

До недавнего времени перед выходом в рейс водители проходили тест на алкоголь — так называемую пробу Раппорта. Тест заключался в пропускании выдыхаемого воздуха через подкисленный раствор перманганата калия. Выскажите предположение, какой эффект должен был свидетельствовать о наличии в выдыхаемом воздухе паров этилового спирта. Свою гипотезу подтвердите уравнением химической реакции.

§ 18 Фенолы

Строение

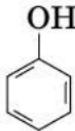
Гидроксильная группа в молекулах органических соединений может быть связана с ароматическим ядром непосредственно, а может быть отделена от него одним или несколькими атомами углерода. В зависимости от этого свойства вещества, вероятно, будут существенно отличаться друг от друга из-за взаимного влияния групп атомов (вспомните одно из положений теории А. М. Бутлерова). И действительно, органические соединения, содержащие ароматический радикал фенил C_6H_5- , непосредственно связанный с гидроксильной группой, проявляют особые свойства, отличные от свойств спиртов. Такие соединения называют фенолами.



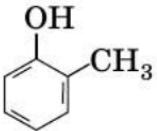
Фенолы — органические вещества, молекулы которых содержат ароматический цикл, связанный с одной или несколькими гидроксильными группами.

Так же как и спирты, фенолы классифицируют по атомности, т. е. по количеству гидроксильных групп.

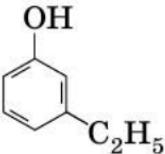
Одноатомные фенолы содержат в молекуле одну гидроксильную группу.



фенол
(гидроксибензол)

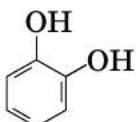


2-метилфенол
(орт-крезол)



3-этилфенол

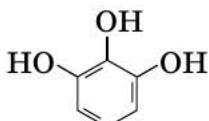
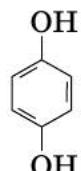
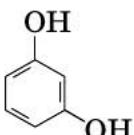
Многоатомные фенолы содержат в молекулах более одной гидроксильной группы.



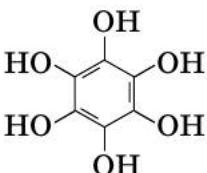
1,2-дигидрокси-
бензол
(*ортро*-
дигидроксибензол,
пирокатехин)

1,3-дигидрокси-
бензол
(*мета*-
дигидроксибензол,
резорцин)

1,4-дигидрокси-
бензол
(*пара*-
дигидроксибензол,
гидрохинон)



1,2,3-тригидроксибензол
(пиrogаллол)



гексагидроксибензол

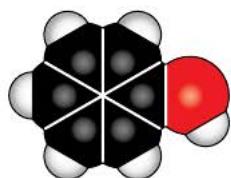


Рис. 42. Модель
молекулы
фенола

Существуют и другие многоатомные фенолы, содержащие три и более гидроксильные группы в бензольном кольце.

Познакомимся подробнее со строением и свойствами простейшего представителя этого класса — фенолом C_6H_5OH (рис. 42). Название этого вещества и легло в основу названия всего класса — фенолы.

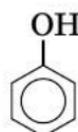


Физические свойства

Твёрдое бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом, $t_{\text{пл}} = 43^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 181^{\circ}\text{C}$. Ядовит. Фенол при комнатной температуре незначительно растворяется в воде. Тривиальное название фенола — *карболовая кислота*. При попадании на кожу он вызывает ожоги, поэтому с фенолом необходимо обращаться осторожно.

Строение молекулы фенола

В молекуле фенола гидроксил непосредственно связан с атомом углерода бензольного ароматического ядра.



Вспомним строение групп атомов, образующих молекулу фенола.

Ароматическое кольцо состоит из шести атомов углерода, образующих правильный шестиугольник, вследствие sp^2 -гибридизации электронных орбиталей шести атомов углерода. Эти атомы связаны σ -связями. Не участвующие в образовании σ -связей p -электроны каждого атома углерода, перекрывающиеся по разные стороны плоскости σ -связей, образуют две части единого шестизаделочного π -облака, охватывающего всё бензольное кольцо (ароматическое ядро). В молекуле бензола C_6H_6 ароматическое ядро абсолютно симметрично, единое электронное π -облако равномерно охватывает кольцо атомов углерода под и над плоскостью молекулы (рис. 43, а).

Ковалентная связь между атомами кислорода и водорода гидроксильного радикала сильно полярна. Общее электронное облако связи O—H смещено в сторону атома кислорода. В результате на атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме водорода — частичный положительный заряд. Кроме того, атом кислорода в гидроксильной группе имеет две неподелённые, принадлежащие только ему электронные пары: $-\ddot{O} \leftarrow H$.

В молекуле фенола гидроксильный радикал взаимодействует с ароматическим ядром, при этом неподелённые электронные пары атома кислорода взаимодействуют

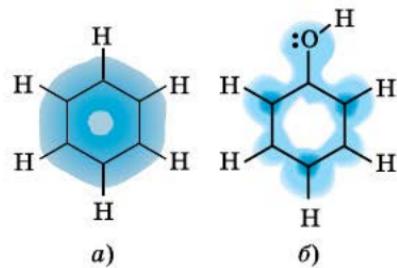
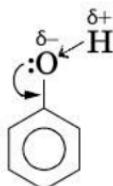


Рис. 43. Сравнительная схема распределения электронной плотности в молекулах:
а — бензола; б — фенола

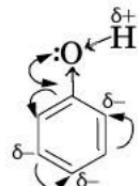
с π -облаком бензольного кольца, образуя единую электронную систему. Такое взаимодействие неподелённых электронных пар и облаков π -связей называют, как вы знаете, *p, π -сопряжением* (см. с. 148). В результате сопряжения неподелённой электронной пары атома кислорода гидроксигруппы с электронной системой бензольного кольца уменьшается электронная плотность на атоме кислорода. Это снижение компенсируется за счёт большей поляризации связи O—H, что, в свою очередь, приводит к увеличению положительного заряда на атоме водорода.



Следовательно, водород гидроксильной группы в молекуле фенола имеет кислотный характер.

Сопряжение электронов бензольного кольца и гидроксильной группы оказывается не только на её свойствах, но и на реакционной способности бензольного кольца.

В самом деле, как вы помните, сопряжение неподелённых пар атома кислорода с π -облаком бензольного кольца приводит к перераспределению электронной плотности в нём (рис. 43, б). Она понижается у атома углерода, связанного с OH-группой (сказывается влияние электронных пар атома кислорода), и повышается у соседних с ним атомов углерода, т. е. в положениях 2 и 6, или *ортоположениях*. Очевидно, что повышение электронной плотности у этих атомов углерода бензольного кольца приводит к локализации (сосредоточению) отрицательного заряда на них. Под влиянием этого заряда происходит дальнейшее перераспределение электронной плотности в ароматическом ядре — смещение её от 3-го и 5-го атомов (*метаположение*) к 4-му (*ортоположение*). Эти процессы можно выразить формулой.





Таким образом, наличие гидроксильного радикала в молекуле фенола приводит к изменению π -облака бензольного кольца, увеличению электронной плотности у 2, 4 и 6-го атомов углерода (*ортопара*-положения) и уменьшению электронной плотности у 3-го и 5-го атомов углерода (*метаположения*).

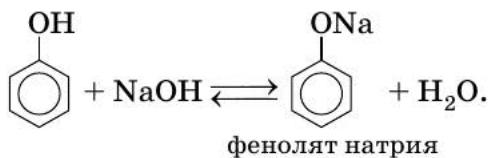
Локализация электронной плотности в *ортопара*-положениях делает их наиболее вероятными для атак электрофильных частиц при взаимодействии с другими веществами.

Следовательно, влияние радикалов, составляющих молекулу фенола, взаимно, и оно определяет его характерные свойства.

Химические свойства фенола

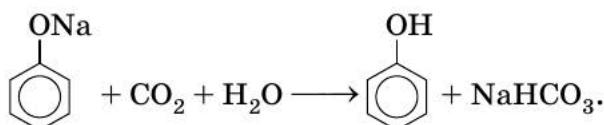
Кислотные свойства

Как уже было сказано, атом водорода гидроксильной группы фенола обладает кислотным характером. Кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у воды и спиртов. В отличие от спиртов и воды фенол реагирует не только с щелочными металлами, но и с щелочами с образованием фенолятов:

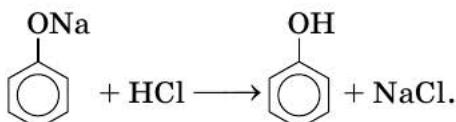


Однако кислотные свойства у фенолов выражены слабее, чем у неорганических и карбоновых кислот. Так, например, кислотные свойства фенола примерно в 3000 раз слабее, чем у угольной кислоты. Поэтому,

пропуская через водный раствор фенолята натрия углекислый газ, можно выделить свободный фенол:



Добавление к водному раствору фенолята натрия соляной или серной кислоты также приводит к образованию фенола:



Качественная реакция на фенол

Фенол реагирует с хлоридом железа (III) с образованием окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения. Эта реакция позволяет обнаруживать его даже в очень незначительных количествах. Другие фенолы, содержащие одну или несколько гидроксильных групп в бензольном кольце, также дают яркое окрашивание от сине-фиолетовых до красно-коричневых оттенков в реакции с хлоридом железа (III).



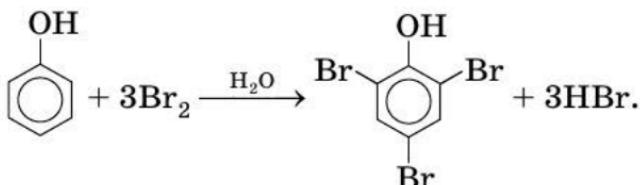
Реакции бензольного кольца

Наличие гидроксильного заместителя значительно облегчает протекание реакций электрофильного замещения в бензольном кольце.

Бромирование фенола. В отличие от бензола, для бромирования фенола не требуется добавления катализатора.

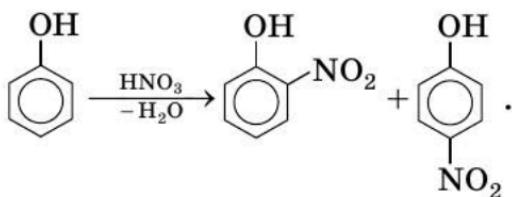
Кроме того, взаимодействие с фенолом протекает селективно (избирательно): атомы брома направляются в *ортото*- и *пара*-положения, замещая находящиеся там атомы водорода. Селективность замещения объясняется рассмотренными выше особенностями электронного строения молекулы фенола.

Так, при взаимодействии фенола с бромной водой образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

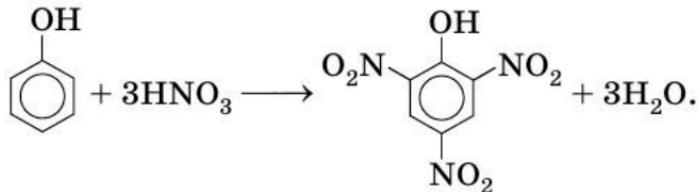


Эта реакция, как и реакция с хлоридом железа (III), служит для обнаружения фенола.

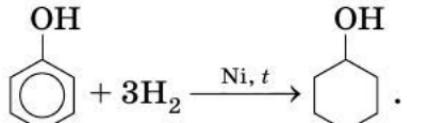
Нитрование фенола. Реакция также происходит легче, чем нитрование бензола. С разбавленной азотной кислотой она идет при комнатной температуре. В результате образуется смесь *ортопара*-изомеров нитрофенола:



При использовании концентрированной азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол — пикриновая кислота, взрывчатое вещество:

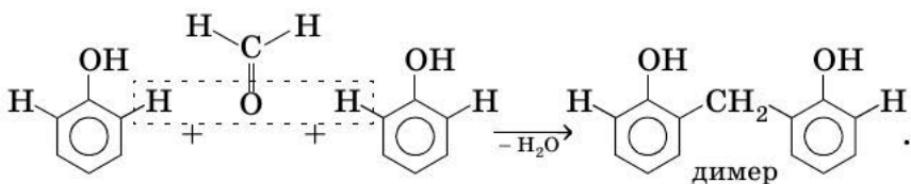


Гидрирование ароматического ядра фенола. В присутствии катализатора реакция происходит легко:

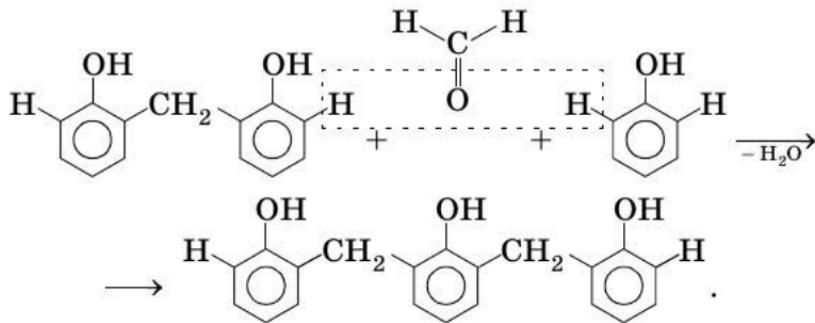


циклогексанол

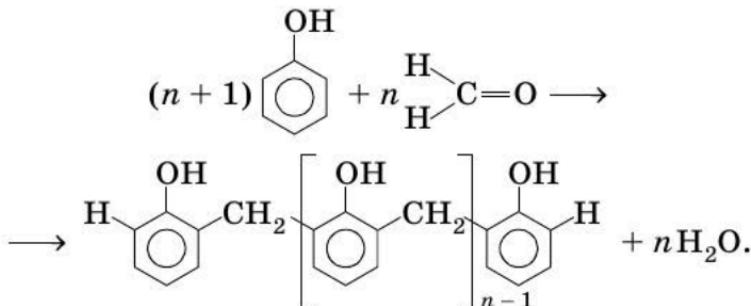
Поликонденсация фенола с альдегидами. С формальдегидом реакция происходит с образованием продуктов — фенолоформальдегидных смол и твёрдых полимеров. Взаимодействие фенола с формальдегидом можно описать схемой:



Вы, наверное, заметили, что в молекуле димера сохраняются «подвижные» атомы водорода, а значит, при достаточном количестве реагентов возможно продолжение реакции:



Реакция **поликонденсации** — получения полимера, протекающая с выделением побочного низкомолекулярного продукта (например, воды, аммиака и др.), может продолжаться и далее (до полного израсходования одного из реагентов) с образованием огромных макромолекул. Процесс можно описать суммарным уравнением



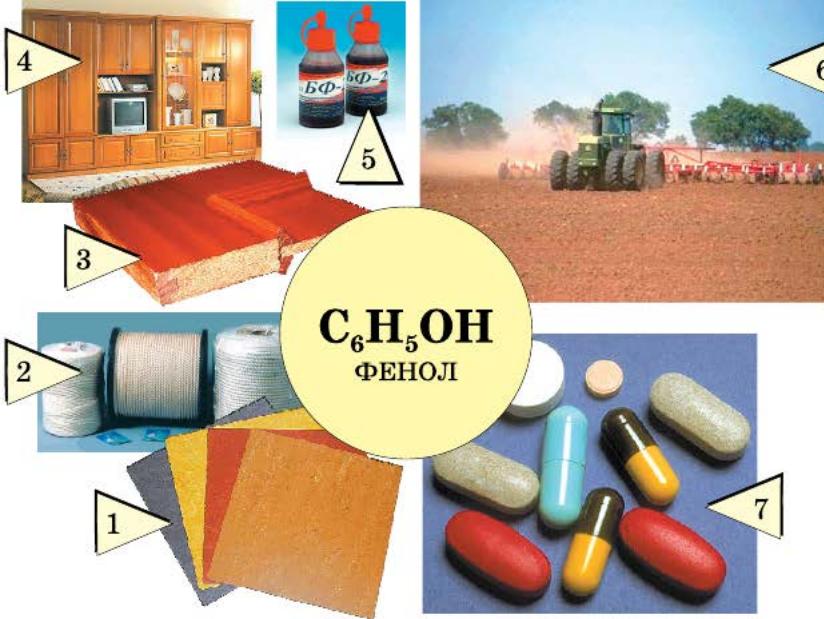


Рис. 44. Применение фенола: 1—5 — фенолоформальдегидная смола (линолеум 1, синтетическое волокно 2, ДСП 3, мебель 4, клей 5); 6, 7 — получение органических соединений (пестициды 6, лекарственные средства 7)

Образование линейных молекул происходит при обычной температуре. При нагревании образующийся продукт приобретает разветвлённое строение. Он твёрдый и нерастворимый в воде. В результате нагревания фенолоформальдегидной смолы линейного строения с избытком альдегида получаются твёрдые пластические массы с уникальными свойствами.

Фенол и продукты на его основе находят широкое применение (рис. 44). Полимеры на основе фенолоформальдегидных смол применяют для изготовления лаков и красок. Пластмассовые изделия, изготовленные на основе этих смол, устойчивы к нагреванию, охлаждению, действию воды, щелочей и кислот, также они обладают высокими диэлектрическими свойствами. Из полимеров на основе фенолоформальдегидных смол изготавливают детали электроприборов, корпуса силовых



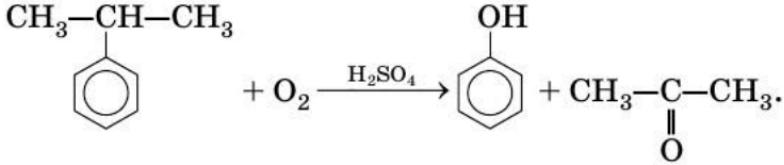
агрегатов и детали машин, полимерную основу печатных плат для радиоприборов.

Клеи на основе фенолоформальдегидных смол способны надёжно соединять детали самой различной природы, сохраняя высочайшую прочность соединения в очень широком диапазоне температур. Такой клей применяется для крепления металлического цоколя лампы освещения к стеклянной колбе. Теперь вам стало понятно почему.

Способы получения

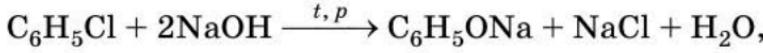
Получение фенола из каменноугольной смолы. Способ, открытый ещё в XIX в., до сих пор широко используется в промышленности (см. § 16).

Кумольный способ. В настоящее время это основной промышленный метод получения фенола. Сущность реакции заключается в окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха с последующим разложением промежуточных продуктов серной кислотой. Это довольно сложный многоступенчатый процесс. В уравнении реакции мы приведём лишь исходные вещества и конечные продукты:



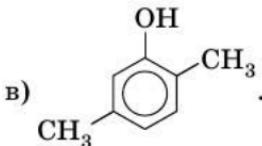
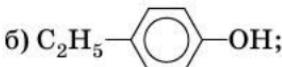
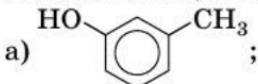
По данной реакции помимо самого фенола получают ещё один ценный продукт — ацетон.

Получение из галогенаренов. При нагревании хлор- или бромпроизводных аренов с щелочами при повышенном давлении получают фенолят щелочного металла, который после обработки сильной кислотой превращают в фенол:



Вспомните, каким образом из бензола получают хлорбензол.

1 Назовите вещества по их структурным формулам.



2 Объясните, почему кислотные свойства фенола выражены сильнее, чем кислотные свойства воды и спиртов.

3 При пропускании углекислого газа через водный раствор фенолята натрия реакционная смесь помутнела и приобрела характерный запах. Объясните изменения и приведите уравнения реакций в молекулярном, полном и сокращённом ионном виде.

4 Смесь предельного одноатомного спирта и фенола массой 3,25 г реагирует с 600 г 2%-й бромной воды. Такая же смесь реагирует с избытком натрия, при этом образуется 448 мл газа (н. у.). Определите молекулярную формулу предельного одноатомного спирта и массовые доли веществ в смеси.

Ответ: C_3H_7OH ; 27,7% C_3H_7OH , 72,3% C_6H_5OH .

5 В трёх пробирках без подписи находятся водные растворы пропанола-1, глицерина и фенола. С помощью каких реагентов можно определить каждый из растворов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

6 Массовые доли углерода и водорода в гомологе фенола равны соответственно 77,78 и 7,41%. Определите формулу вещества. Сколько изомерных фенолов имеют такую формулу?

7 Расположите указанные вещества в порядке усиления кислотных свойств: а) фенол; б) 2-метилфенол; в) 2,4,6-триметилфенол; г) 2,4,6-тринитрофенол; д) 4-нитрофенол.

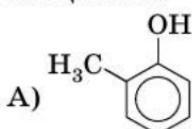
8 Напишите развёрнутые структурные формулы орто-нитрофенола и пара-нитрофенола. В каком из этих соединений возможно образование внутримолекулярной водородной связи? Между какими атомами? Возможно ли образо-

вание межмолекулярной водородной связи для другого изомера? Выскажите предположение, как образование водородных связей отражается на температуре плавления изомерных нитрофенолов. Свою гипотезу подтвердите или опровергните справочными данными по температуре плавления веществ.

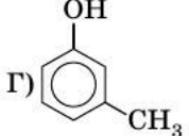
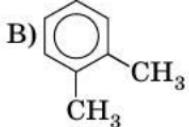
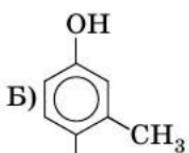
- 9 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
бензол \longrightarrow изопропилбензол \longrightarrow фенол \longrightarrow фенолят натрия \longrightarrow 2,4,6-тринитрофенол.
- 10 Установите соответствие между структурной формулой вещества и его названием.

ФОРМУЛА
ВЕЩЕСТВА

НАЗВАНИЕ ВЕЩЕСТВА



- 1) 2,4-диметилфенол
2) 1,4-дигидрокси-3-метилбензоль
3) 2-метилфенол
4) 1,4-дигидрокси-2-метилбензоль
5) 5-метилфенол
6) 3-метилфенол



- 11 Щелочной гидролиз галогеналканов с образованием спиртов протекает сравнительно легко. Напишите уравнение реакции хлорэтана с водным раствором гидроксида натрия.
- Взаимодействие галогенаренов с щелочами протекает в очень жёстких условиях — при сплавлении реагентов. Выскажите предположение относительно низкой реакционной способности хлорбензола в реакциях нуклеофильного замещения. Напишите уравнение реакции хлорбензола с гидроксидом калия.