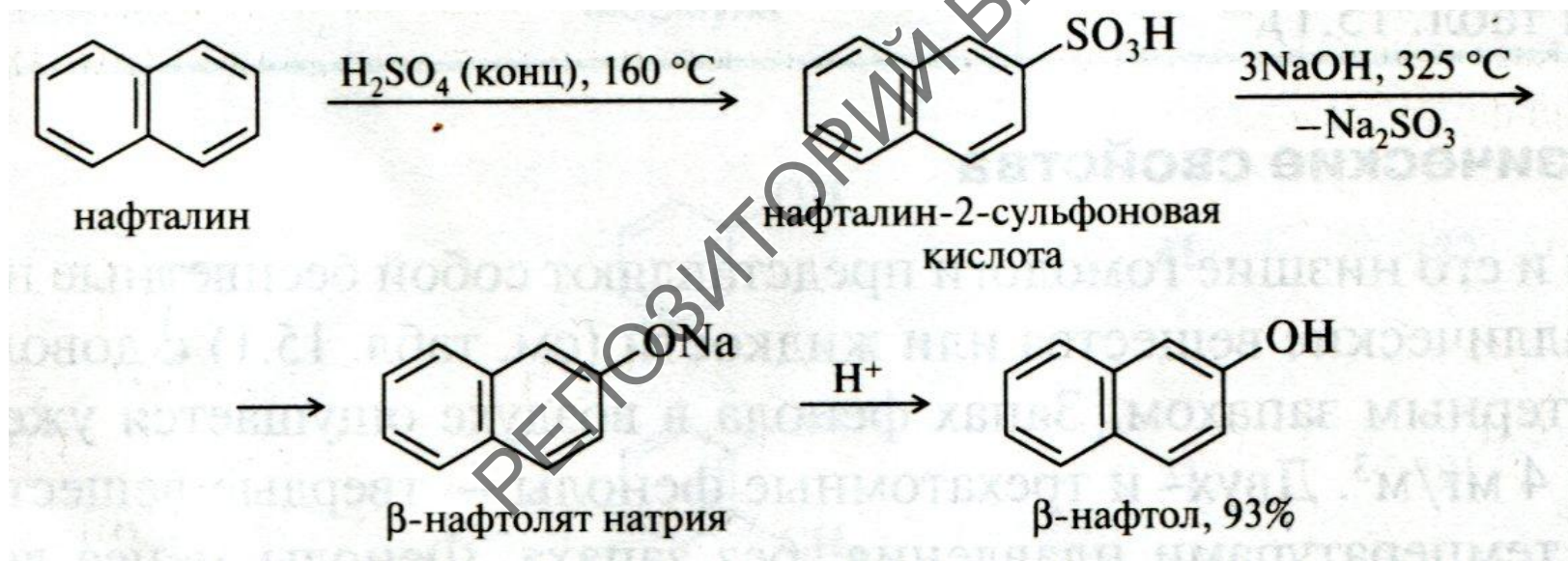


Лекция 24

Фенолы

Методы получения многоядерных аренов: щелочной плав

- Способ заключается в **сплавлении натриевых и калиевых солей ароматических сульфоновых кислот** с твердыми **щелочами** при температуре **300-350°C**.
- Примером может служить синтез ***β*-нафтола** из **нафталина**:



- Образующуюся на первой стадии **нафталин-2-сульфоновую кислоту** переводят в **натриевую соль**, путем сплавления со **щелочью**, поэтому данный способ называют **щелочным плавом**.
- После подкисления **минеральной кислотой** выделяется конечный продукт - ***β*-нафтол**.

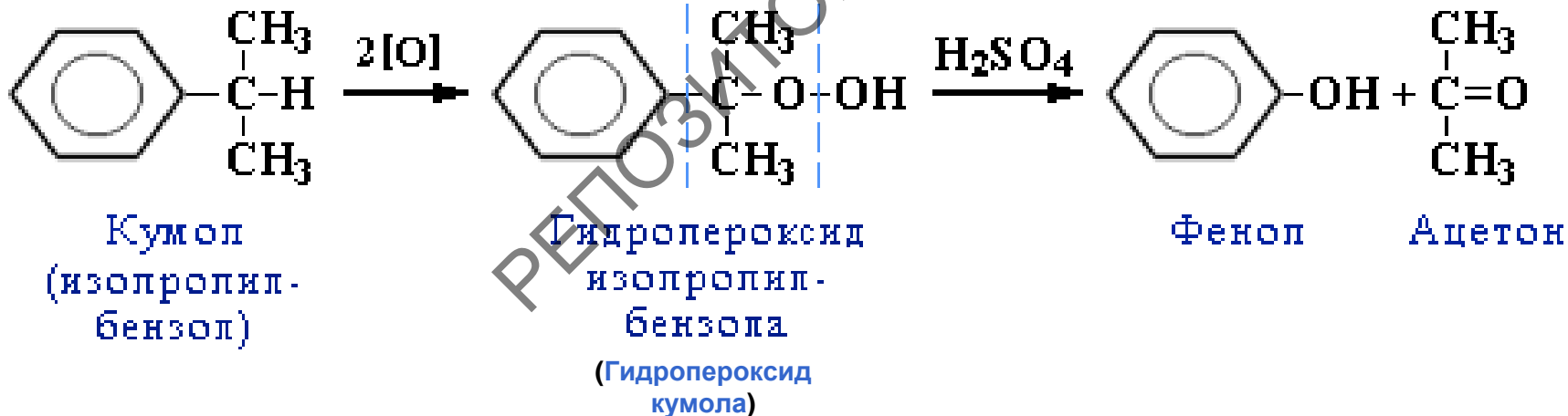
Лекция 24

Фенолы

Методы получения: кумольный метод

Кумольный способ включает в себя **две** последовательные стадии.

- Сначала **кумол** окисляют кислородом воздуха в **гидропероксид кумола**. Это **радикальное окисление** протекает по **третичному атому углерода** с образованием **промежуточного устойчивого радикала бензильного** типа.
- На второй стадии стабильный **гидропероксид кумола** разлагают разбавленной **серной кислотой**:

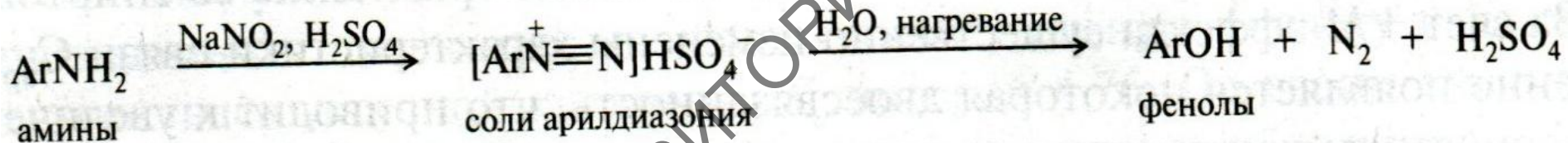


Лекция 24

Фенолы

Методы получения: разложение солей арилдиазония

- Этот важный лабораторный способ синтеза фенолов заключается в переводе **ароматической аминогруппы** в **дiazогруппу** с последующим замещением **дiazогруппы** на **гидроксильную**:

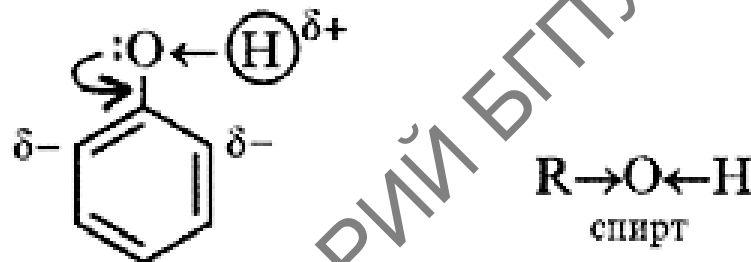


Лекция 24

Фенолы

Кислотные свойства

- Реакционными центрами в молекуле фенолов являются **фенольная гидроксильная группа** и **ароматическая группа**, которые **взаимно** влияют друг на друга:



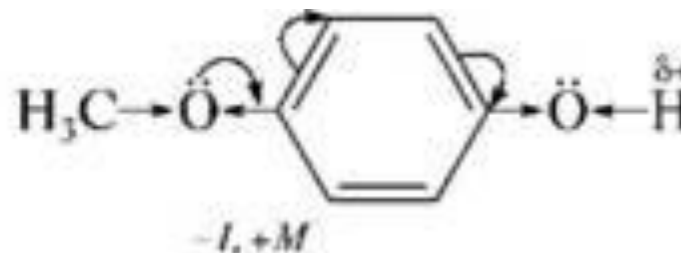
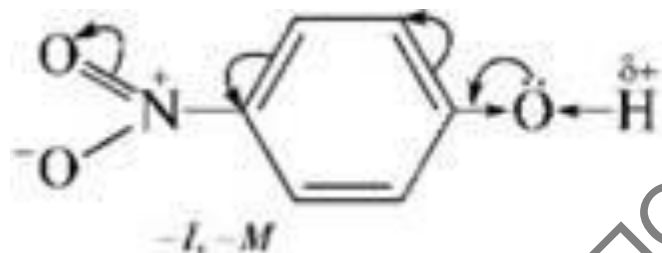
- Фенольная гидроксильная группа за счет *p,π*-сопряжения с ароматическим кольцом обуславливает дефицит электронной плотности на атоме *кислорода*, в результате чего протон *гидроксильной группы* становится более подвижным, чем в спиртах, т.е. увеличивает кислотные свойства.
- Благодаря **электронодонорному** влиянию фенольного *гидроксила* (**+M-эффект OH-группы**) электронная плотность ароматического кольца повышена по сравнению с бензолом, особенно в **орто-** и **пара-положениях**. Это существенно **облегчает** протекание реакций **электрофильного замещения** и **окисления**.
- Наличие **положительного мезомерного эффекта** приводит к **укорачиванию** связи **C-OH**, что приводит к снижению основных и нуклеофильных свойства **фенольного гидроксила** (по сравнению со спиртами) и делает практически невозможными реакции **нуклеофильного замещения**.

Лекция 24

Фенолы

Влияние заместителей на кислотные свойства фенолов

- При наличии в *пара*-положении **электроноакцепторных заместителей** ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ др.) **кислотные** свойства **усиливаются**.
- Если в *пара*-положение ввести **электронодонорные заместители** ($-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ и др.), то происходит **снижение кислотных** свойств, поскольку **уменьшается** поляризация O-H-связи, что затрудняет **отрыв протона**:



Лекция 24

Фенолы

Химические свойства: получение фенолятов

- **Кислотность** фенолов значительно **выше**, чем **спиртов**, поскольку **феноксид-ионы** в результате мезомерной делокализации отрицательного заряда стабильнее **алкоксид-ионов**:

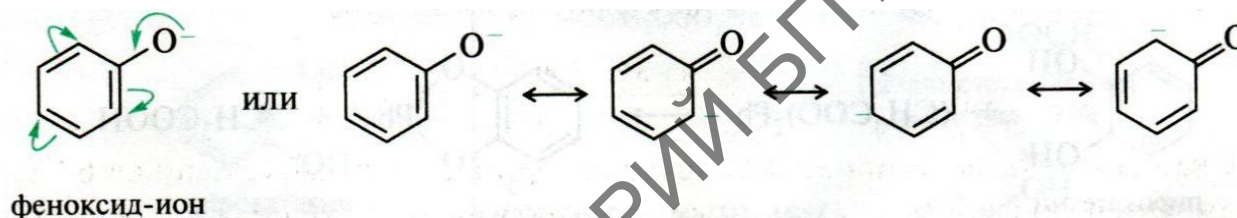


Схема мезомерной делокализации заряда в феноксид-ионе

- **Повышенная** кислотность фенолов проявляется в их способности **взаимодействовать** с растворами **щелочей**:

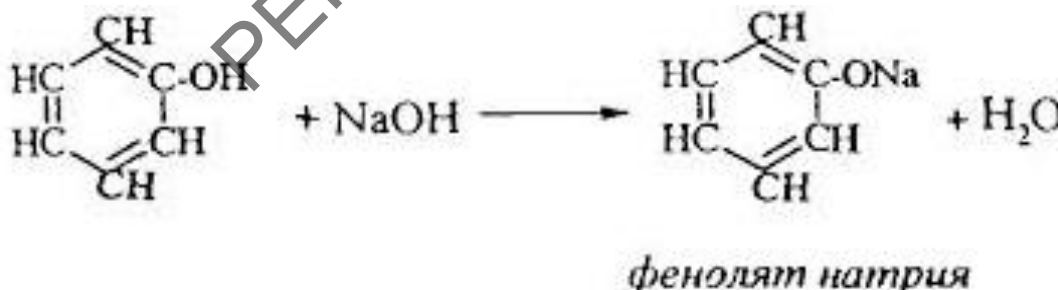


Схема реакции взаимодействия фенолов с растворами щелочей

Лекция 24

Фенолы

Реакции нуклеофильного замещения (О-алкилирование) S_N2

- Фенолы в щелочной среде под действием **алкилирующих** агентов (**галогеналканов**, **диалкилсульфатов**) превращаются в **алкилариловые эфиры**:

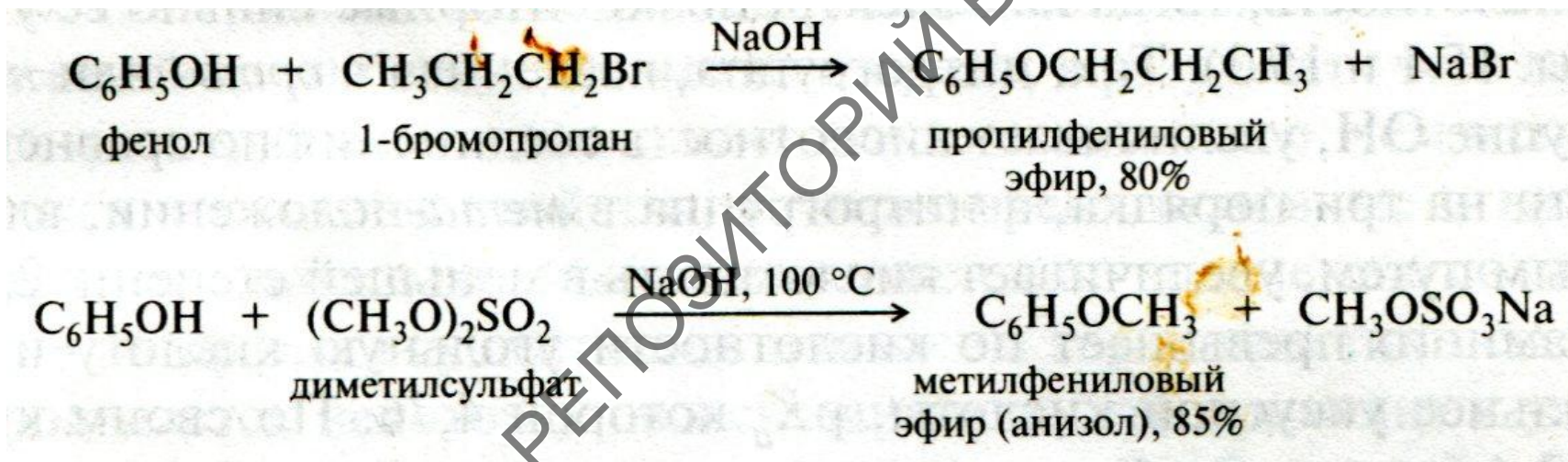


Схема реакции О-алкилирования фенолов

Лекция 24

Фенолы

Реакции нуклеофильного замещения (О-ацилирование)

- Гидроксильная группа фенолов ацилируется под действием активных ацилирующих агентов – хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот, в результате чего образуются сложные эфиры.
- В связи с низкой нуклеофильностью фенолов реакции катализируют либо минеральными кислотами (серная, фосфорная) с целью активации ангидрида, либо основаниями с целью активации фенола – образования феноксид-иона (ацетат натрия, третичные амины).
- Фенолы не этерифицируются карбоновыми кислотами.



Схема реакции О-ацилирования фенолов хлорангидридом

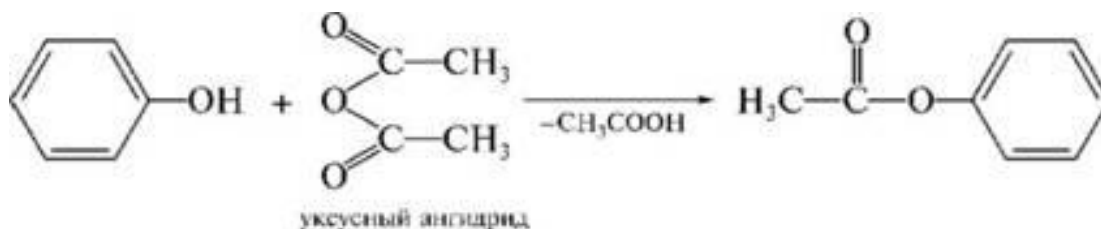


Схема реакции О-ацилирования фенолов ангидридами карбоновых кислот

Лекция 24

Фенолы

Реакции электрофильного замещения: галогенирование

- Галогенирование фенолов протекает исключительно **легко** при комнатной температуре без катализаторов при действии **бромной** или **хлорной воды**:



Схема реакции галогенирования фенолов

- Полярный растворитель (вода) **сольватировать** молекулу фенола, в результате чего **сольватированная OH-группа** проявляет больший **электронодонорный эффект**, чем **несольватированная**.
- Следствием этого является легкое, трудно контролируемое **замещение** атомов **водорода** сразу в **трех** положениях.
- При **избытке бромной воды** реакция протекает дальше с образованием **«тетрабромфенола»** (осадок желтого цвета).
- Эта реакция используется для **качественного** и **количественного** определения **фенола**. Чувствительность реакции такова, что позволяет обнаруживать **фенол** в концентрации **10⁻⁴ моль/л**.

Лекция 24

Фенолы

Реакции электрофильного замещения: сульфирование

- **Строение и выход** продуктов сульфирования зависят от **температуры реакции, концентрации и количества** сульфлирующего агента.
- Сульфирование самого фенола при **комнатной температуре** приводит к преимущественному образованию **орто-изомера**, а при **более высокой температуре** образуется **пара-изомер**:

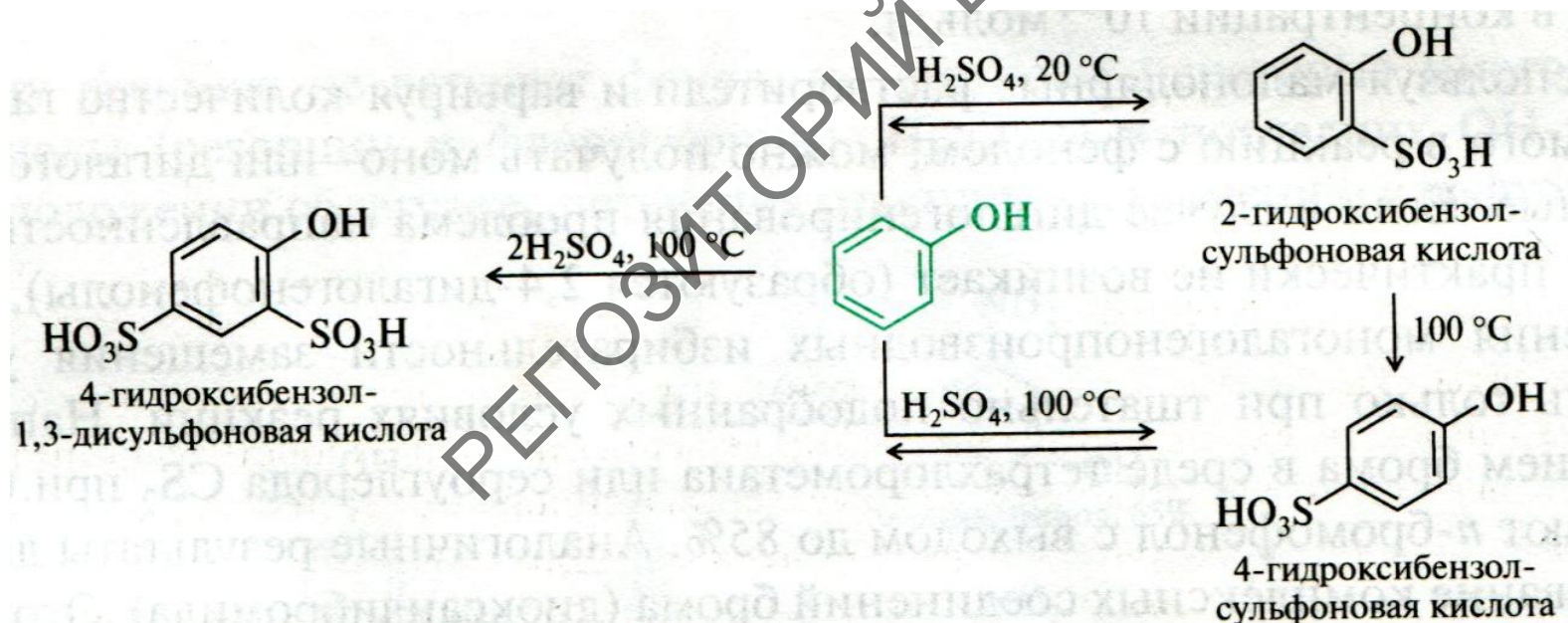


Схема реакции сульфирования фенолов

- **Обратимость** реакции **сульфирования** позволяет путем **нагревания** превратить **орто-изомер** в более **устойчивый** к гидролизу **пара-изомер**.

Лекция 24

Фенолы

Реакции электрофильного замещения: нитрование

- Фенолы очень легко вступают в реакцию **нитрования**. Так, при действии **20% азотной кислоты** на **фенол** образуется смесь **орто-** и **пара-нитрофенолов** в соотношении **3 : 1**.
- орто-Изомер**, как более **летучий** из-за **внутримолекулярной водородной связи**, легко отделяется **перегонкой** с водяным паром:

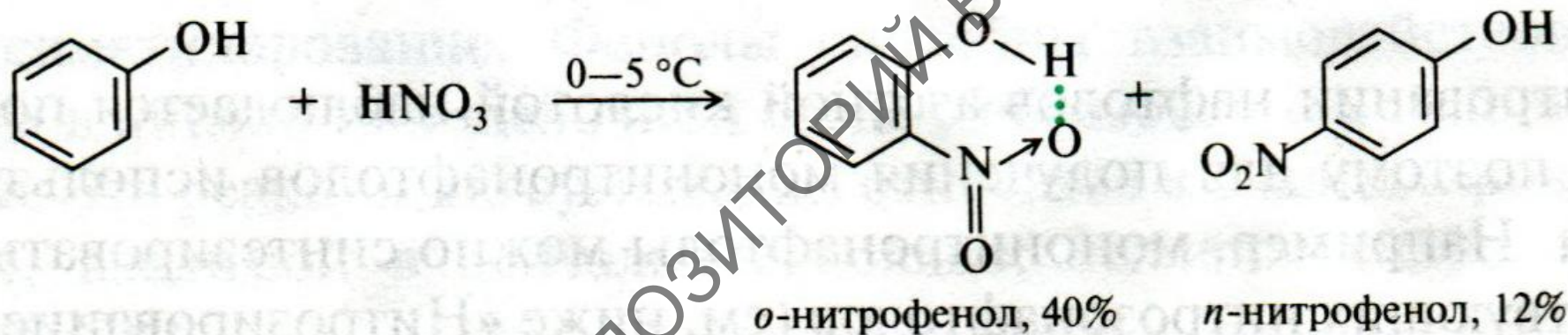


Схема реакции нитрования фенолов

- Не смотря на **легкость** замещения, общий выход изомерных фенолов **не высокий**.
- Это объясняется **склонностью** фенолов к **окислению** даже при действии **разбавленной азотной кислоты**, что приводит к образованию продуктов **окисления** и **полимеризации**.

Лекция 24

Фенолы

Реакция С-ацилирования фенолов

- **Алкилирование** фенолов в условиях реакции Фриделя-Крафтса **затруднено** тем, что **кислоты Льюиса** образуют с **неподеленной парой электронов кислорода** **неракционноспособный** донорно-акцепторный комплекс.
- Однако фенолы могут быть **алкилированы спиртами и алкенами** в присутствии **серной** или **фосфорной кислоты**.
- Фенолы при этом легко подвергаются **полиалкилированию**, что приводит к образованию **смеси моно-, ди- и триалкилфенолов**.
- **Избежать** полиалкилирования можно введением **электроноакцепторной сульфогруппы**, которая будет потом **удалена** из продукта алкилирования.
- Такой подход реализуется в способе получения антисептика **тимолол** из **м-крезола**:



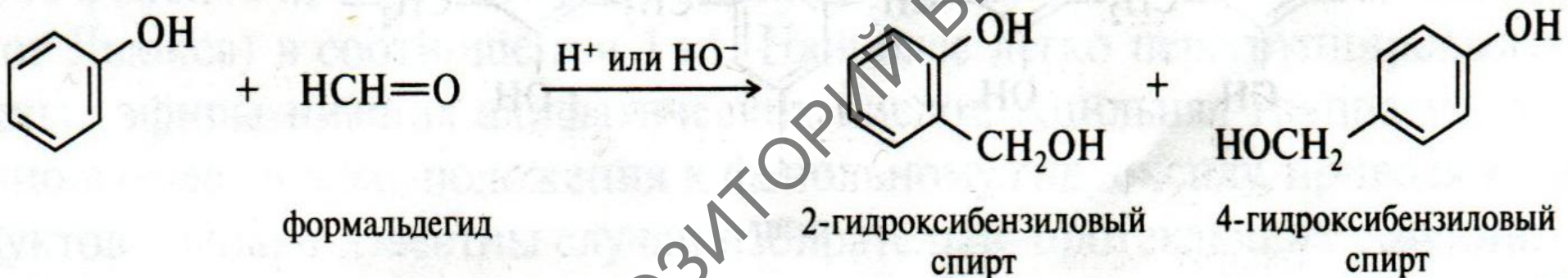
Схема реакции С-ацилирования фенолов

Лекция 24

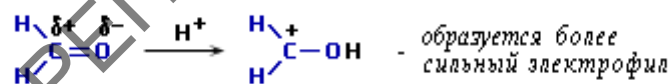
Фенолы

Реакция гидроксиметилирования фенолов

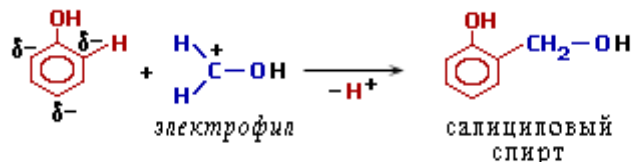
- Фенолы способны взаимодействовать с **формальдегидом** в **кислой** или **щелочной** среде с образованием **гидоксибензиловых спиртов**.
- Эта реакция тоже относится к **O-ацилированию**, только группой, вводимой в бензольное кольцо, является **гидроксиметильная группа**:



I. Протонирование формальдегида (кислотный катализ)



II. Электрофильное замещение в феноле

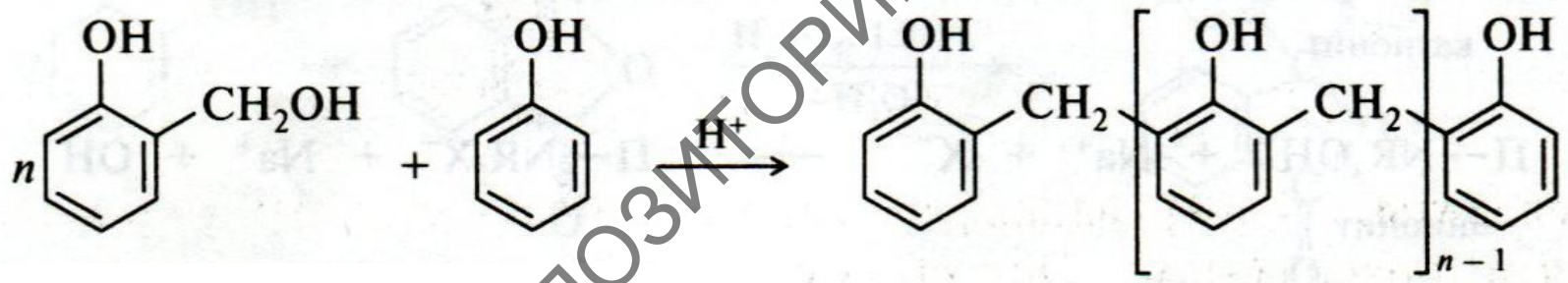


Лекция 24

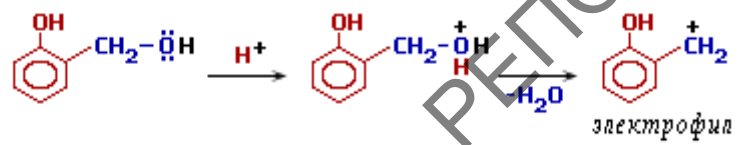
Фенолы

Фенолформальдегидные смолы: новолаки

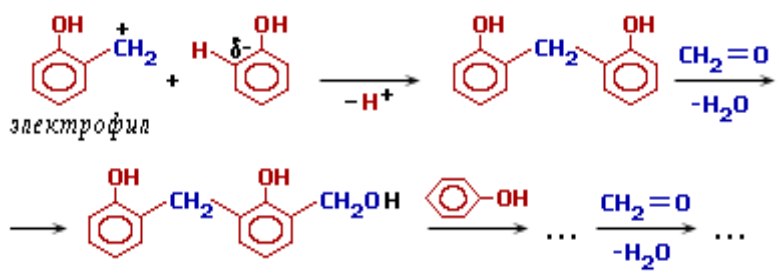
- **Фенолформальдегидные смолы** — синтетические смолы со свойствами **реактопластов** или **терморектопластов**.
- **Формальдегидные смолы** являются жидкими или твердыми **олигомерными** продуктами **поликонденсации фенола с формальдегидом** в щелочной или кислой среде (**новолачные** или **резольные смолы**), что соответственно влияет на их свойства.
- В **кислой среде** при небольшом **избытке фенола** образуются **новолаки** — **низкомолекулярные** смолы, не содержащие **гидроксиметильных групп** в бет



новолак ($n = 10-12$)



IV. Электрофильное замещение в феноле



Лекция 24

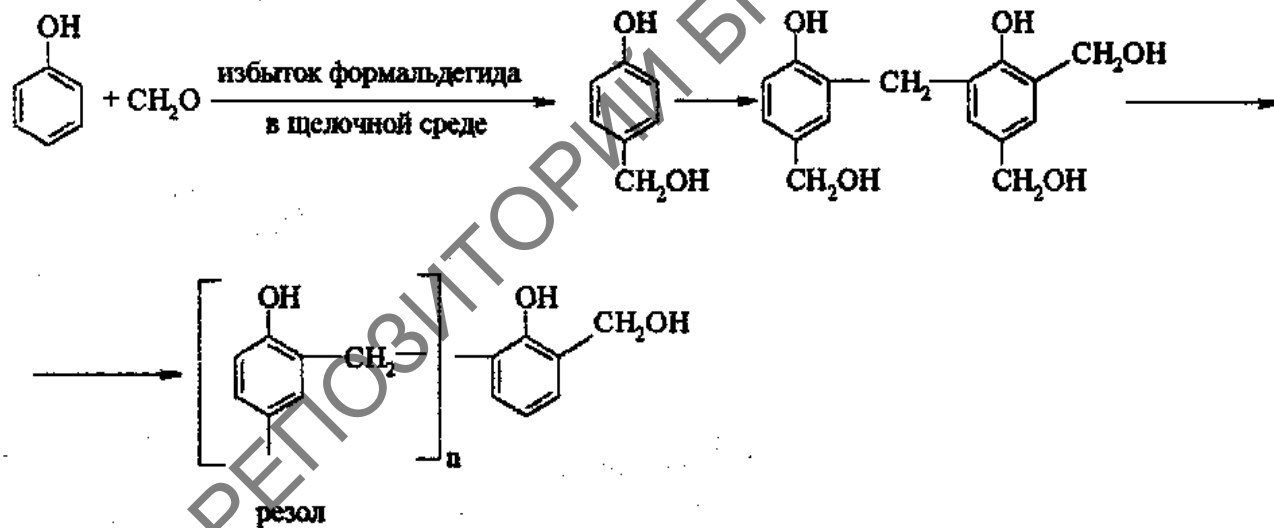
Фенолы

Фенолформальдегидные смолы: резол и резит

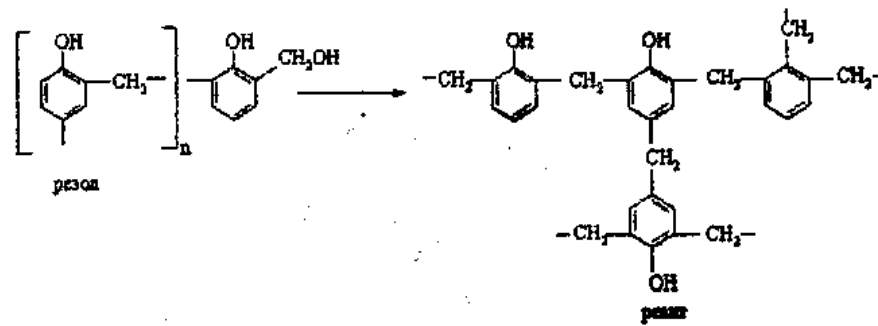
- При взаимодействии **фенола** и **формальдегида**, взятых в количествах, близких к **эквивалентным**, или при **избытке формальдегида** образуется продукт поликонденсации – **резол** (1 стадия):

Образование полиметиленфенолов пространственного строения

1 стадия:



2 стадия

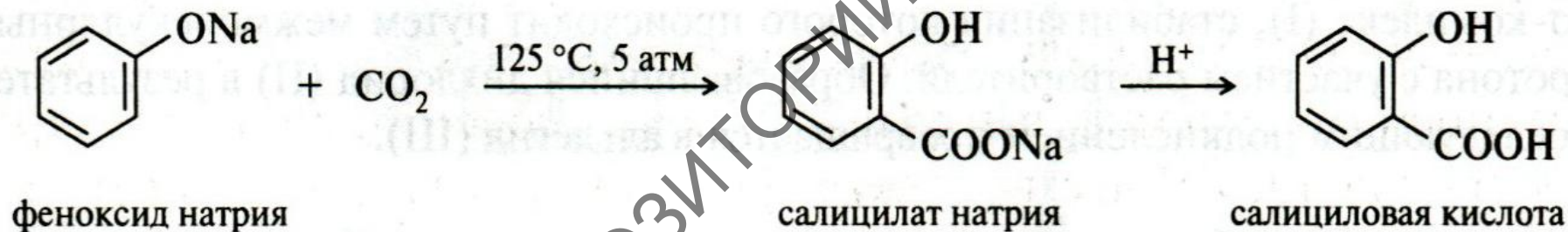


Лекция 24

Фенолы

Карбоксилирование (реакция Кольбе-Шмитта)

- При действии **диоксида углерода** на твердые **феноксиды щелочных металлов** образуются **фенолокислоты**:



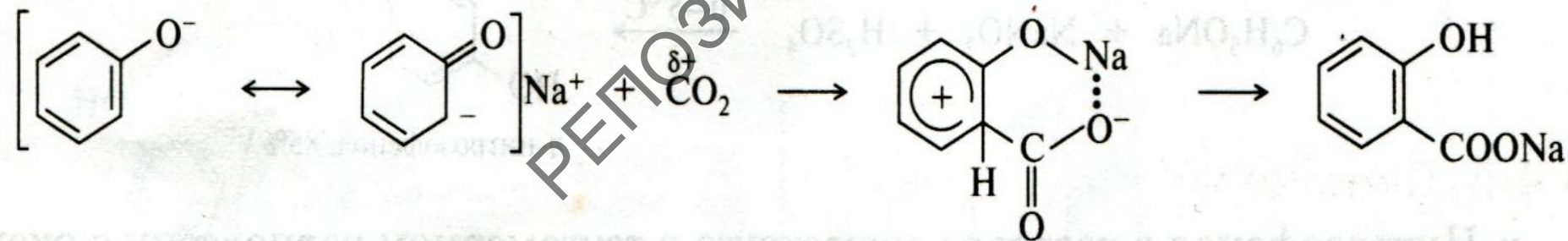
- Эта реакция является основным способом получения **салициловой (2-гидроксибензойной) кислоты**

Лекция 24

Фенолы

Карбоксилирование (реакция Кольбе-Шмитта) - механизм

- Реакция протекает по механизму электрофильного замещения.
- Слабый **электрофил** – **диоксид углерода**, являющийся **нуклеофильной кислотой**, взаимодействует с мягким основным центром амбидентного **феноксид-иона**, находящегося в **орто-положении**.
- В результате образуется **σ -комплекс**, стабилизированный в виде **хелата** с участием иона **натрия**.
- Этот комплекс обычным путем (отщепление **протона** и возврат к **ароматической системе**) превращается в **салицилат натрия**:

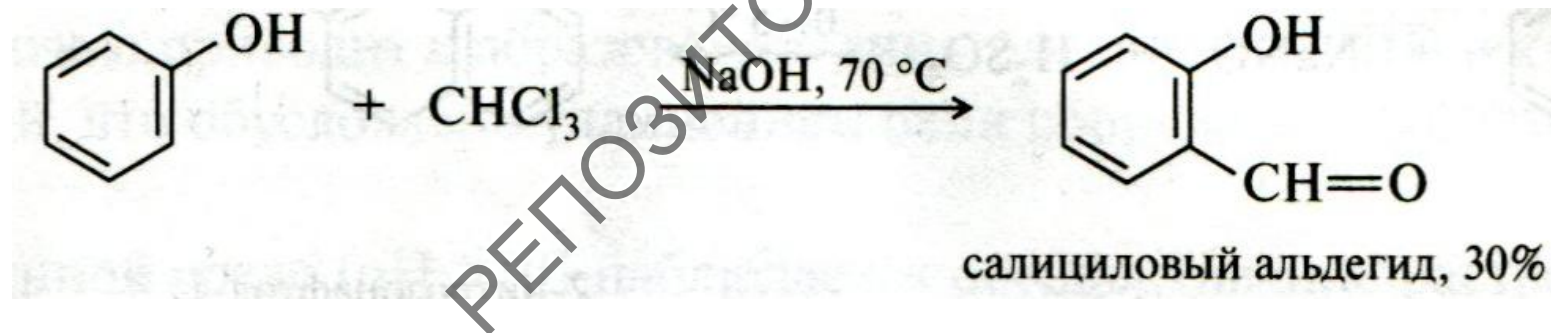


Лекция 24

Фенолы

Формилирование (реакция Раймера-Тимона)

- При нагревании **фенолов** с **хлороформом** в водном или спиртовом растворе щелочи образуют **ароматические гидроксальдегиды**.
- В этом превращении получают **орто-изомеры**.
- Несмотря на невысокие выходы (около 50%), этот синтез применяется довольно широко, так как является прямым методом введения **альдегидной группы** в кольцо фенолов.
- Из самого **фенола** образуется **салициловый альдегид**:

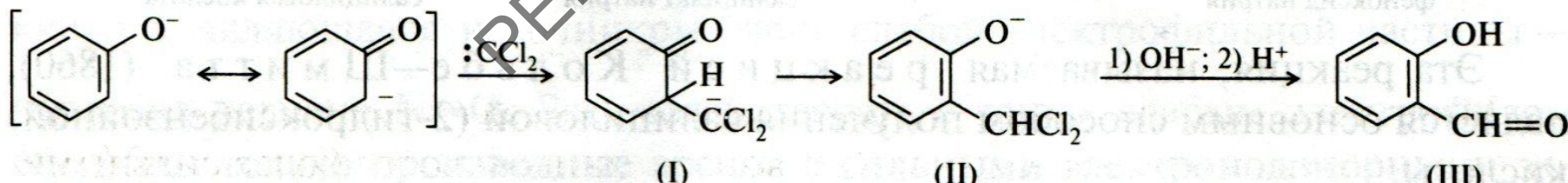


Лекция 24

Фенолы

Формилирование (реакция Раймера-Тимона) - механизм

- **Электрофильным агентом** в этой реакции является **синглетный дихлорокарбен** :CCl_2 (высокореактивная частица **2-хваленьного углерода**, имеющая только **6 электронов** на внешней орбитали), образующийся при действии *щелочи* на *хлороформ*.
- В результате электрофильной атаки **феноксид-иона** дихлоркарбеном возникает **σ -комплекс (I)**, стабилизация которого происходит путем межмолекулярного переноса *протона* с участием растворителя.
- Образовавшийся **дихлорид (II)** в результате гидролиза с последующим подкислением превращается в **альдегид (III)**:

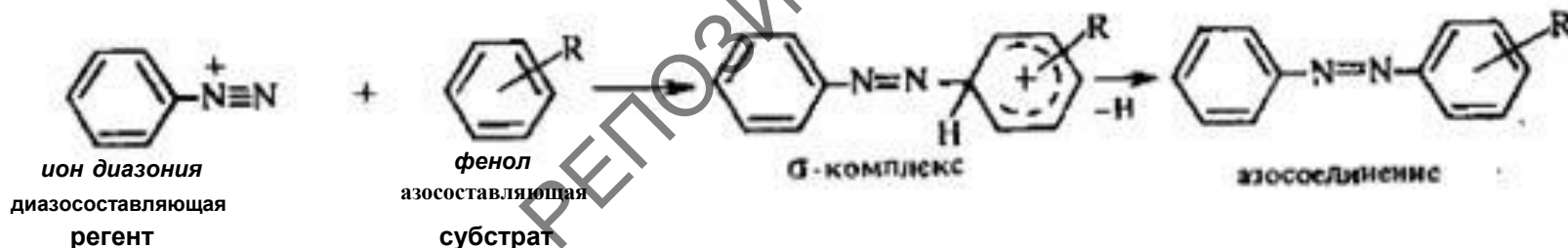


Лекция 24

Фенолы

Реакция азосочетания

- Взаимодействие **дiazосоединений** с **ароматическими аминами** и **фенолами**, сопровождающееся образованием **веществ**, содержащих **азогруппу —N=N—**, связанную с двумя ароматическими радикалами, называют **азосочетанием**.
- **Diazосоединения** получили название **дiazосоставляющих** реакции азосочетания, а **амины** или **фенолы** - **азосоставляющей**.
- Установлено, что реакция **азосочетания** протекает по механизму **электрофильного замещения**, в котором атакующим **регентом** выступает **ион диазония (Ar—N=N⁺)**, а **субстратом** - **ароматические системы**, содержащие в *п*- или *о*-положении заместители **NH₂, NAlk, NAr, N(Alk)₂, NHSO₃H, NHNO₂, OH** и в некоторых случаях **OAlk**:

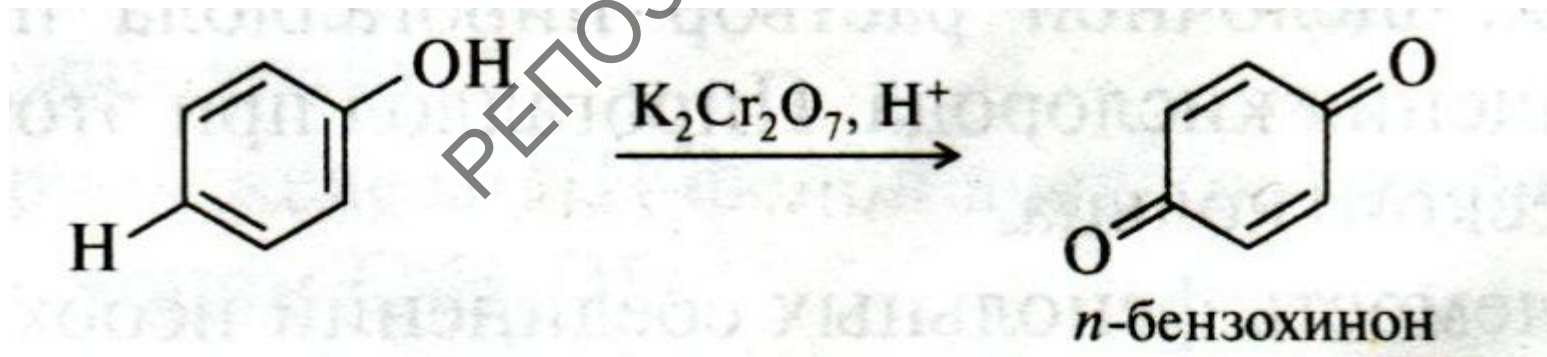


Лекция 24

Фенолы

Окисление

- **Фенолы**, имеющие по сравнению с аренами повышенную электронную плотность окисляются **легко**.
- **Фенол** уже при стоянии на воздухе приобретает **розовую** или **красную** окраску, обусловленную **продуктами окисления**.
- Окисление **фенола** сильными **окислителями** (**триоксид хрома, хромовая смесь**) приводит к образованию, наряду с другими продуктами, **п-бензохинона**:



Лекция 24

Фенолы

Окисление: механизм реакции

- Реакция окисления *фенола* протекает сложно, многоступенчато, и конечный результат определяется имеющимися в кольце *заместителями* и *силой окислителя*.
- Начальная стадия заключается в образовании *феноксильного радикала*, стабилизированного за счет *резонансной изомерии*.
- *Феноксильный радикал* затем подвергается дальнейшим превращениям и окисляется в *бензохинон*.

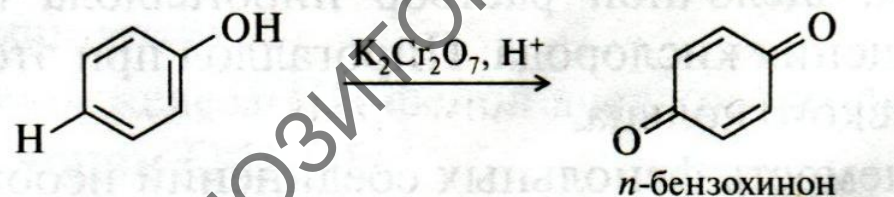
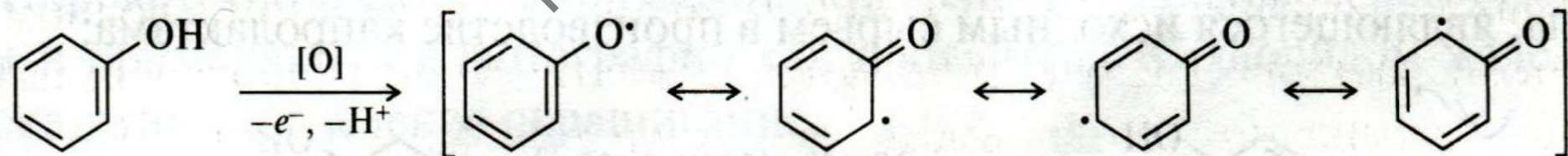


Схема реакции окисления фенола до бензохинона



Лекция 24

Фенолы

Окисление: антиоксиданты (механизм действия)

- **2,4,6-Триалкилфенолы**, особенно с **третичными алкильными группами**, являются **антиоксидантами**.
- Они предотвращают **окислительные процессы** путем **связывания свободных радикалов**, вызывающих рост цепи в цепных реакциях.
- Сами **оксиданты** превращаются в **стабильные** и **малоактивные свободные радикалы**, которые существуют **длительное время** за счет распределения **неспаренного электрона** по всей **ароматической системе** и стерических препятствий **рекомбинации**:

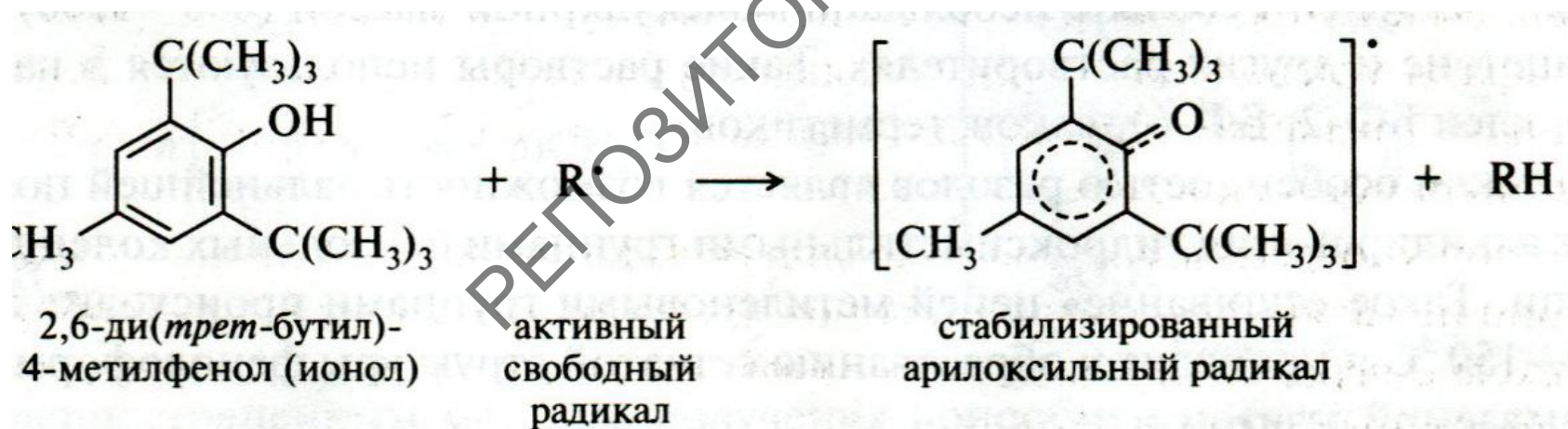


Схема реакции связывания свободных радикалов триалкилфенолами (антиоксидантами)

Лекция 24

Фенолы

Реакции восстановления

- Фенол может быть восстановлен каталитически с образованием циклогексанола, являющегося исходным сырьем в производстве капролактама:

