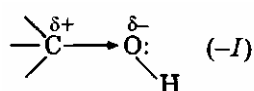


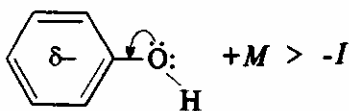
Лекція за темою «Феноли та їх тіоаналогі»

Феноли мають гідроксильну групу при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону.

Феноли істотно відрізняються за своїми фізичними і хімічними властивостями від спиртів. Головною причиною цих відмінностей є різний характер електронних взаємодій гідроксильної групи з вуглеводневим радикалом. У спиртах гідроксильна група зв'язана з атомом Карбону в sp^3 -гібридизації. За рахунок $-I$ -ефекту гідроксильної групи відбувається зміщення електронної густини по σ -зв'язку та утворення на атомі Оксигену часткового негативного заряду δ^- , а на атомі Карбону — часткового позитивного заряду δ^+ :



У фенолах атом Оксигену гідроксильної групи зв'язаний з Карбоном ароматичної системи і тому поряд з негативним індуктивним ефектом ($-I$) має місце і позитивний мезомерний ефект ($+M$). В результаті мезомерного ефекту відбувається зміщення неподіленої пари електронів атома Оксигену до бензенового кільця та на атомі Оксигену виникає частковий позитивний заряд. Такий самий за значенням негативний заряд переходить на ароматичне ядро:



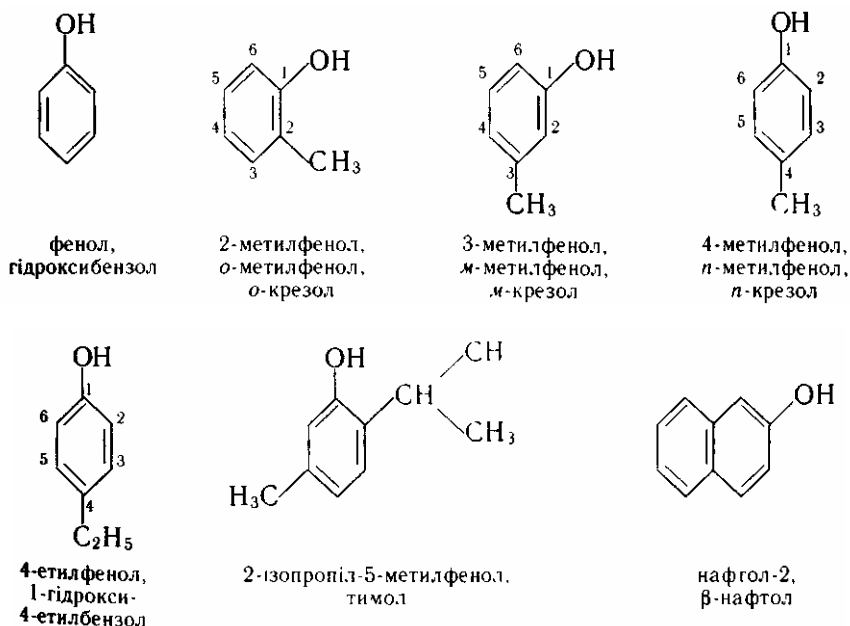
Через те що для гідроксильної групи мезомерний ефект за силою перевершує індуктивний ($+M > -I$), то сумарний частковий заряд на атомі Оксигену фенольного гідроксилу позитивний, тоді як Оксиген спиртового гідроксилу має частковий негативний заряд.

Другий ряд відмінностей пов'язаний з різною реакційною здатністю вуглеводневих радикалів. Ці відмінності підпорядковуються закономірностям, які характерні і для інших функціональних похідних вуглеводнів аліфатичного та ароматичного рядів.

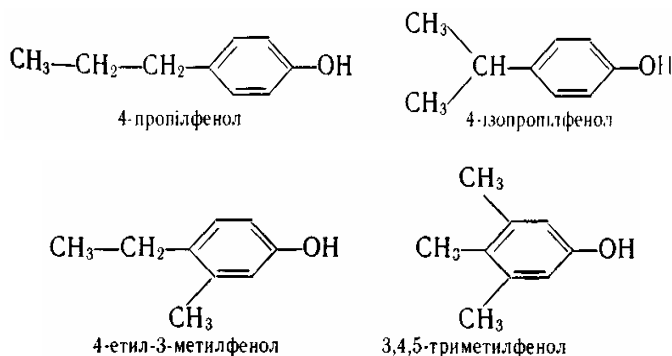
Номенклатура та ізомерія

За замісничовою номенклатурою ІЮПАК назви фенолів утворюють від назв відповідних аренів з додаванням префікса **гідрокси-**. Для багатьох фенолів використовують тривіальні назви.

Як основу назв гомологів фенолу найчастіше використовують слово **-фенол**:



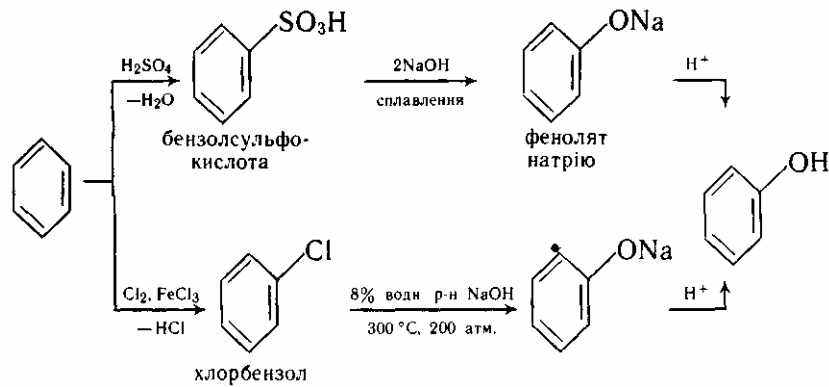
Структурна ізомерія фенолів зумовлена ізомерією положення замісників, як це має місце у випадку трьох ізомерних крезолів. Проте можливий також інший варіант, коли ізомерія викликана структурними змінами замісників. Наприклад:



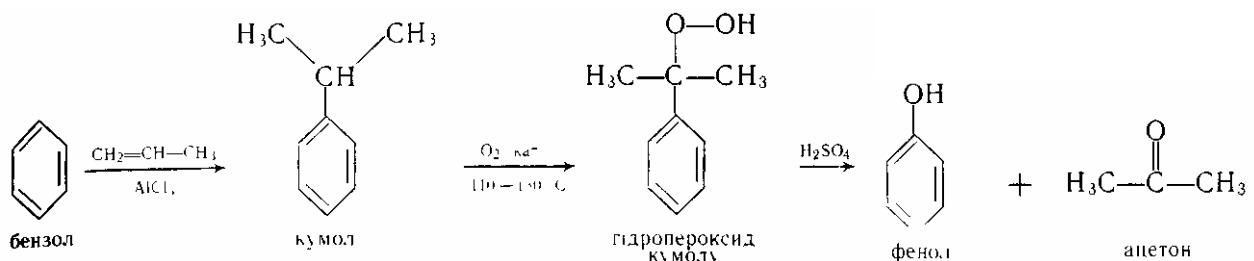
Способи добування

Природні джерела. Природним джерелом фенолів є кам'яновугільна смола, звідки фенол було здобуто вперше Ф. Рунге в 1834 р. і названо карболовою кислотою. З кам'яновугільної смоли також виділяють крезоли. Крім того, фенол і крезоли утворюються при крекінгу нафти. Проте фенол найчастіше добувають синтетичними методами.

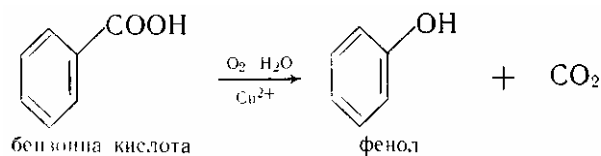
Синтез фенолів з аренів. Промисловий синтез фенолу здійснюють з бензену. Реакцію проводять у дві стадії. Спочатку бензен сульфують або хлорують, а потім за жорстких умов під дією луку проводять заміну сульфогрупи або атома Хлору на групу —ОН:



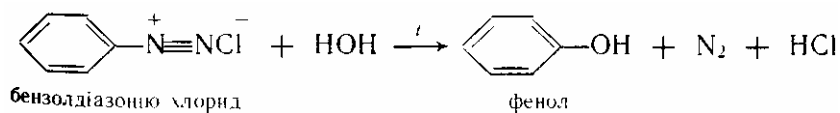
Добування з кумену (ізопропілбензену). Ще один промисловий спосіб добування фенолу оснований на окисненні кумену. Як вихідні продукти використовують бензен і пропен:



Окислювальне декарбоксілування ароматичних карбонових кислот. При нагріванні аренкарбонових кислот до температури 200—300 °С у присутності солей Купруму (II) відбувається утворення фенолів:



Добування з солей арилдіазонію. Феноли можна добувати при нагріванні водних розчинів солей арилдіазонію:



Фізичні властивості

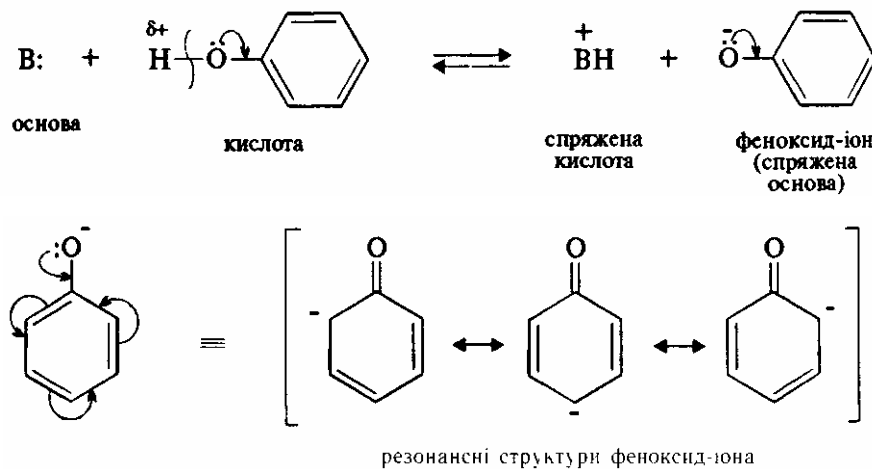
Найпростіші феноли являють собою в'язкі рідини або низько-плавкі тверді речовини з дуже специфічним стійким запахом («карболовий запах»). Фенол розчинний у воді (9 частин на 100 частин води), інші феноли у воді малорозчинні. Більшість фенолів — безбарвні речовини, проте при зберіганні під дією кисню повітря вони можуть окислюватися і набувати темного забарвлення за рахунок домішки продуктів окиснення.

Хімічні властивості

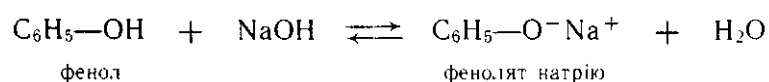
Усі можливі реакції фенолів можна підрозділити на реакції за участю зв'язків О—Н і С—О, арильного радикала, а також реакції відновлення та окиснення. Проте внаслідок p, π -спряження неподіленої пари електронів атома Оксигену з π -електронною системою ароматичного ядра міцність зв'язку С—О у фенолів значно більша, ніж у спиртів. Тому реакції фенолів з розривом зв'язку С—О проходять рідко.

А. Реакції за участю зв'язку О—Н

1) *Кислотні властивості.* Феноли — сильніші ОН-кислоти, ніж спирти. Це викликано тим, що неподілена пара електронів атома Оксигену в молекулі фенолу зміщена до ядра (+ M -ефект ОН-групи), що приводить до утворення часткового позитивного заряду σ^+ на атомі Оксигену та збільшення поляризації зв'язку О—Н у порівнянні зі спиртами. Крім того, фенолят-іон (феноксид-іон), який утворився, має підвищену стабільність за рахунок делокалізації негативного заряду по ароматичному радикалу:



Доказом сильніших кислотних властивостей фенолів у порівнянні зі спиртами може бути їх реакція з водними розчинами лугів з утворенням солей — фенолятів:



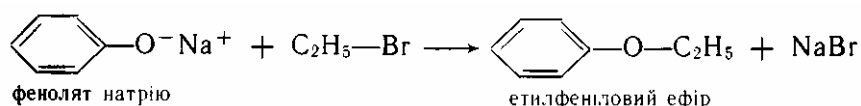
На відміну від фенолів, спирти, як слабші кислоти, здатні утворювати алкоголяти тільки при взаємодії з лужними металами.

У водному розчині феноляти лужних металічних елементів частково гідролізовані (як солі слабких кислот і сильних основ), і тому їх розчини мають лужну реакцію. Під дією розчинів мінеральних кислот, карбонових кислот або карбонатної кислоти з солей добувають вільні феноли.

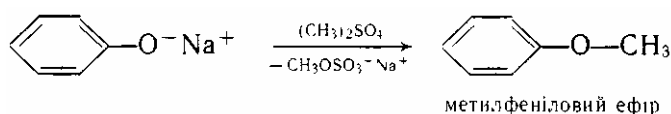
На кислотність фенолу значний вплив справляють замісники в ароматичному ядрі. Так, введення в *п*-положення бензенового ядра молекули фенолу електроноакцепторних замісників ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Hal}$ та ін.) посилює кислотні властивості фенолу. Наприклад, *п*-нітрофенол — сильніша кислота, ніж фенол. Введення ж у *п*-положення електронодонорних замісників ($-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ та ін.) приводить до пониження кислотності, оскільки при цьому зменшується зміщення електронів зв'язку $\text{O}-\text{H}$ до атома Оксигену, що утруднює відрив протона:



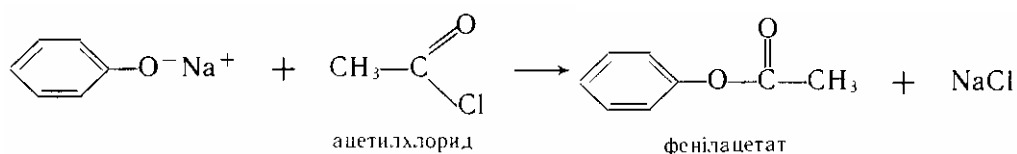
2) *Утворення етерів і естерів.* При взаємодії фенолятів з галогеналканами утворюються етери. Через те що при цьому алкілується атом Оксигену, такі реакції називають *О-алкілуванням*:



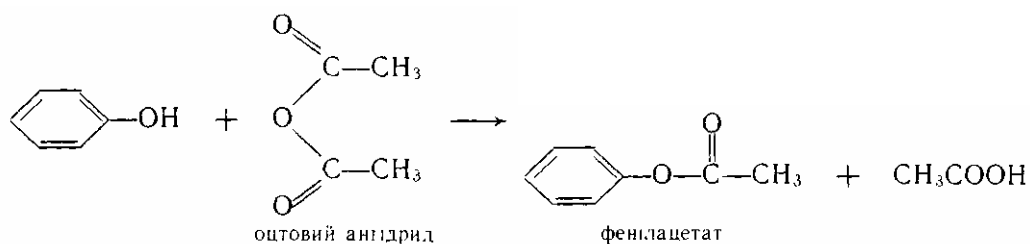
Метилкові ефіри звичайно добувають взаємодією фенолятів з диметилсульфатом:



Аналогічно проходить реакція утворення естерів взаємодією фенолят-іона з ацилюючими реагентами — галогенангідритами і ангідридами карбонових кислот:



В реакцію ацилування можуть вступати і феноли:

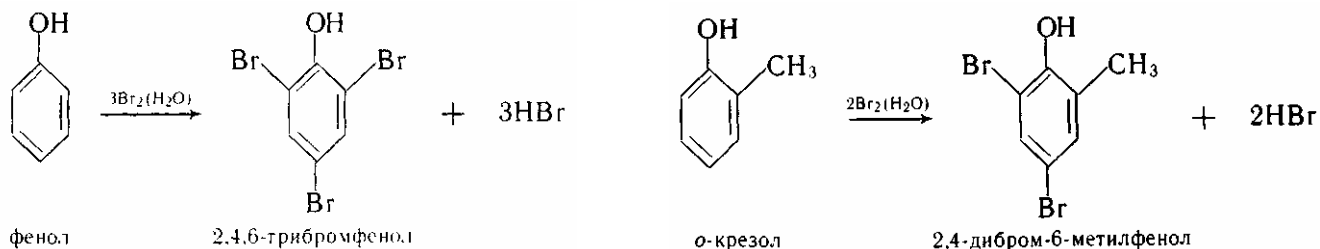


Б. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному кільці

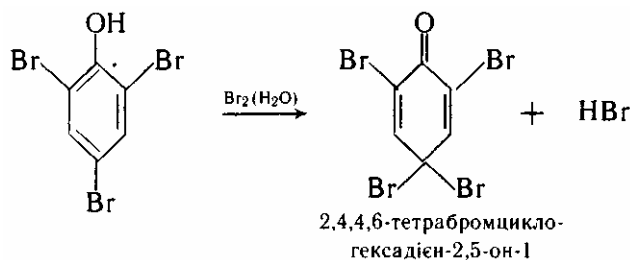
Виявляючи електронодонорні властивості, гідроксильна група дуже сильно активує бензенове кільце у відношенні до реакцій електрофільного заміщення S_E і

спрямовує замісники в *o*- та *n*-положення. Фенолят-іони в реакції S_E ще активніші, ніж відповідні феноли.

1) *Галогенування*. Звичайно для введення атома галогену в бензенове кільце потрібні каталізатори — кислоти Льюїса. Висока реакційна здатність фенолів приводить до того, що реакція галогенування для них йде дуже легко у відсутності каталізатора. Вони знебарвлюють бромну воду, причому відбувається заміщення всіх атомів водню в *o*- та *n*-положеннях:

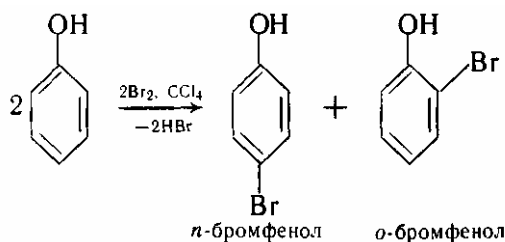


Надлишком бромної води бромфеноли можуть бромуватися і далі:

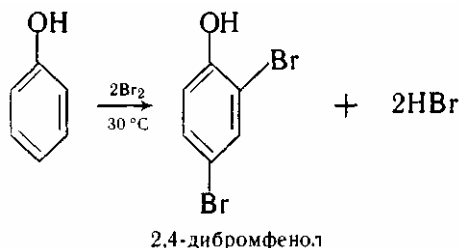


При цьому відбувається порушення ароматичності бензенового кільця.

Для того щоб ввести один або два атоми галогену, необхідні спеціальні умови. Так, якщо бромування проводити у низько-полярному розчиннику (CCl_4 , CHCl_3), утворюються здебільшого монобромфеноли з переважною кількістю *para*-ізомеру:



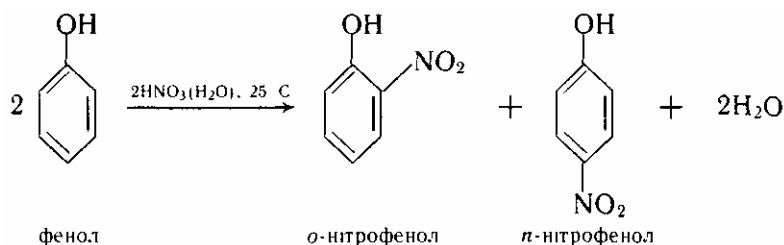
За інших умов можна добитися переважання дибромозаміщеного фенолу:



При хлоруванні утворюється переважно *орто*-ізомер. Йод безпосередньо не

йодує феноли.

2) *Нітрування*. Реакція нітрування фенолу відбувається при кімнатній температурі вже при обробці розбавленою нітратною кислотою, тоді як для нітрування бензену використовують нітруючу суміш. При цьому утворюється суміш *o*- та *p*-нітрофенолів:

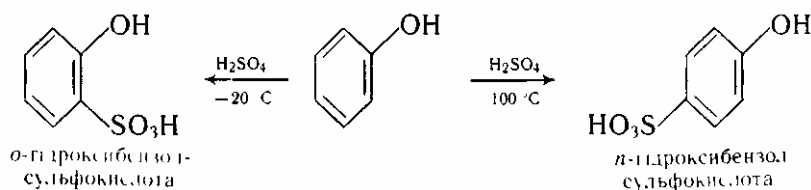


При дії концентрованої HNO_3 фенол перетворюється на 2,4,6-тринітрофенол (пiкринову кислоту)



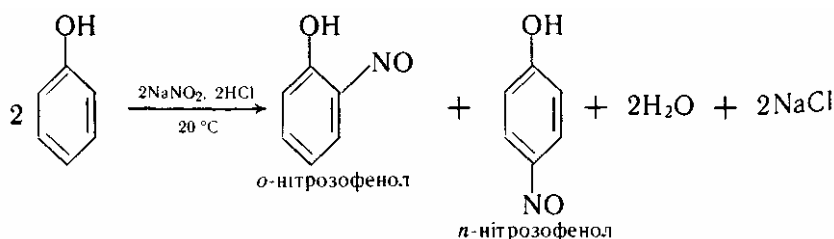
Раніше пікринову кислоту використовували як вибухову речовину.

3) *Сульфування*. Сульфування фенолу проходить дуже легко та в залежності від температури приводить до *o*- або *p*-ізомерів:



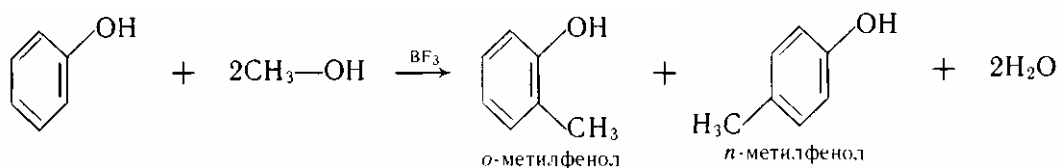
o-Ізомер при нагріванні його до температури 100°C перегрупується в *p*-ізомер.

4) *Нітרוзування*. Фенол порівняно легко нітрузується нітритною кислотою вже при кімнатній температурі з утворенням суміші *o*- та *p*-ізомерів:

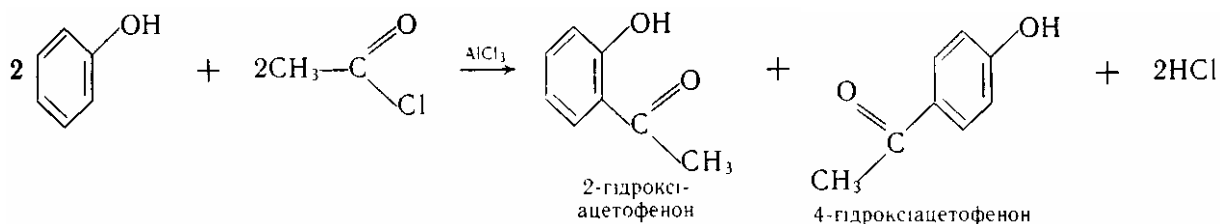


5) *Алкилування і ацилування*. Алкилування фенолів можна проводити за реакцією

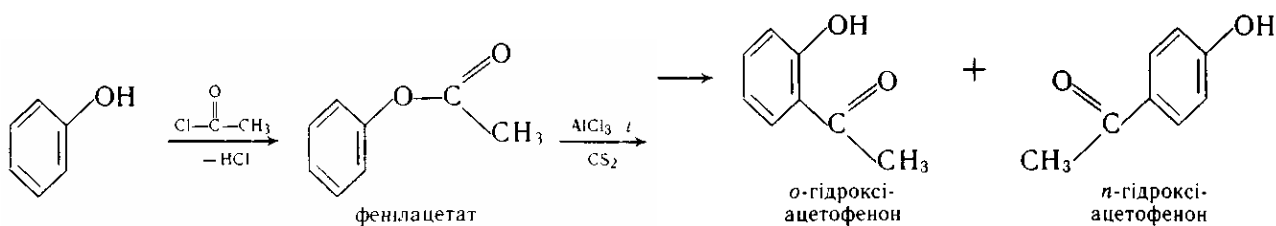
Фріделя — Крафтса, але виходи в цій реакції, як правило, невисокі. Найчастіше для алкілування використовують спирти і алкени у присутності H_2SO_4 , H_3PO_4 або BF_3 :



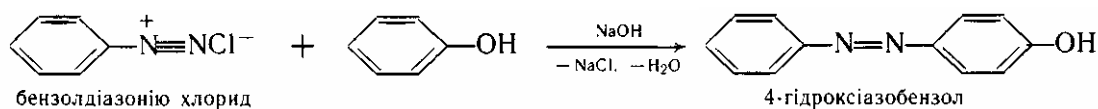
Ацилування фенолів також можна провести за реакцією Фріделя — Крафтса, діючи на феноли хлороангідрідами і ангідридами кислот у присутності кислот Льюїса:



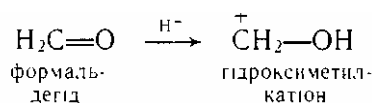
Проте частіше ацилування фенолів проводять у дві стадії: спочатку феноли перетворюють на естери, а потім нагрівають їх з AlCl_3 . При цьому відбувається міграція ацильної групи від атома Оксигену гідроксильної групи в *o*- або *p*-положення ароматичного кільця. Ця реакція дістала назву **перегрупування Фріса**:

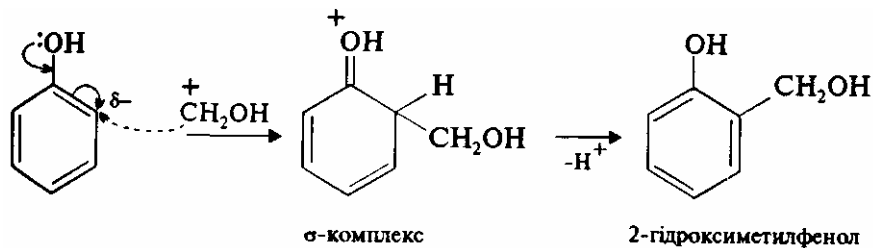


б) **Азосполучення**. Феноли, і особливо фенолят-іони, взаємодіють з солями діазонію з утворенням азосполук:

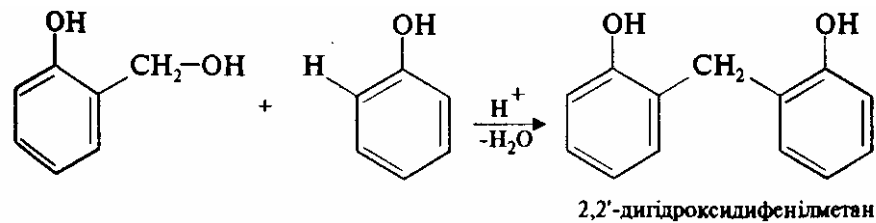


7) **Гідроксиметилування**. Реакція полягає в обробці фенолів формальдегідом у кислому або лужному середовищі, в результаті котрої спочатку утворюється суміш *o*- та *p*-гідроксиметилфенолів, здатних далі реагувати з фенолом, утворюючи фенолоформальдегідні смоли.

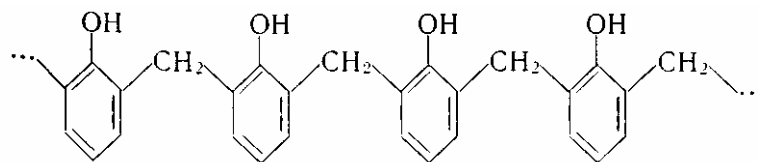




У присутності мінеральних кислот гідроксиметилфенол вступає в реакцію конденсації з молекулою фенолу:

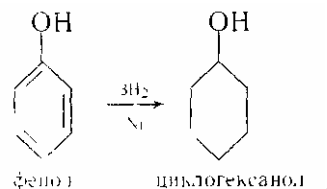


За жорсткіших умов утворюються високомолекулярні продукти поліконденсації — фенолоформальдегідні смоли:

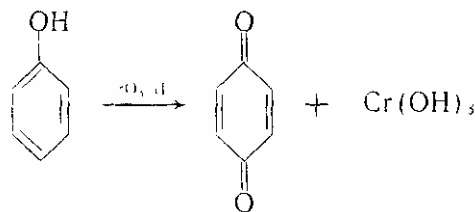


В. Реакції відновлення і окиснення

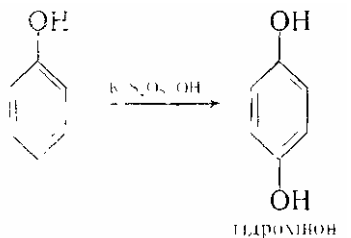
При каталітичному гідруванні, наприклад дії воднем у присутності Ni, феноли відновлюються до циклоалканолів:



Окиснення фенолів проходить досить складно. В залежності від природи окисника утворюються різні продукти. Наприклад, хром (VI) оксид у кислому середовищі окиснює фенол у *p*-бензохінон:



При окисненні фенолу калій персульфатом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у лужному середовищі утворюється гідрохінон (реакція Ельбса):



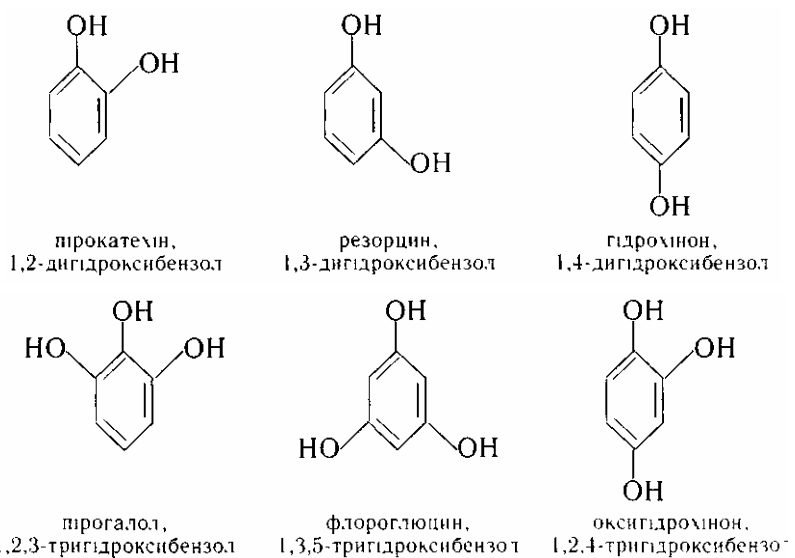
Ідентифікація одноатомних фенолів

Для більшості фенолів характерна кольорова реакція з ферум (III) хлоридом. В результаті реакції утворюються комплексні сполуки, що мають інтенсивне забарвлення. Наприклад, при взаємодії фенолу з FeCl_3 утворюється суміш комплексних сполук $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{FeCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe}$, забарвлених на фіолетовий колір. Крезолі з FeCl_3 дають блакитне забарвлення. Феноли з вільними *орто*- та *пара*-положеннями знебарвлюють бромну воду та утворюють при цьому продукти заміщення, котрі звичайно випадають в осад.

Для ідентифікації фенолів може бути використана реакція азосполучення з солями діазонію. Звичайно з цією метою застосовується діазотована сульфанілова кислота. В процесі взаємодії з фенолами утворюються азобарвники (забарвлені продукти).

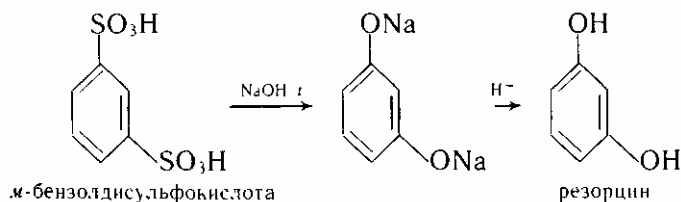
Дво-, три- і поліатомні феноли

Назви багатоатомних фенолів утворюють за загальними правилами номенклатури ІЮПАК. Для найпростіших сполук використовують і тривіальні назви:

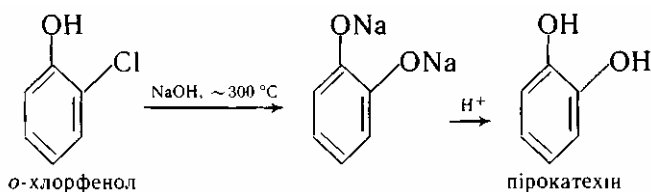


Способи добування

1) Сплавлення сульфокислот з лугами:

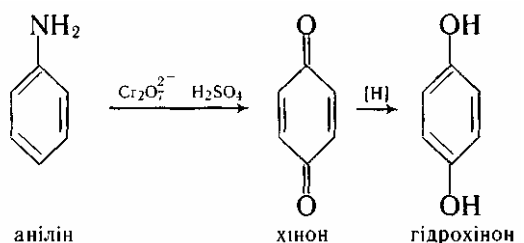


2) Взаємодія з лугами дигалогенопохідних бензену або галогенозаміщених фенолів:



3) Добування гідрохінону з аніліну.

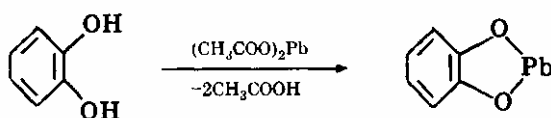
Для добування гідрохінону використовують реакцію окиснення аніліну до хінону з далшим його відновленням:



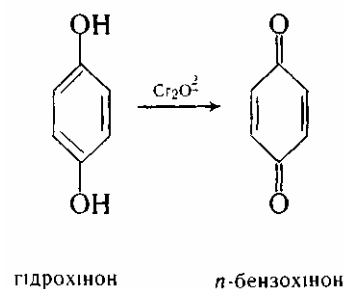
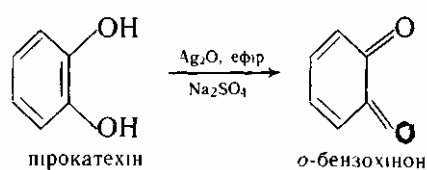
Хімічні властивості

Для багатоатомних фенолів характерні ті самі реакції, що і для одноатомних. Вони легко галогенуються, нітруються, сульфуються і т. д. Проте проходження реакцій має свої особливості.

1) *Кислотні властивості.* Двоатомні феноли є сильнішими кислотами, ніж фенол. Через це вони здатні утворювати солі не тільки з лужними, але і з важкими металами. Так, пірокатехін при взаємодії з плюмбум (II) ацетатом утворює нерозчинну сіль Плюмбуму (II):

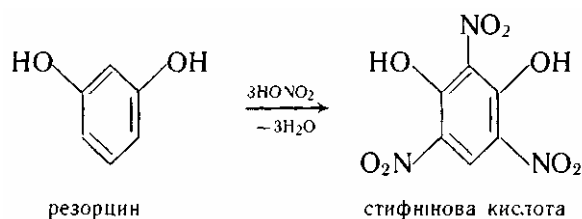


2) *Окиснення.* Багатоатомні феноли набагато легше, ніж одноатомні, взаємодіють з окисниками. Наприклад, при окисненні пірокатехіну та гідрохінону утворюються відповідні хінони. Особливо легко окислюється гідрохінон.

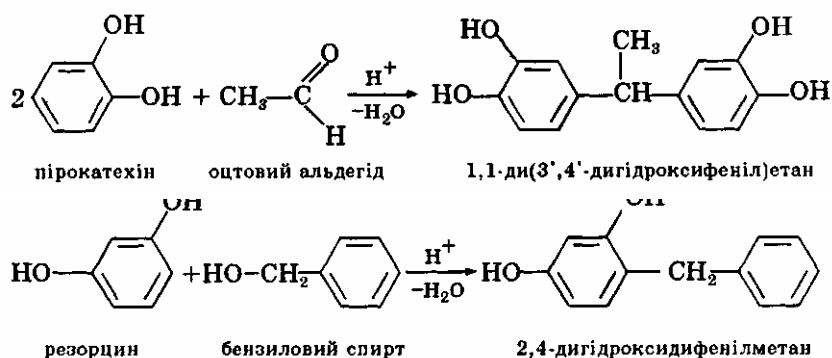


m-Дигідроксибензени також окиснюються, але не утворюють *m*-бензохінонів, тому що для останніх неможлива плоска ненапружена структура.

3) Реакції заміщення та конденсації. Ці реакції проходять ще легше, ніж у фенолу. Навіть за м'яких умов утворюються ди-та тризаміщені феноли:



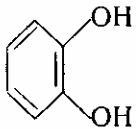
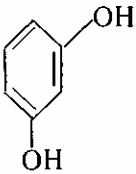
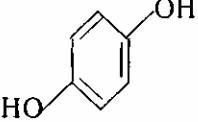
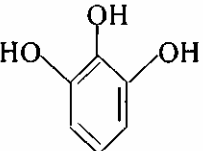
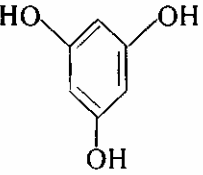
Дуже легко відбувається конденсація багатоатомних фенолів з альдегідами і ароматичними спиртами:



Ідентифікація

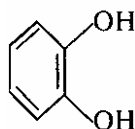
Для аналізу багатоатомних фенолів придатні ті самі методи, що і для одноатомних. Особливо часто використовується реакція з FeCl_3 . При цьому різні багатоатомні феноли дають різне забарвлення, котре залежить від наявності у бензольному циклі інших функціональних груп, кількості гідроксилів, їх розміщення.

Забарвлення фенолів у реакції з FeCl_3

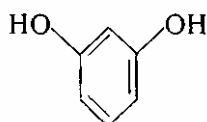
Структурна формула	Назва	Колір продуктів реакції з FeCl ₃
	пірокатехін	зелене забарвлення
	резорцин	синє забарвлення
	гідрохінон	зелене, що переходить в жовте
	пірогалол	червоне забарвлення
	флороглюцин	темно-фіолетове забарвлення

Найважливіші представники

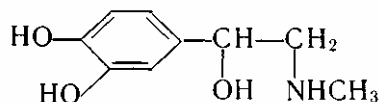
Пірокатехін (*o*-дигідроксибензен). Кристалічна речовина, розчинна у воді та в спиртах (т. пл. 105 °С, т. кип. 245 °С). На світлі та повітрі набуває коричневого забарвлення внаслідок окиснення. Виявляє антисептичні властивості, використовується як вихідна речовина в синтезі лікарського препарату адреналіну; знайшов застосування у фотографії як проявлююча речовина.



Резорцин (*m*-дигідроксибензен). Кристалічна речовина, розчинна у воді (т. пл. 110 °С, т. кип. 178 °С). Застосовується у виробництві барвників, резорциноформальдегідних смол. Ефективний антисептик при лікуванні шкірних захворювань (у складі примочок і мазей). Резорцин подразнює шкіру та слизові оболонки.

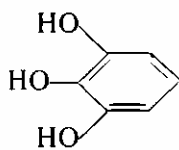


Адреналін (α -3,4-дигідроксифеніл- β -метиламіноетанол).

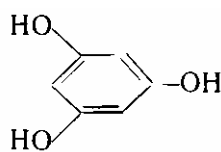


Кристалічна речовина, добре розчинна в гарячій воді. Є гормоном групи катехоламінів, які виробляє внутрішня мозкова частина наднирників. Бере участь у регуляції вуглеводного та жирового обмінів. Застосовується в медичній практиці у вигляді гідрохлориду або гідротартрату в зв'язку зі здатністю викликати звуження дрібних кровоносних судин, підвищувати артеріальний тиск, стимулювати діяльність серця та ін.

Пірогалол (1,2,3-тригідроксибензен). Біла кристалічна речовина, розчинна у воді, спиртах (т. пл. 134 °С, т. кип. 309 °С). На світлі темнішає. Сильний відновлювач. Надзвичайно швидко реагує з киснем у лужному розчині, у зв'язку з чим використовується для поглинання O_2 в газоаналізаторах. Використовується у виробництві барвників, як відновлювач при органічному синтезі, проявник у фотографії.



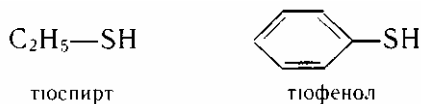
Флороглюцин (1,3,5-тригідроксибензен). Кристалічна речовина, розчинна в спиртах та погано — у воді (т. пл. 223 °С), сублимується. Застосовується як азоскладовий компонент світлочутливих паперів і плівок. Використовується також в аналізі як аналітичний реагент, зокрема для виявлення пентоз.



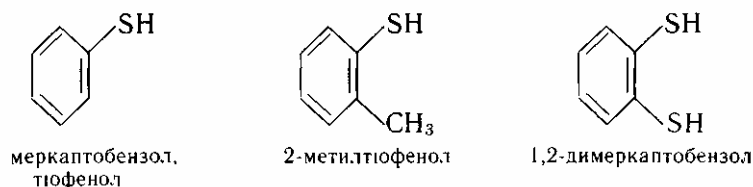
ТІФЕНОЛИ

Тіолами називають похідні вуглеводнів, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені меркаптогрупою —SH.

Меркаптогрупу ще називають тіольною, або сульфгідрильною, групою. Тіоли можна також розглядати як тіоаналогі гідроксильних похідних вуглеводнів, у молекулах котрих атом Оксигену групи —OH замінений на атом Сульфуру. Для сполук цього класу вживають ще назву меркаптани. Тіоли, у яких меркаптогрупа зв'язана з аліфатичним радикалом, називають тіоспиртами, а з ароматичним радикалом — тіофенолами:



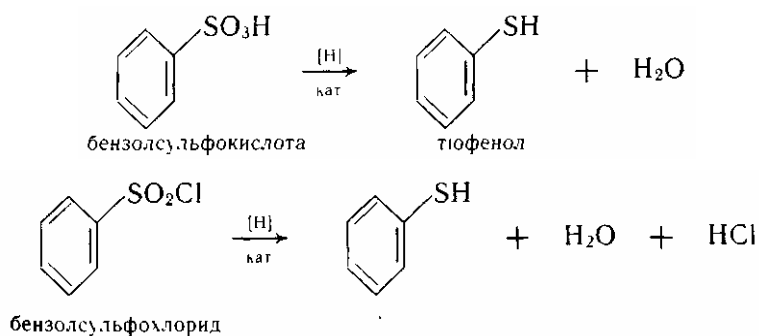
Номенклатура тіолів аналогічна номенклатурі гідроксильних похідних з тою лише різницею, що замість суфікса **-ол** використовується суфікс **-тіол** або замість префікса **гідрокси-** застосовується префікс **меркапто-**, наприклад:



Тіоли, за виключенням метантіолу, — рідкі або тверді речовини. Як правило, їх температури плавлення та кипіння нижчі, ніж у гідроксіаналогів, що пов'язане з меншою електронегативністю атома Сульфуру у порівнянні з Оксигеном і відповідно — меншою схильністю до утворення водневих зв'язків. З цієї ж причини тіоли гірше розчиняються у воді, ніж спирти та феноли. Як правило, меркаптани отруйні та мають надзвичайно неприємний запах.

Способи добування

При відновленні аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів утворюються тіофеноли. Як відновлювачі використовують цинк у розчині сульфатної кислоти або літій алюмогідрид LiAlH_4 :



Хімічні властивості

За хімічними властивостями тіоли багато в чому схожі з гідроксильними похідними вуглеводнів. Особливості їх хімічної поведінки зумовлені зменшенням міцності зв'язку S—H у порівнянні зі зв'язком O—H в спиртах і фенолах, тому тіоли виявляють сильніші кислотні властивості, ніж відповідні їм гідроксіаналогі. Реакції тіолів в основному зумовлені іонізацією зв'язку S—H і нуклеофільними властивостями атома Сульфуру.

Найважливіші представники

Тіофенол — рідина без кольору з дуже неприємним запахом; нерозчинна у воді, з більшістю органічних розчинників змішується в будь-яких співвідношеннях.

Тіофенол застосовується в синтезі барвників, полімерів, інгібіторів радикальних реакцій, стабілізаторів, добавок до синтетичних каучуків.