

Тема 11: Фенолы

- 1 Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства
- 2 Химические свойства фенола
- 3 Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

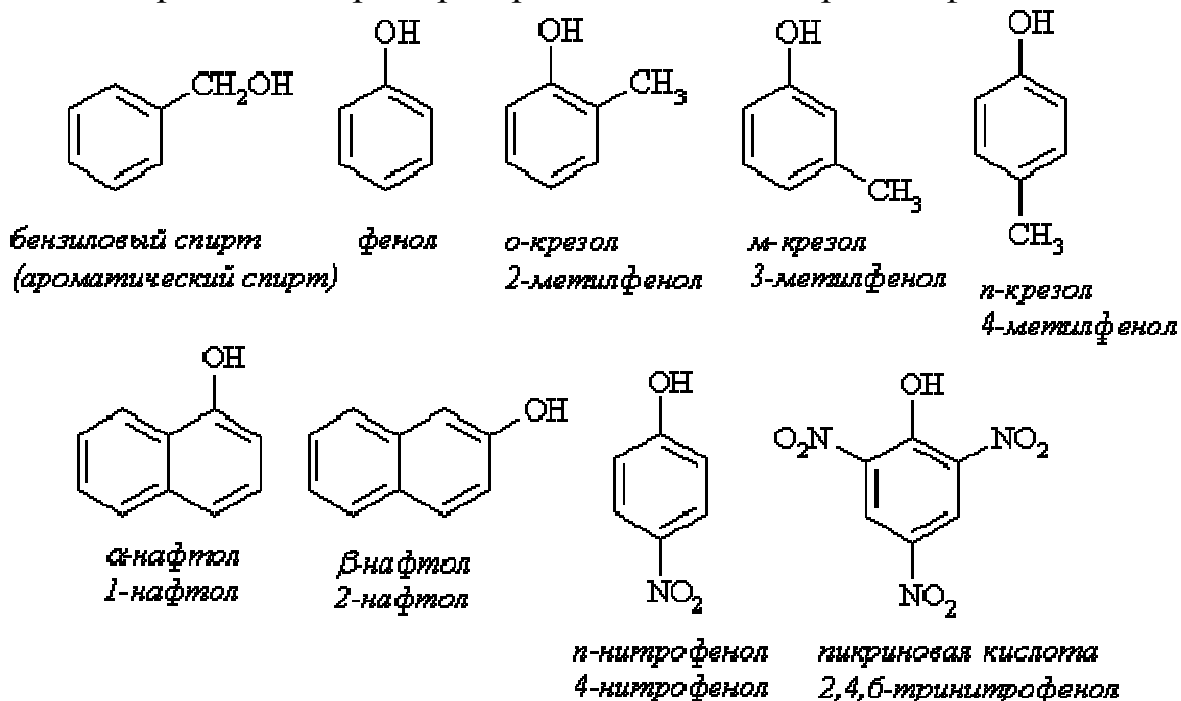
1 Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Фенолы относятся к оксипроизводным ароматического ряда, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом.

Общая формула фенолов $\text{Ar}-\text{OH}$, где Ar – ароматический радикал.

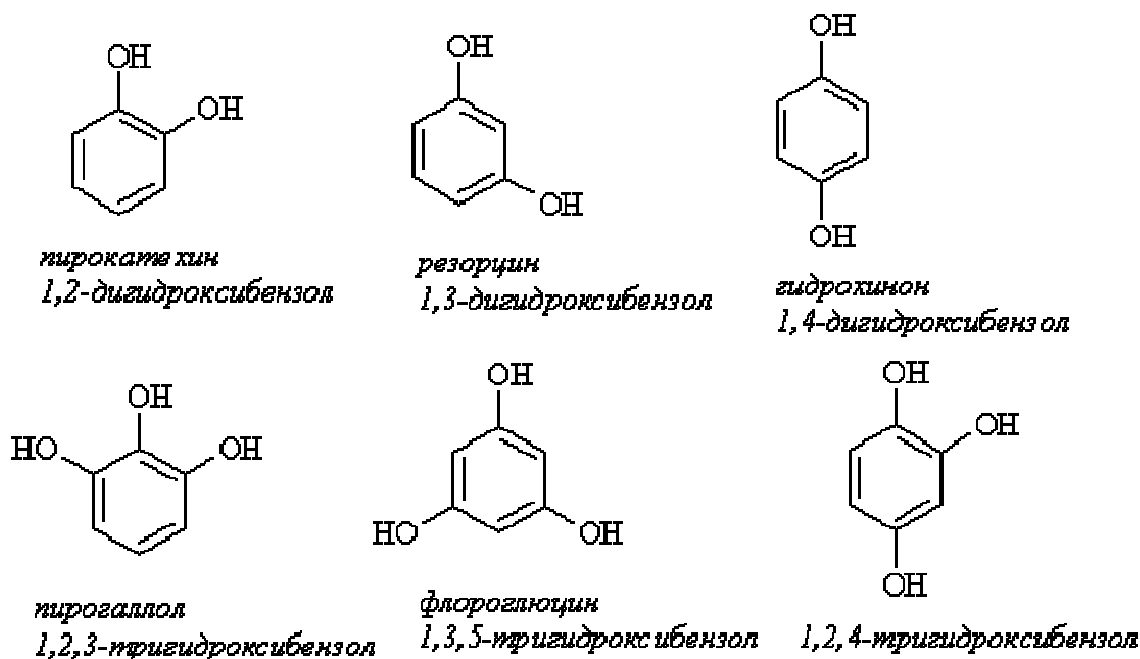
Фенолы занимают особое положение среди оксипроизводных углеводородов. Благодаря сильно выраженному взаимному влиянию гидроксильной группы и фенильного ядра свойства фенолов настолько отличаются от свойств спиртов, что их выделяют в отдельный класс оксипроизводных.

В ароматическом ряду встречаются также соединения с гидроксильной группой в боковой цепи – так называемые ароматические спирты (например, бензиловый спирт). Свойства гидроксильной группы в ароматических спиртах не отличаются от свойств спиртов алифатического ряда. Ниже приведены примеры ароматических спиртов и фенолов.

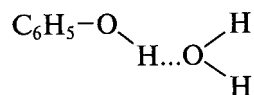


По количеству ароматических ядер в молекуле различают собственно фенолы, а также нафтолы, антролы, фенантролы и др. По числу

гидроксильных групп различают одно-, двух-, трех-, многоатомные фенолы.

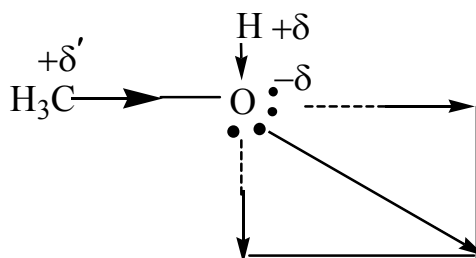


Физические свойства фенолов. Простейшие фенолы – сравнительно легкоплавкие твердые вещества, реже – жидкости. Фенолы мало растворимы в воде. Собственно фенол образует бесцветные прозрачные кристаллы. Растворимость фенола в воде несколько выше, чем у его гомологов, что обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды:

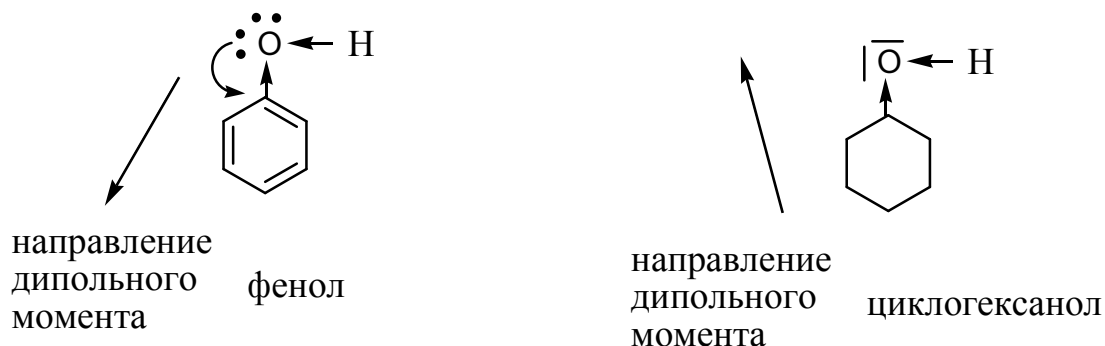


Фенол ядовит, вызывает ожоги при попадании на кожу. Его действие связано со способностью денатурировать белки, вследствие чего водные растворы фенола (карболовая кислота) долгое время использовали в качестве антисептического средства для дезинфекции и обеззараживания при хирургических операциях. В настоящее время фенол вытеснен другими антисептиками.

Фенолы полярные соединения. Дипольный момент спиртов составляет 1,6-1,8 D.

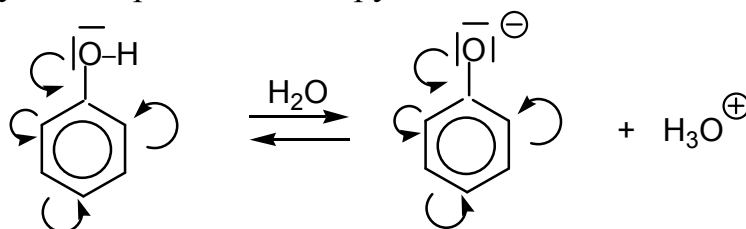


Фенолы имеют дипольный момент 1,5- 1,6 D, и он (в отличие от алканолов) направлен в сторону бензольного кольца.

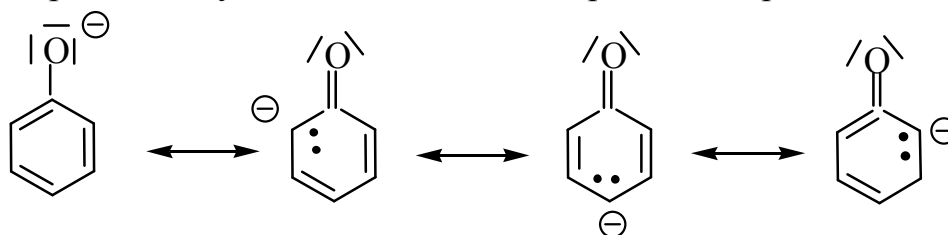


Фенолы проявляют значительно большую кислотность, чем спирты или вода, однако, как кислоты, они слабее, чем угольная и карбоновые кислоты.

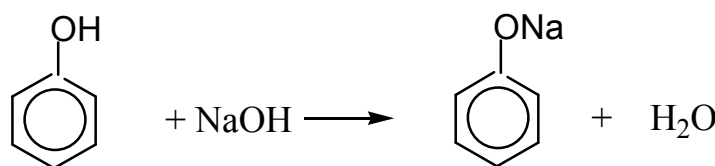
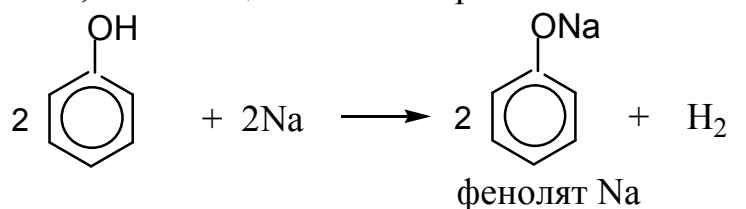
Увеличение кислых свойств фенолов связано с положительным мезомерным эффектом (+M), в результате которого в ароматическое кольцо смещается электронная плотность от кислорода, что в свою очередь, еще больше способствует поляризации ОН-группы.



Образование фенолят аниона выгоднее, чем алкоголят-аниона, так как происходит образование устойчивого стабилизированного резонансом аниона.



Фенол ($pK_a=10$) на 8 порядков обладает более кислыми свойствами, чем циклогексанол ($pK_a=18$). Фенол в отличие от спиртов реагирует не только со щелочными металлами, но и со щелочами с образованием солей - фенолятов.



Введение в ароматическое ядро фенола электронодонорных заместителей уменьшает кислотность, а введение электроноакцепторных увеличивает.

2. Химические свойства фенолов

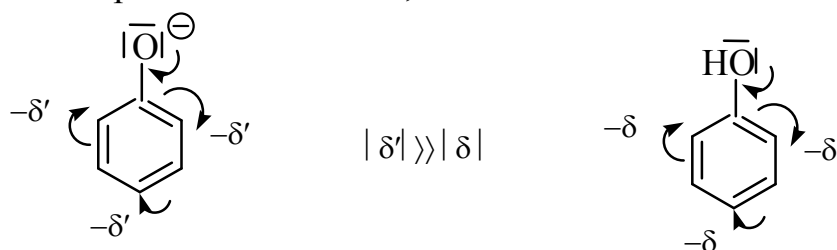
Химические свойства фенолов во многом отличны от спиртов, что обусловлено сопряжением гидроксильной группы, проявляющей +М-эффект, с ароматическим кольцом.

Как указывалось ранее, именно этим объясняются более кислые свойства фенолов по сравнению со спиртами и способность образовывать соли – феноляты с гидроксидами металлов и спиртовыми растворами алкоголятов.

В то же время нуклеофильные свойства фенольного гидроксила понижены по сравнению со спиртовым. За счет +М-эффекта существенно изменяются характеристики связи $C_{sp^2}-O$, а именно, появляется некоторая двойсвязанность, что приводит к увеличению ее прочности и уменьшению длины по сравнению со связью $C_{sp^3}-O$ в спиртах. Поэтому реакции, связанные с разрывом связи $C_{sp^2}-O$, встречаются у фенолов очень редко.

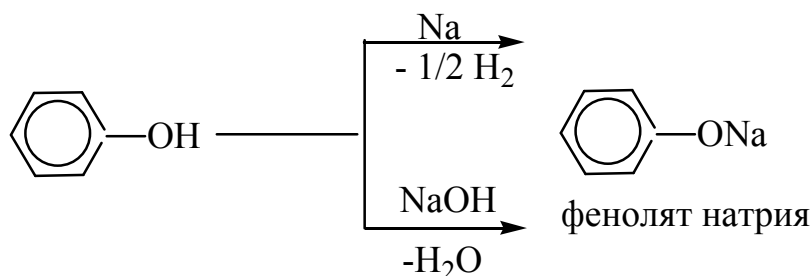
Благодаря электронодонорному влиянию фенольного гидроксила, значительно увеличивается электронная плотность ароматического кольца по сравнению с бензолом, особенно в орто- и пара-положениях. Это существенно облегчает протекание реакций электрофильного замещения и окисления.

При сравнении фенола и фенолят-иона легко выявить не только более высокую нуклеофильность (основность) последнего по кислороду, несущему отрицательный заряд, но и по ароматическому кольцу за счет более сильного смещения в него электронной плотности, как это показано ниже:



Поэтому часто при введении фенолов в реакции нуклеофильного замещения их первоначально переводят в фенолят-ионы.

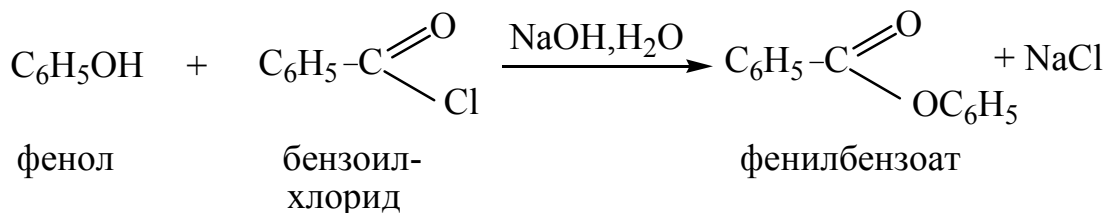
1. Кислотные свойства. Взаимодействие с активными металлами и щелочами



2. Нуклеофильные свойства

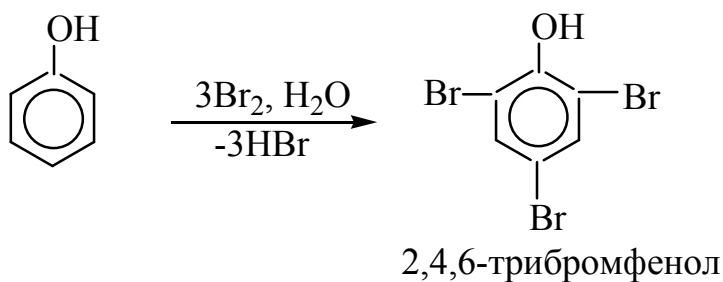
2.1. Образование простых алкиларилловых эфиров





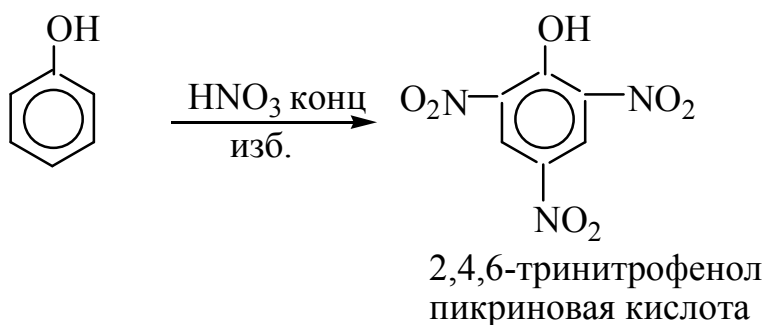
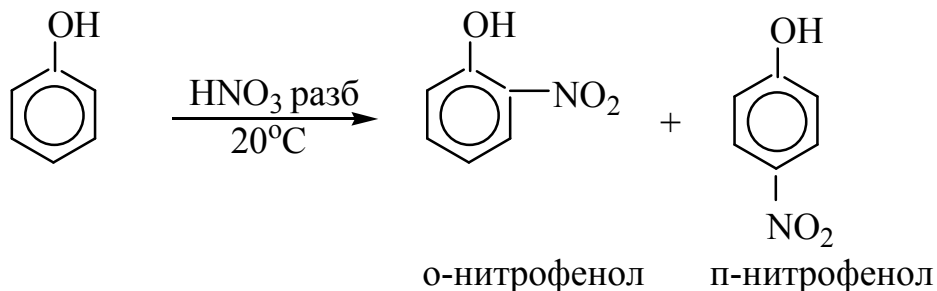
3. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце

3.1. Галогенирование



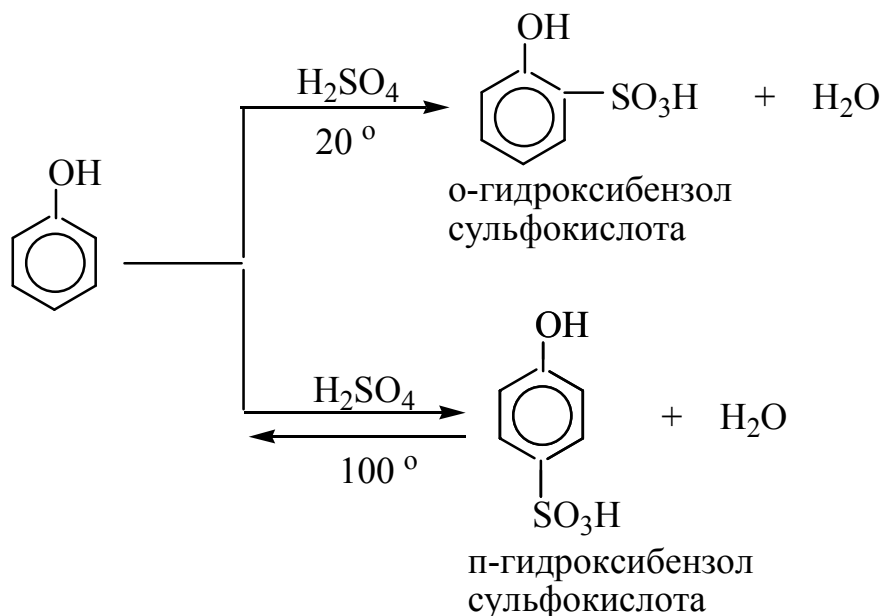
Реакция применяется для обнаружения фенола в воде (помутнение заметно при содержании фенола в воде 1:100000).

3.2. Нитрование



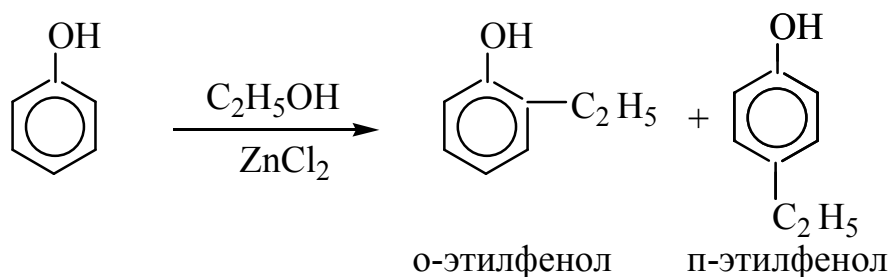
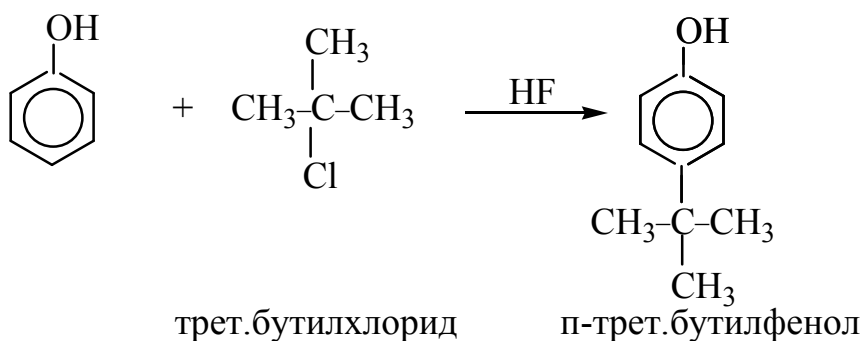
3.3. Сульфирование

Фенол легко сульфируется и в зависимости от температуры преимущественно получают орто- или пара- изомер.



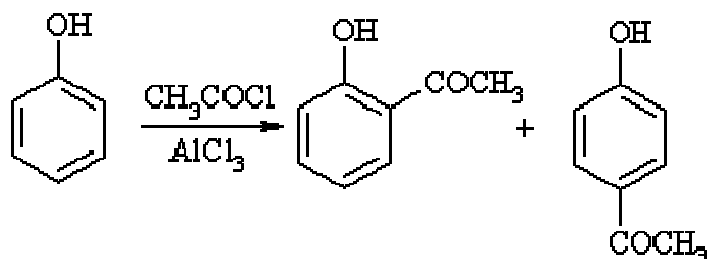
3.4. Алкилирование

Алкилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно осуществить в присутствии кислот Льюиса:



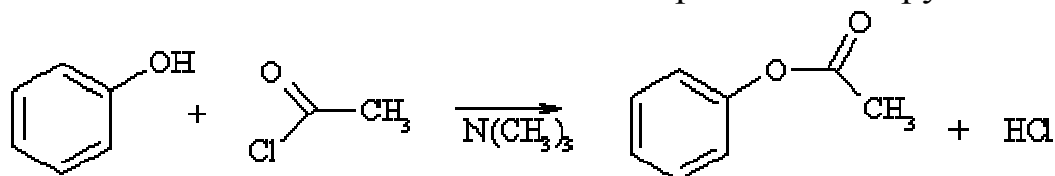
3.5. Ацилирование

Ацилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно также осуществить в присутствии кислот Льюиса. Фенол взаимодействует с ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия, давая смесь *орто*- и *пара*-ацетилфенолов (*орто*- и *пара*-гидроксиацетофенонов).

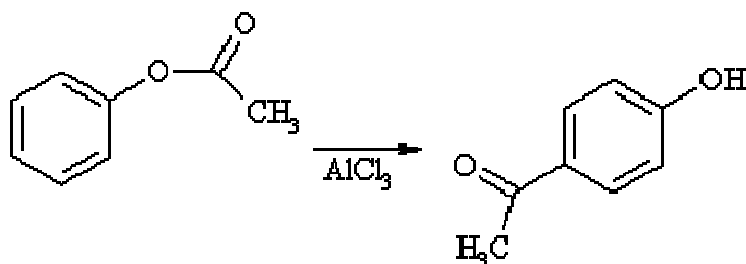


Однако, ацилирование фенолов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот по Фриделю-Крафтсу в присутствии AlCl_3 затруднено из-за комплексообразования AlCl_3 по гидроксигруппе. Образуются нерастворимые феноляты алюминия ArO-AlCl_2 и каталитическая активность катализатора пропадает.

В присутствии оснований фенолы подвергаются ацилированию ангидридами кислот и ацилгалогенидами по гидроксильной группе.

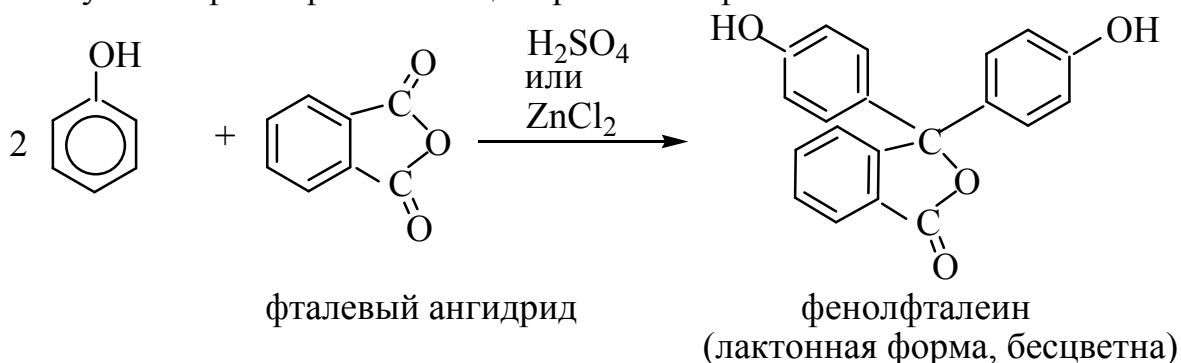


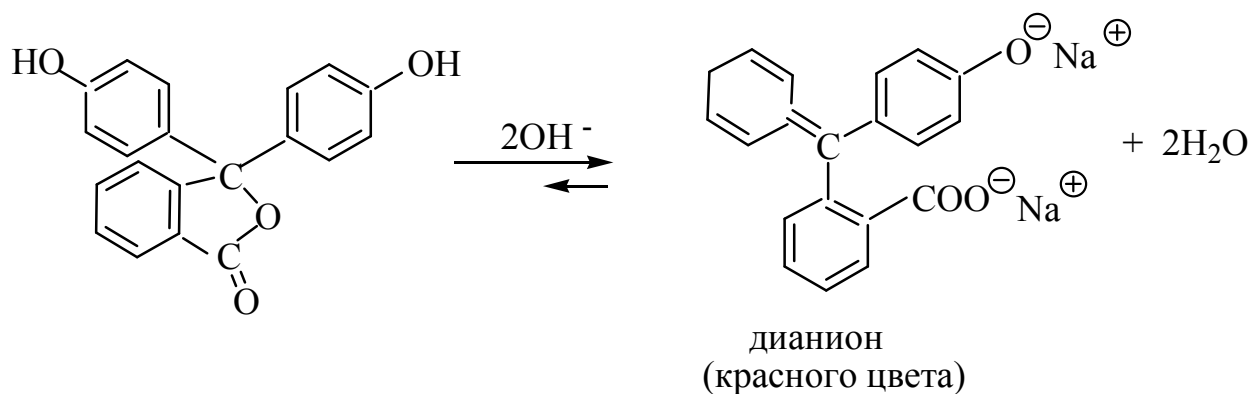
Фениловые эфиры карбоновых кислот под действием кислот Льюиса или сильных минеральных кислот претерпевают перегруппировку **Фриса**, в результате которой ацильная группа мигрирует в *para*-положение молекулы.



Если *para*-положение занято, то ацил направляется на углеродный атом *орто*-положения.

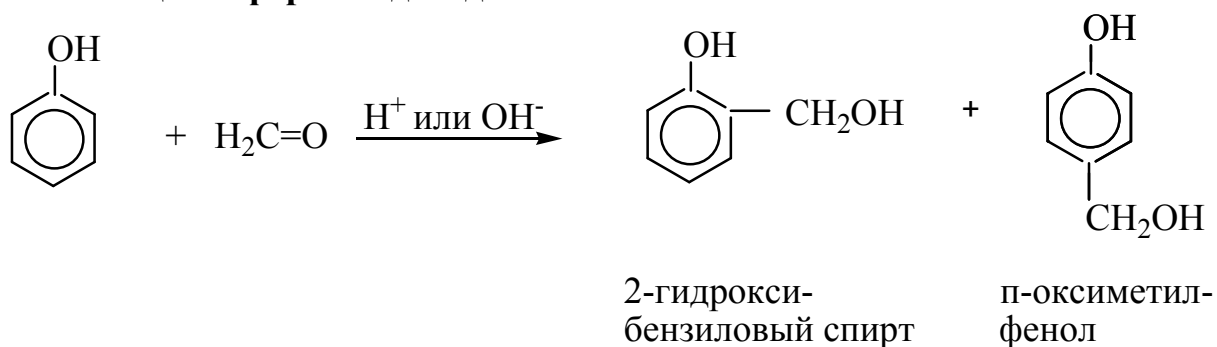
Получение фенолфталеина ацилированием фенола:



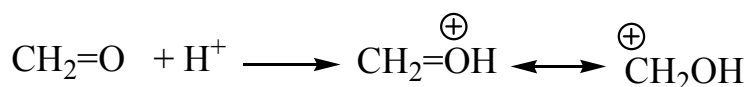


Фенолфталеин используют в качестве индикатора.

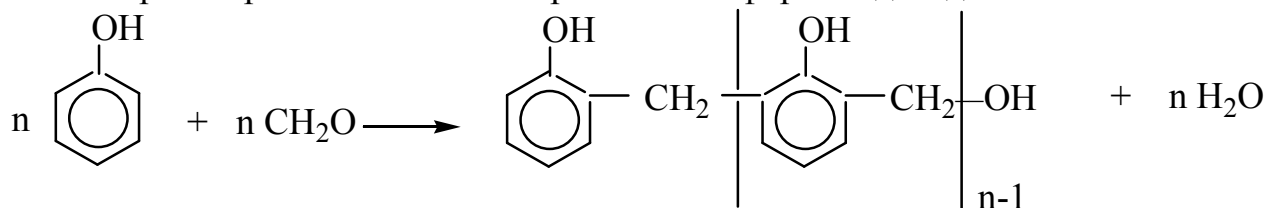
3.6. Реакция с формальдегидом



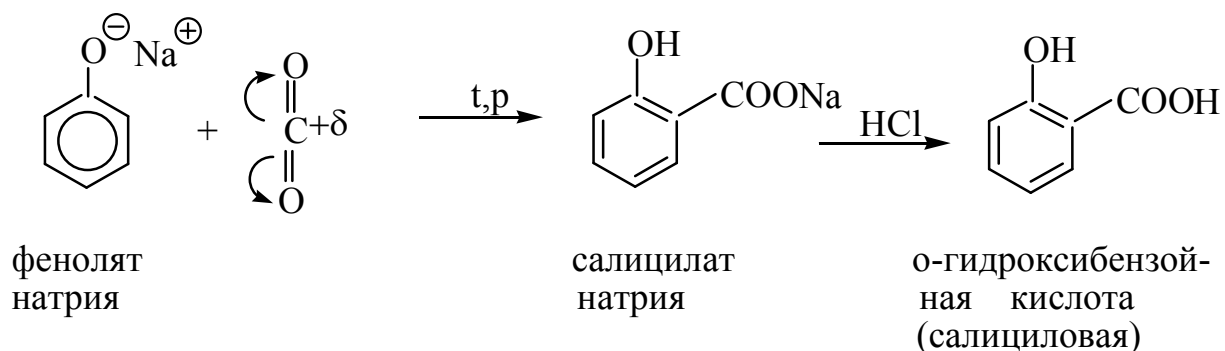
При щелочном катализе повышается нуклеофильность субстрата (фенол превращается в фенолят-ион), при кислотном - становится более активным электрофильный реагент.



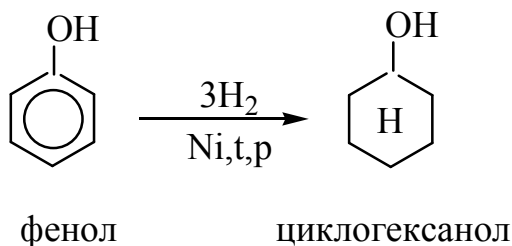
Взаимодействие фенолов с формальдегидом лежит в основе получения фенолформальдегидных смол – линейных растворимых новولاков (1:1) и сетчатых нерастворимых бакелитов при избытке формальдегида.



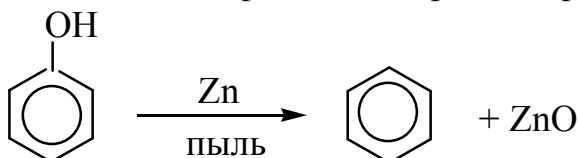
3.7. Карбоксилирование. Реакция Кольбе



5. Восстановление

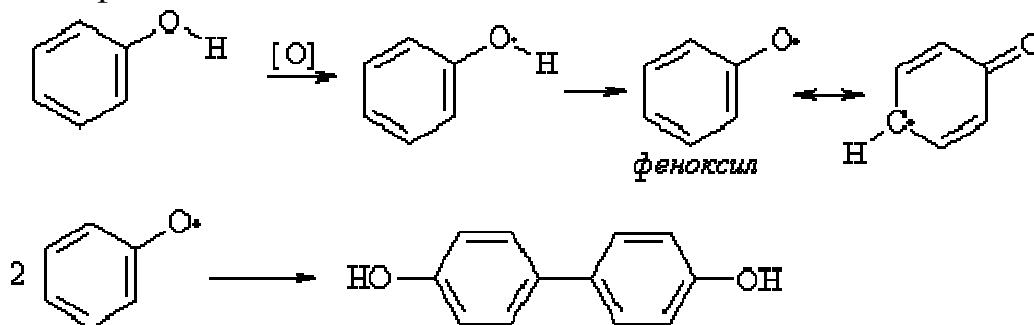


При перегонке над цинковой пылью фенол дегидроксилируется.

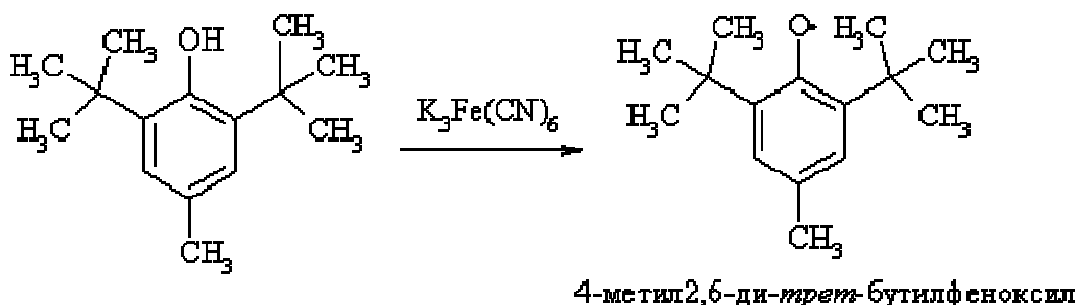


6. Окисление

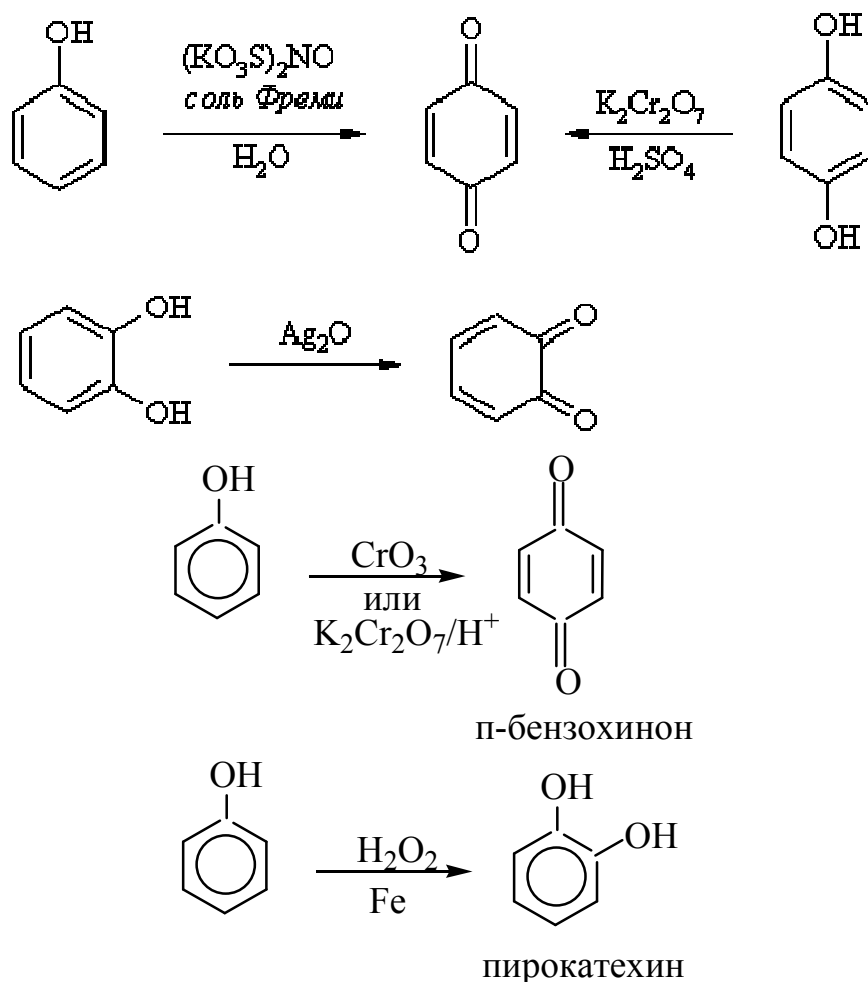
Фенол и многие замещенные фенолы при хранении постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя сложную смесь соединений. На первом этапе окисления фенолы превращаются в реакционноспособные феноксильные радикалы. Если *para*-положения бензольного кольца фенолов свободны, то одним из основных превращений феноксильных радикалов является димеризация по *para*-положению с образованием 4,4'-дигидроксидифенила.



Феноксильные радикалы, имеющие в *орто*- и *пара*-положениях объемные заместители, настолько стабильны, что могут существовать в растворе длительное время и даже быть выделенными в кристаллическом виде.



Фенол окисляется бихроматом калия или солью Фреми (нитрозодисульфатом калия) до *para*-бензохинона. При окислении двухатомных фенолов пирокатехина и гидрохинона, образуются *орто*- и *пара*-бензохиноны, соответственно.



7. Качественная реакция на фенолы

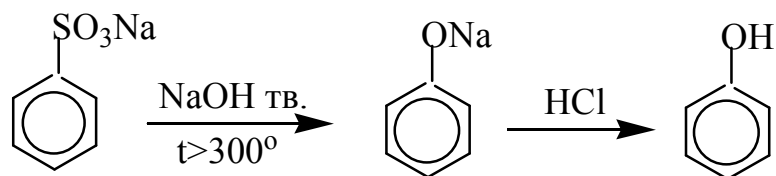
Для большинства фенолов характерна интенсивная цветная реакция с FeCl_3 , обусловленная образованием соединений ROFeCl_2 , дающих окрашенные ионы ROFe^{2+} . Обычно возникает **фиолетовая или синяя окраска**, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

3 Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

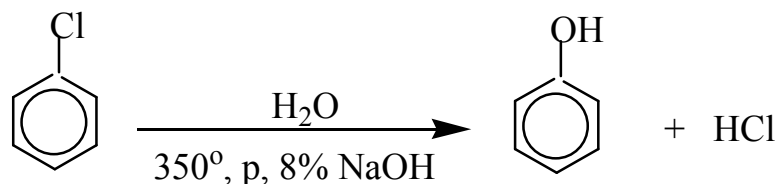
Природным источником фенола и его гомологов служит каменный уголь, при сухой перегонке которого образуется каменноугольная смола. Разгонкой последней получают фракцию «карболового масла» (Ткип. 160-230 °С), содержащую фенол и крезолы.

Большую часть фенолов, используемых в промышленности и других отраслях хозяйства (более 90 %), синтезируют способами, разработанными в лаборатории.

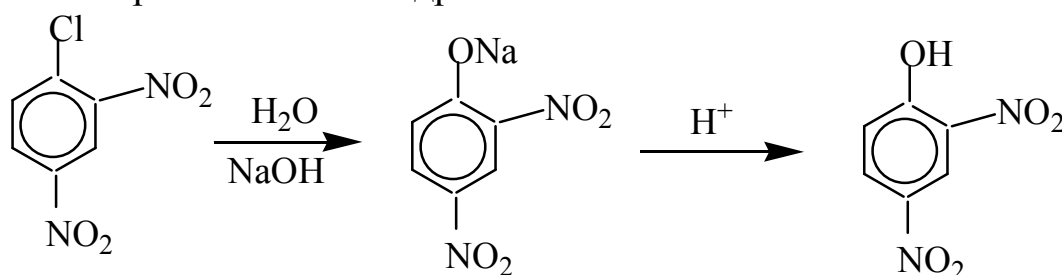
1. Реакция щелочного плавления. Эту реакцию проводят сплавлением щелочных солей ароматических кислот с твердыми щелочами.



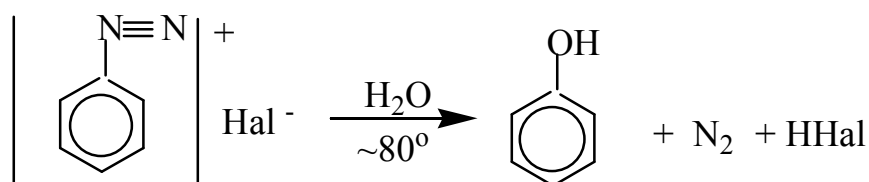
2. Гидролиз ароматических галогенопроизводных протекает в жестких условиях (при повышенной температуре и давлении). Эта реакция идет по механизму нуклеофильного ароматического замещения - $S_{\text{Nаром}}$.



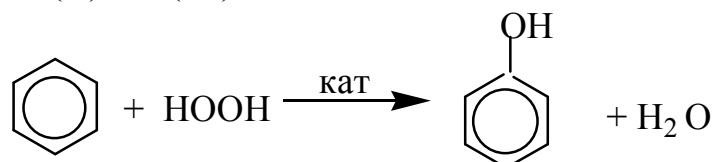
В более мягких условиях по механизму $S_{\text{N}2}$ проходит гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре.



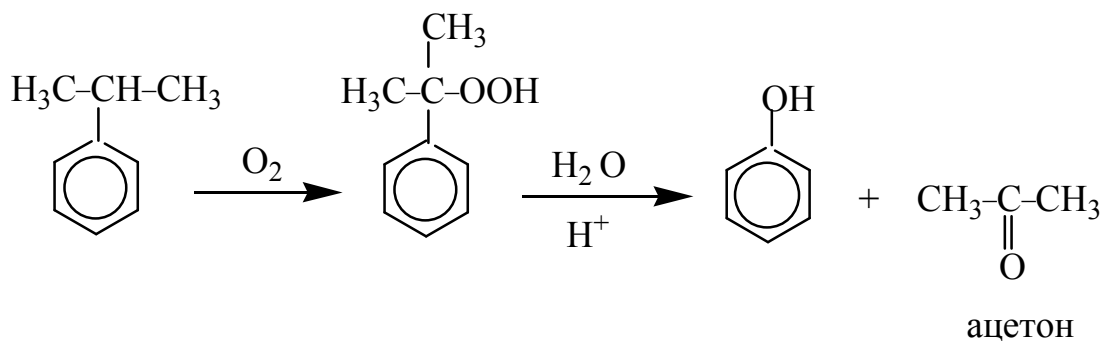
3. Гидролиз водных растворов ароматических диазосоединений



4. Прямое гидроксирование. Катализаторами служат соли металлов Fe (II), Cu (II), Ti (III).



5. Окисление изопропилбензола (кумола) – метод Сергеева-Удриса, используемый в промышленности.



Практическое применение. Фенолы имеют важное значение для органического синтеза в качестве либо исходных веществ, либо полупродуктов в производстве разнообразных органических соединений, использующихся в самых различных областях техники и хозяйства. Так, фенол применяется для синтеза алкилфенолов, ϵ -капролактама, адипиновой кислоты, анилина, бисфенола А, пестицидов, пластификаторов. Его также используют в синтезе многих лекарственных средств (аспирина, салол и др.), красителей, индикаторов (фенолфталеина). Выше уже упоминались фенол-формальдегидные смолы, на основе которых готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты, стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества.

Одно из направлений применения фенола – получение взрывчатых материалов. Пикриновая кислота в виде аммониевой соли не уступает по взрывной силе тротилу.

Экологические аспекты. Одноатомные фенолы – сильнейшие нейротоксичные вещества, поражающие печень и почки. Высшие члены этого ряда обладают очень слабой токсичностью. Многоатомные фенолы при длительном воздействии на организм человека нарушают окислительное фосфорилирование и некоторые другие ферментативные системы.

Фенол поступает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству смол и пластиков, переработке и сухой перегонке древесины, газификации угля, сланца и торфа, и также при выбросах в атмосферу коксохимических и металлургических заводов.

В почве и поверхностных водах фенол под воздействием микроорганизмов подвергается биотрансформации. Его разрушение может осуществляться под действием солнечного света и в поверхностных водах происходит за 7 - 20 дней.

Фенол токсичен как для гидробионтов (рыбы, моллюски и т. д.), так и для наземных животных, в том числе и человека. У человека фенол поражает центральную нервную систему (ЦНС), желудочно-кишечный

тракт, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Смертельные отравления возникают при приеме внутрь 1 – 3 г фенола.

При хронических воздействиях фенол вызывает головную боль, нарушение сна, одышку, сердцебиение; наблюдаются поражения периферической и центральной нервной системы, печени, нарушения белкового обмена.

В организм человека фенол может проникать как через желудочно-кишечный тракт, так и через легкие, и кожу. Быстро невсасываясь, он концентрируется главным образом в печени и почках. Часть фенола подвергается биотрансформации с образованием гидрохинона, пирокатехина и CO_2 , а другая часть в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами выводится почками.

$\text{ПДК}_{\text{мр}} = 0,01 \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{сс}} = 0,003 \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{воды}} = 0,001 \text{ мг/л}$.

Крезолы поступают в окружающую среду с выбросами производств, использующих и получающих эти соединения, а также выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания.

Как и фенол, крезолы обладают сильным токсическим действием, как на гидробионтов наземных животных, так и на растения.

Крезолы хорошо всасываются через кожу, оказывая на нее раздражающее действие, и вызывают некроз. При хронических отравлениях происходит нарушение функции ЦНС, поражение легких и печени. Есть данные, указывающие на канцерогенное и эмбриотоксическое действие этих веществ.

Биотрансформация крезолов идет по пути окисления в 4-гидоксибензойную кислоту и диокситолуолы с дальнейшим образованием эфиров с серной и глюкуроновой кислотами. $\text{ПДК}_{\text{воды}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$.

Нафтолы поступают в окружающую среду с выхлопными газами автотранспорта, с предприятий по производству синтетического каучука, красителей, пестицидов и резинотехнических изделий.

Нафтолы обладают способностью умеренно накапливаться в организме. Есть данные, свидетельствующие о канцерогенных и мутагенных свойствах, а также об эмбриотоксическом действии к веществ.

При отравлении 2-нафтолом наблюдаются тошнота, рвота, горная боль, повышается температура тела, появляются белок и кровь в моче.

При остром отравлении 1-нафтолом возможен летальный исход. При хроническом воздействии наблюдается желтушность кожи, увеличиваются печень и селезенка, появляется белок в моче.

В организме 1-нафтол окисляется до 1,4-нафтохинона и некоторых других (неидентифицированных) соединений. Из организма он выводится с мочой как в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами, так и в неизменном виде. Для 1-нафтола $\text{ПДК}_{\text{воды}} = 0,1 \text{ мг/л}$; для 2-нафтола $\text{ПДК}_{\text{мр}} = 0,006 \text{ мг/м}^3$, $\text{ПДК}_{\text{сс}} = 0,003 \text{ мг/м}^3$, $\text{ПДК}_{\text{воды}} = 0,4 \text{ мг/л}$.

Пирокатехин угнетает фотосинтез и развитие растений, вызывая при значительных концентрациях их гибель. Пирокатехин для гидробионтов токсичен, а для теплокровных животных является аллергеном. Есть также данные о мутагенном и канцерогенном его действии. При попадании на кожу он оказывает раздражающее действие, при повторном воздействии вызывает дерматит. ПДКводы = 0,1 мг/л.

Резорцин менее токсичен для гидробионтов, чем пирокатехин. Он может проникать через кожу человека, вызывает ее раздражение. Порции используется в медицине как вяжущее средство. Значительным токсическим действием на человека не обладает. ПДКводы = 1 мг/л.

Гидрохинон попадает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству пластмасс, синтетического каучука кино- и фотоматериалов, красителей, а также с выхлопными газами дизельных двигателей.

Гидрохинон оказывает токсическое действие на гидробионты и растения в концентрациях от 0,005 до 28 мг/л. Для человека токсичность этого вещества небольшая. Из организма он выводится главным образом в виде конъюгатов с серной и глюкуроновой кислотами. ПДКводы = 0,2 мг/л.