
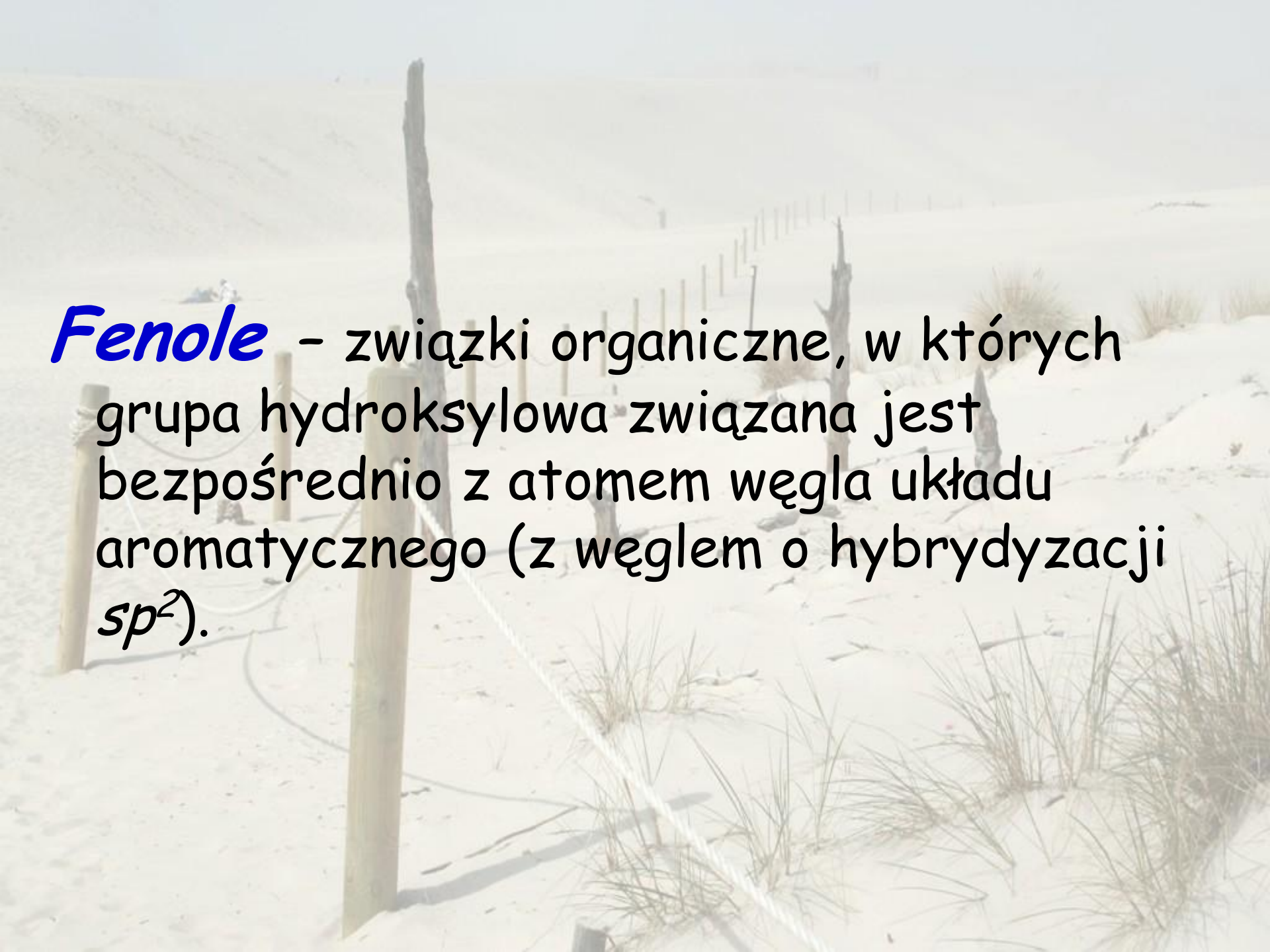


# FENOŁE

The background of the image is a bright, sandy beach. Several vertical wooden posts are driven into the sand, connected by a white rope that runs diagonally across the frame. Scattered around are pieces of driftwood and clumps of dry, yellowish-brown coastal grass. In the far distance, a small, indistinct figure of a person can be seen on the sand.

Krystyna Dzierzbicka

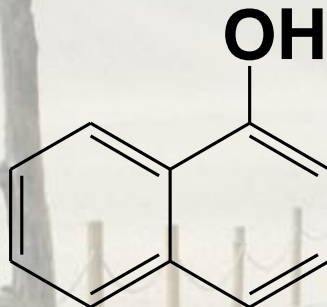
The background image shows a sandy, arid landscape with sparse, dry vegetation. A line of wooden posts or fence posts stretches across the middle ground, receding into the distance. The sky is bright and hazy.

***Fenole*** - związki organiczne, w których grupa hydroksylowa związana jest bezpośrednio z atomem węgla układu aromatycznego (z węglem o hybrydyzacji  $sp^2$ ).

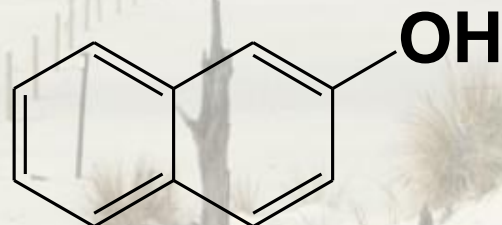
# Przykłady fenoli



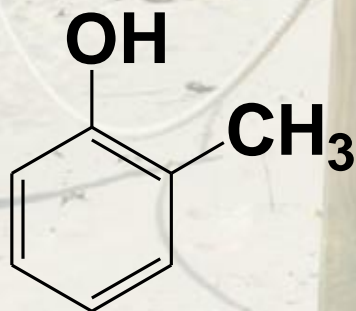
fenol



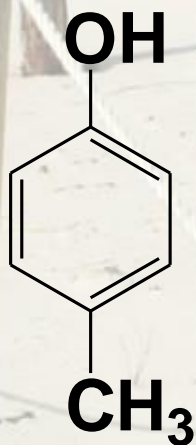
α-naftol



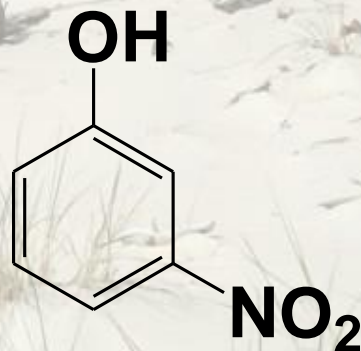
β-naftol



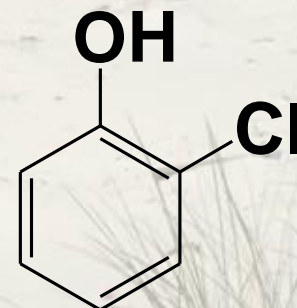
o-krezol  
o-metylofenol



p-krezol  
p-metylofenol



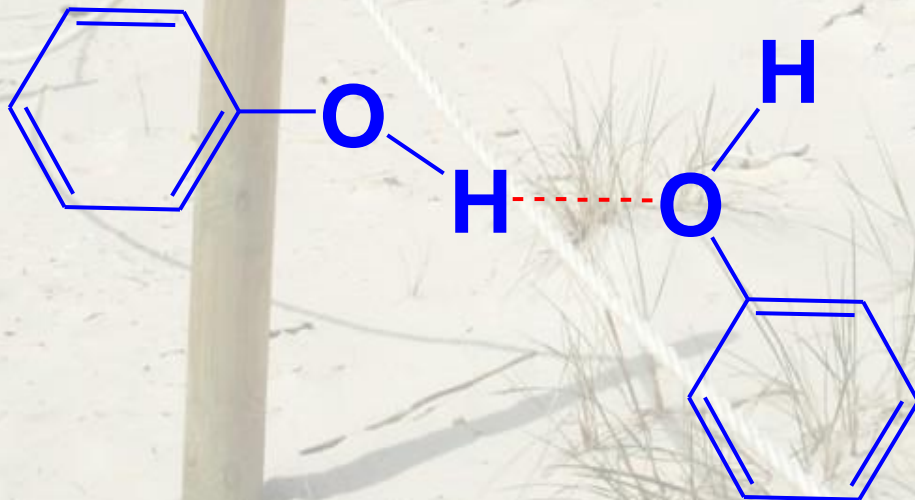
m-nitrofenol



o-chlorofenol

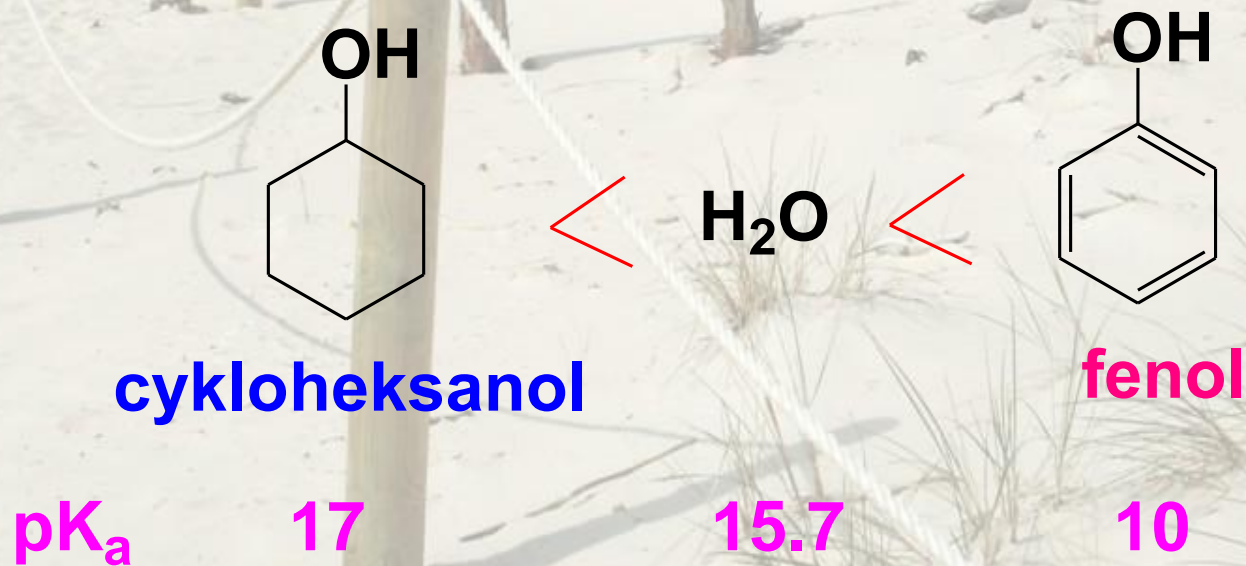
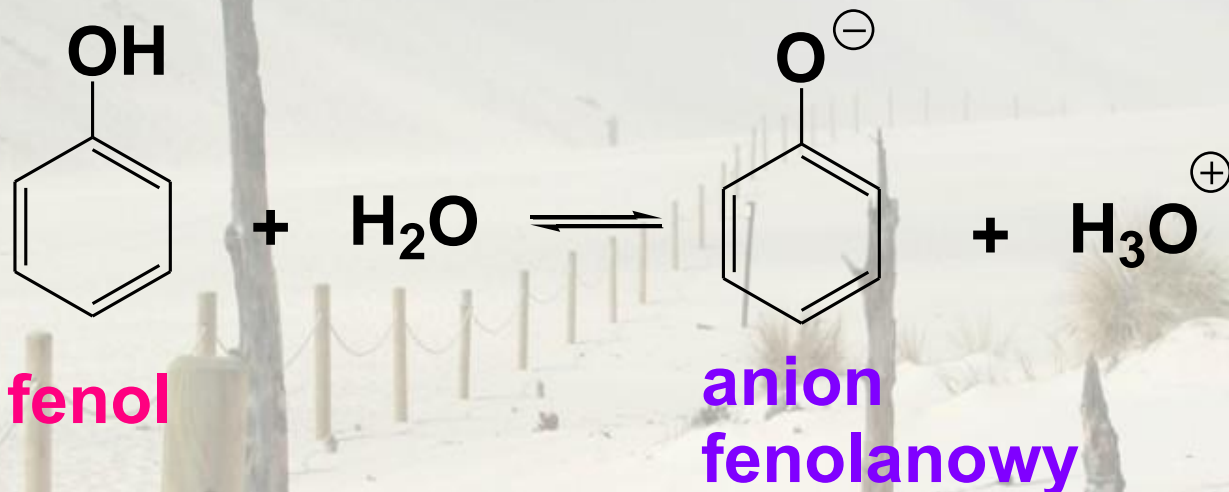


Fenol jest higroskopijna, bezbarwna, krystaliczna substancją, szybko jednak zmienia swój kolor, pod wpływem światła i powietrza, w wyniku pojawiających się produktów utlenienia (bezbarwny przechodzi w jasnoróżowy do ciemno-brunatnego). Fenole są związkami polarnymi, zdolnymi do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, dlatego też mają wyższe temperatury wrzenia niż inne związki aromatyczne o porównywalnej masie cząsteczkowej.



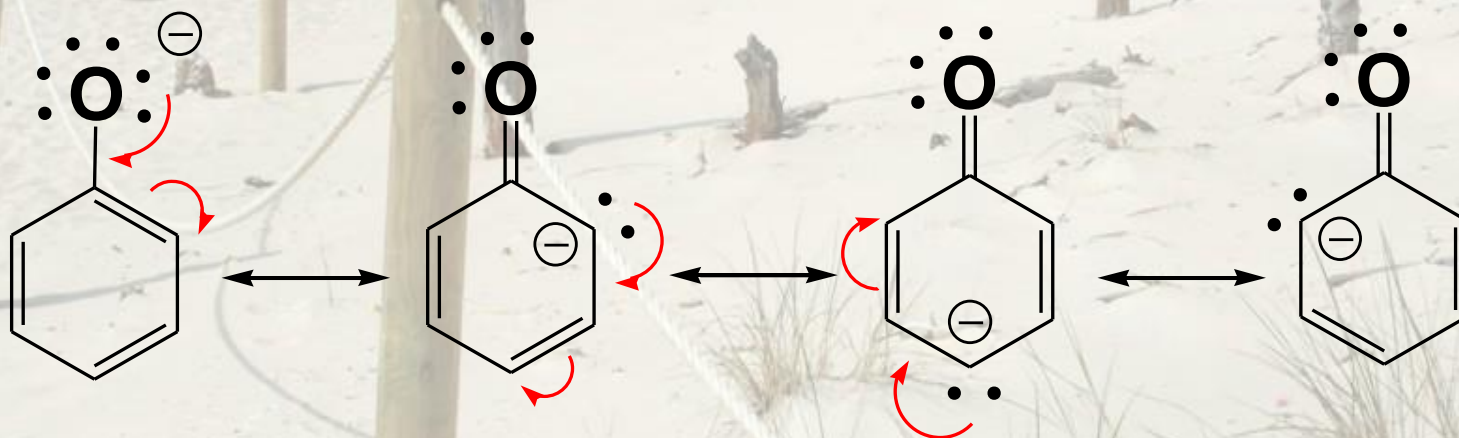
W wodzie rozpuszczają się umiarkowanie, ale wraz ze wzrostem temperatury ich rozpuszczalność rośnie. Dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, np. etanolu, eterze czy benzenie. Fenole są mocniejszymi kwasami od alkoholi, ale słabszymi niż kwasy karboksylowe. Fenol z mocnymi zasadami tworzy sole – fenolany. W postaci soli fenolanowych rozpuszczają się one w roztworach NaOH, ale są nierozpuszczalne w roztworach  $\text{NaHCO}_3$ .

# Właściwości kwasowo-zasadowe fenoli





Fenole są mocniejszymi kwasami od alkoholi. Spowodowane to jest mezomeryczną (rezonansową) stabilizacją anionu fenolanowego, w którym ładunek ujemny jest zdelokalizowany między atomem tlenu i atomami węgla pierścienia aromatycznego:



***Mezomeryczna stabilizacja anionu fenolanowego***

# Czynniki wpływające na kwasowość fenoli

*Im mniejsza wartość  $pK_a$  tym mocniejszy kwas.*

- \* podstawniki elektronoakceptorowe EWG (np.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3$ ) w pozycjach *orto* i *para* w stosunku do grupy  $\text{OH}$  zwiększają kwasowość fenoli;
- \* podstawniki elektronodonorowe EDG (np.  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) w pozycjach *orto* i *para* w stosunku do grupy  $\text{OH}$  obniżają kwasowość fenoli.



# Czynniki wpływające na kwasowość związków organicznych

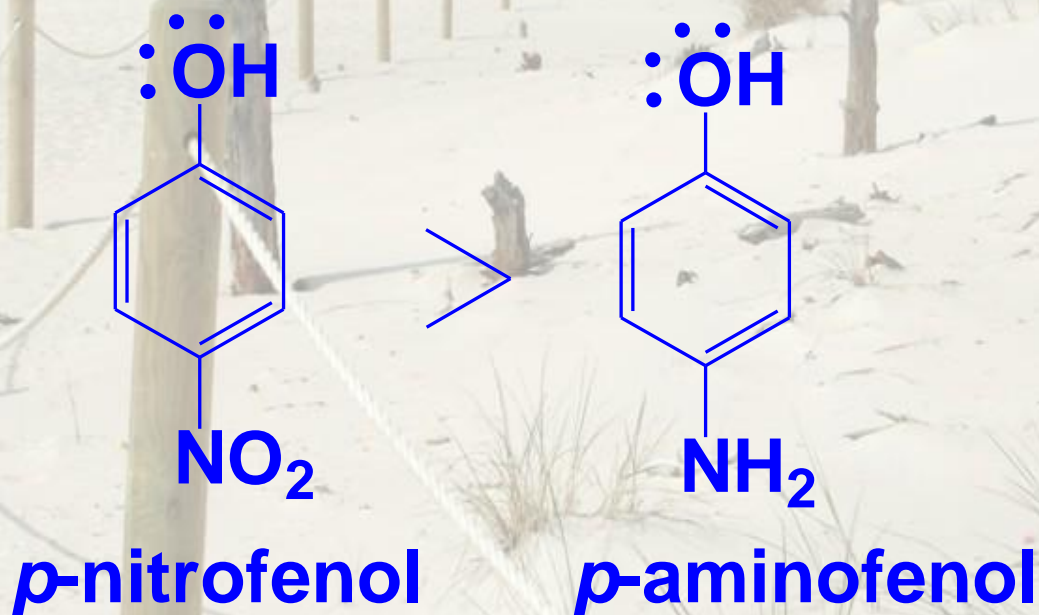
1. **rodzaj pierwiastka związanego z atomem wodoru** - wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka związanego z kwaśnym atomem wodoru rośnie kwasowość związku, np. tiole są silniejszymi kwasami niż alkohole.



2. **rezonans** - delokalizacja ujemnego ładunku anionu powstałego po oderwaniu protonu zwiększa kwasowość, np. fenole są silniejszymi kwasami niż alkohole.



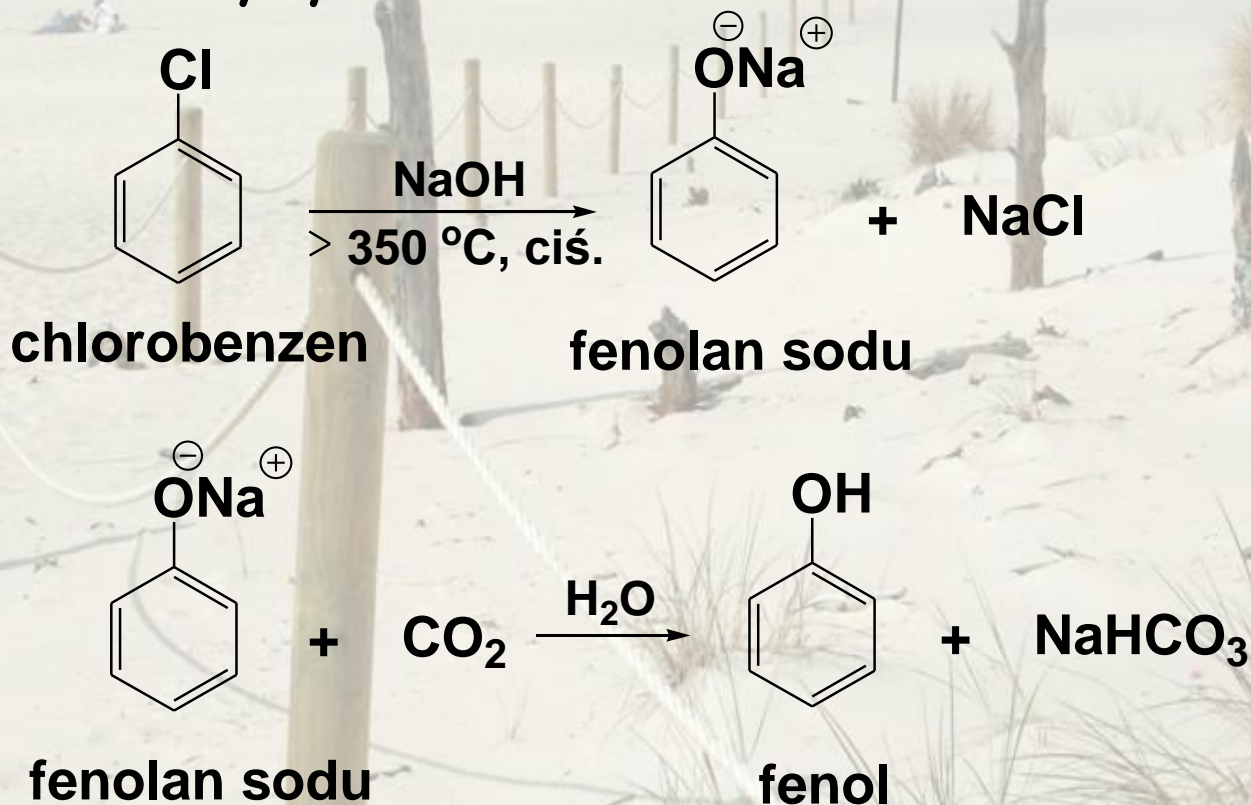
3. **grupy sąsiadujące** - grupy elektronoakceptorowe, wyciągające elektrony (-I lub/i -M) zwiększają kwasowość; grupy elektronodonorowe, oddające elektrony (+I lub/i +M) obniżają kwasowość.



# Metody otrzymywania fenoli

## ♦ hydroliza chlorobenzenu

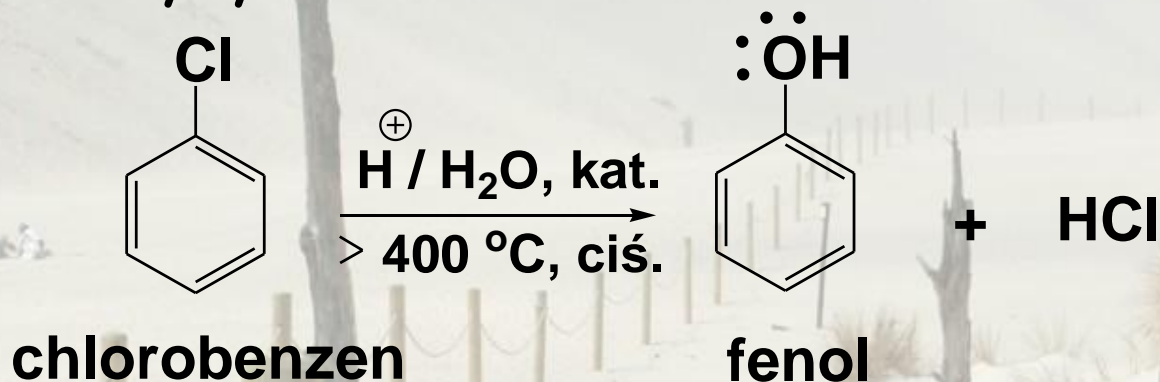
- **zasadowa hydroliza** – jedna z pierwszych przemysłowych metod otrzymywania fenolu:



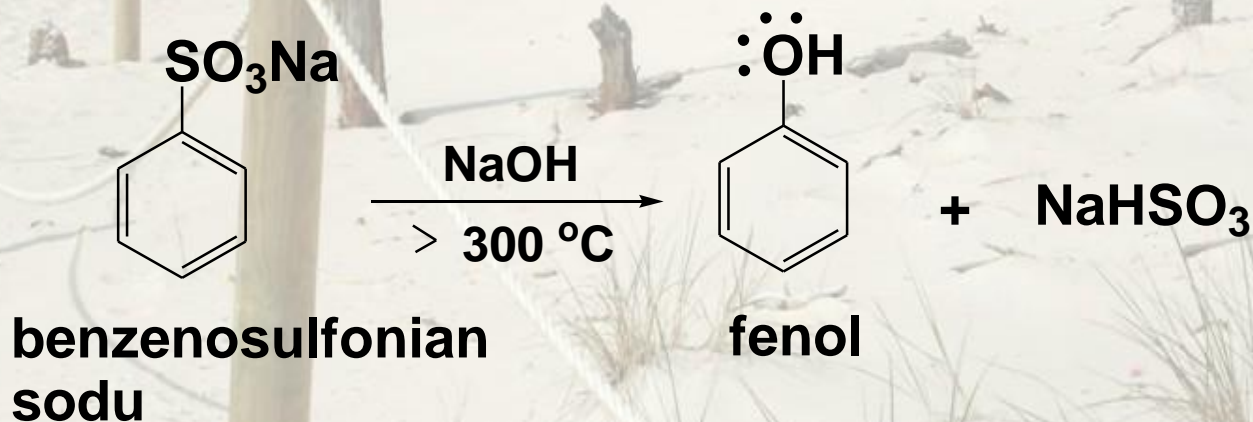
Fenol z fenolanów jest wypierany ditlenkiem węgla (CO<sub>2</sub>), ponieważ kwas węglowy jest silniejszym kwasem niż fenol.



- **kwaśna hydroliza** - jedna ze współczesnych przemysłowych metod otrzymywania fenolu:

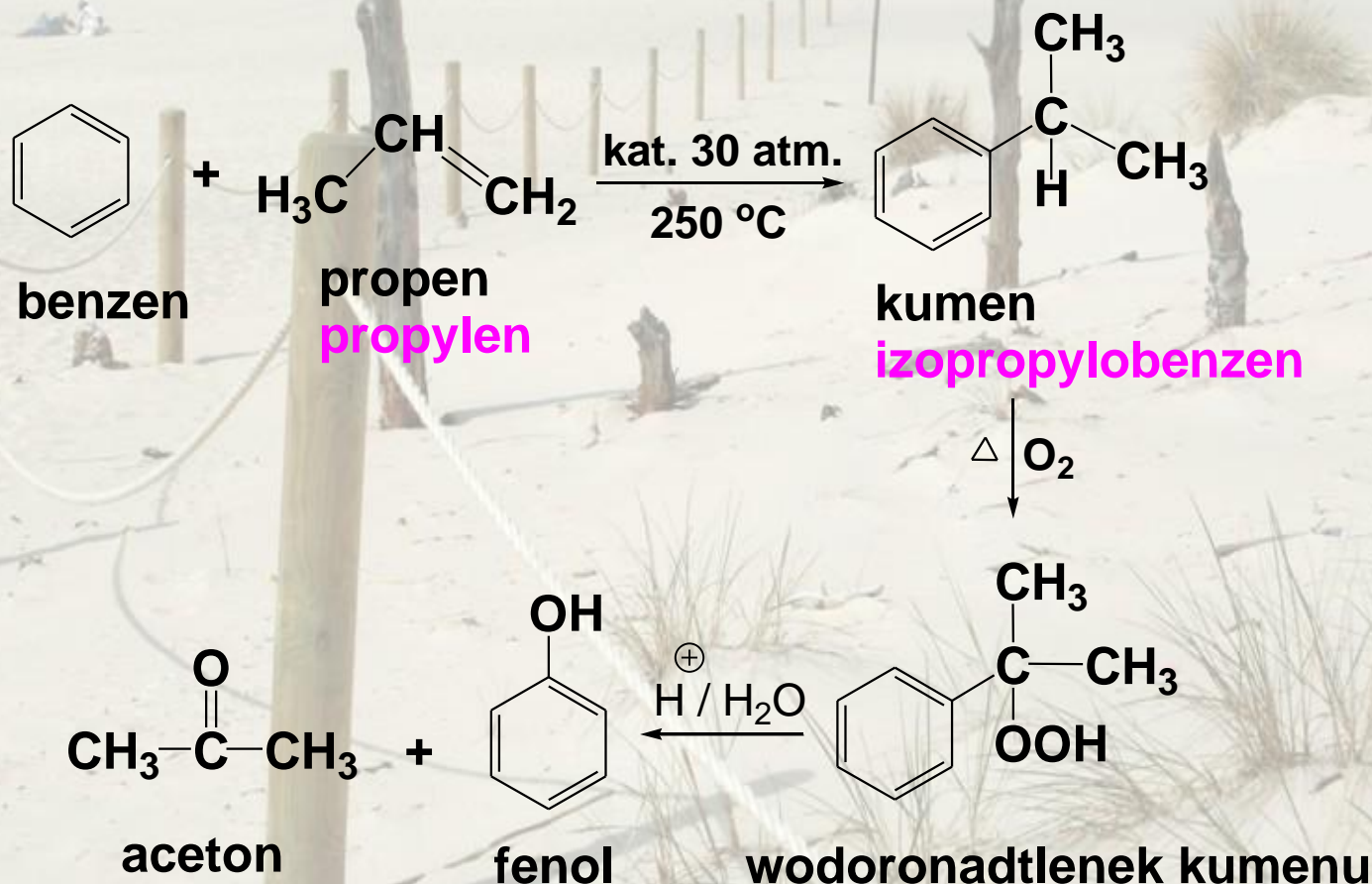


- ◆ **stapianie soli kwasów benzenosulfonowych ze stałym NaOH**

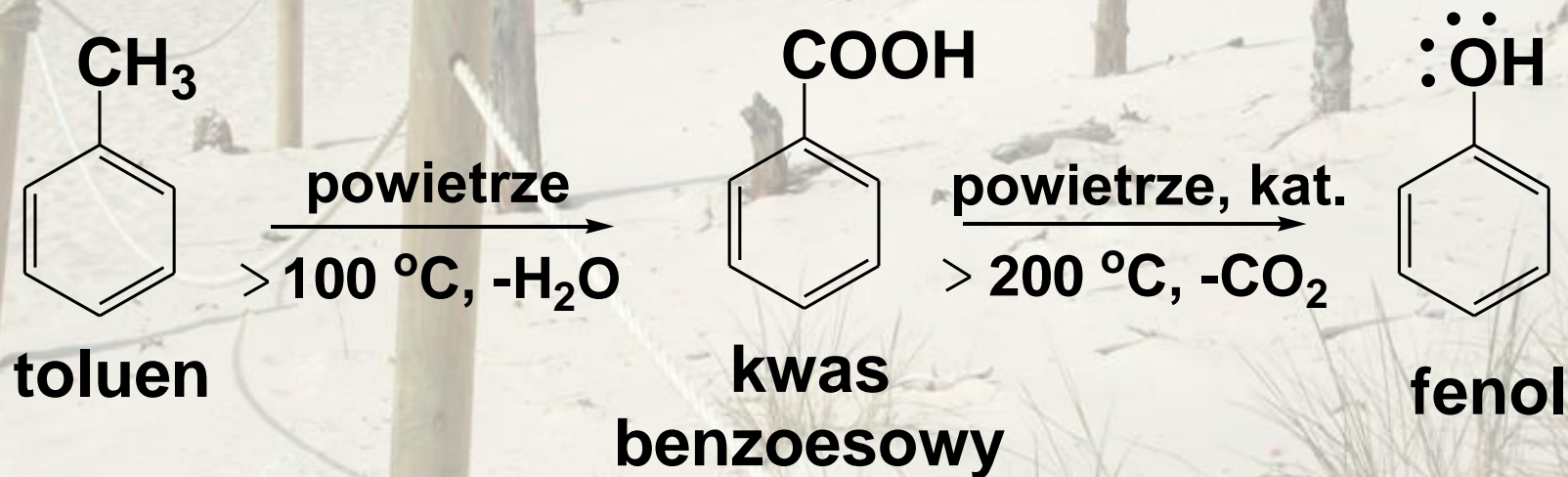


Zarówno zasadowa hydroliza chlorobenzenu jak i reakcja stapiania soli nie są obecnie wykorzystywane w przemyśle ze względów ekologicznych.

- ♦ **metoda kumenowa** – reakcja benzenu z propenem (propylenem) daje kumen (izopropylobenzen), którego utlenienie prowadzi do wodoronadtlenku kumenu, a jego rozkład do fenolu i acetonu:



- ♦ **utlenianie toluenu** – jedna ze współczesnych metod otrzymywania fenolu polegająca na utlenianiu toluenu powietrzem w obecności odpowiedniego katalizatora:

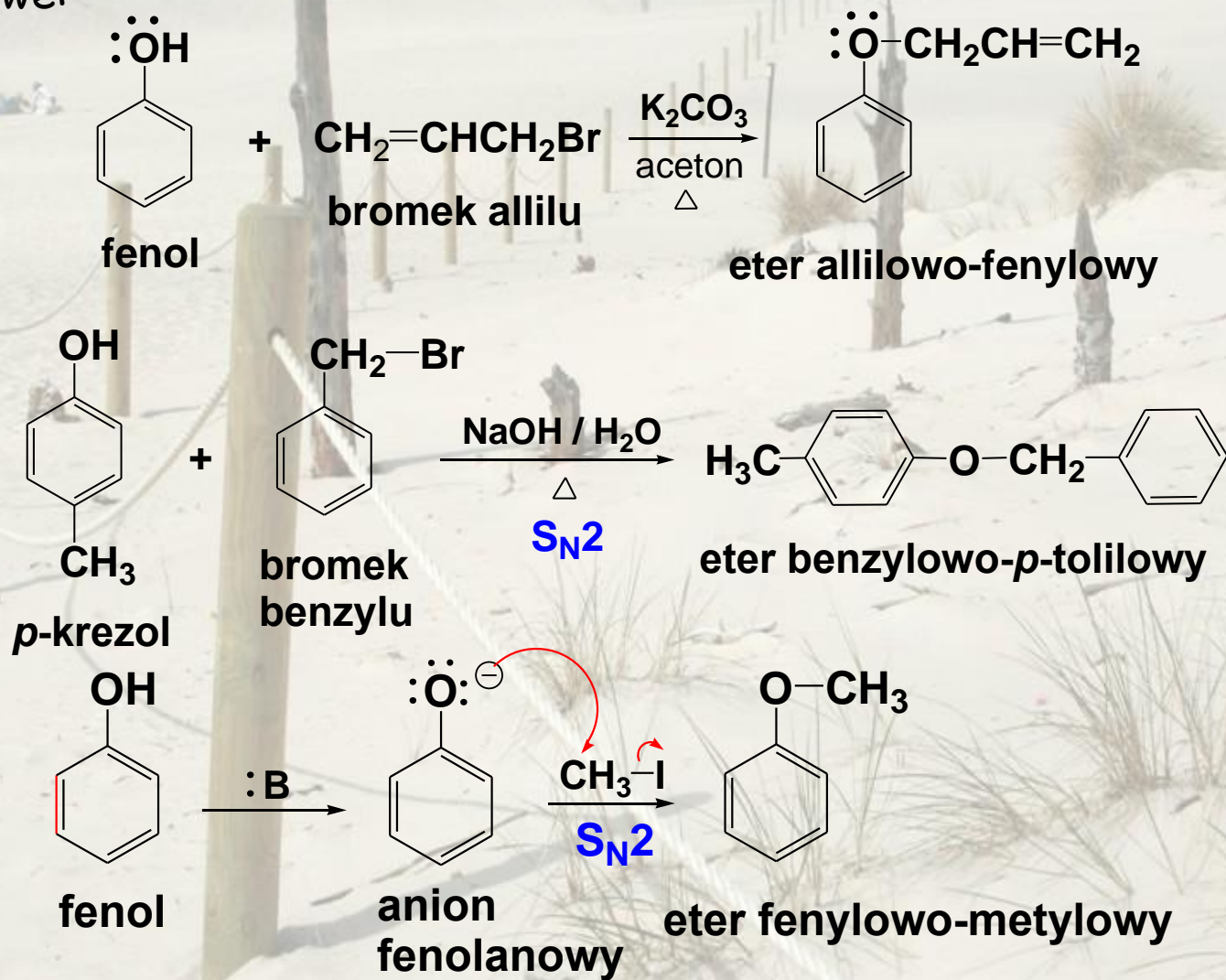




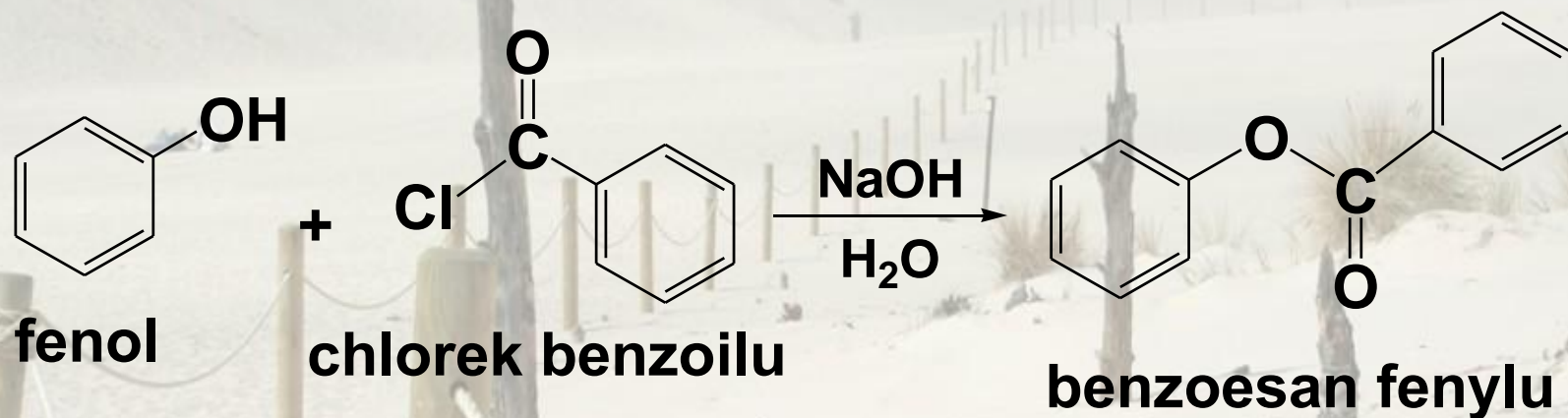
# Reakcje fenoli

## ☺ Reakcje z udziałem grupy hydroksylowej

- w reakcji fenolanów z odczynnikami alkilującymi powstają etery alkilowo-arylowe:

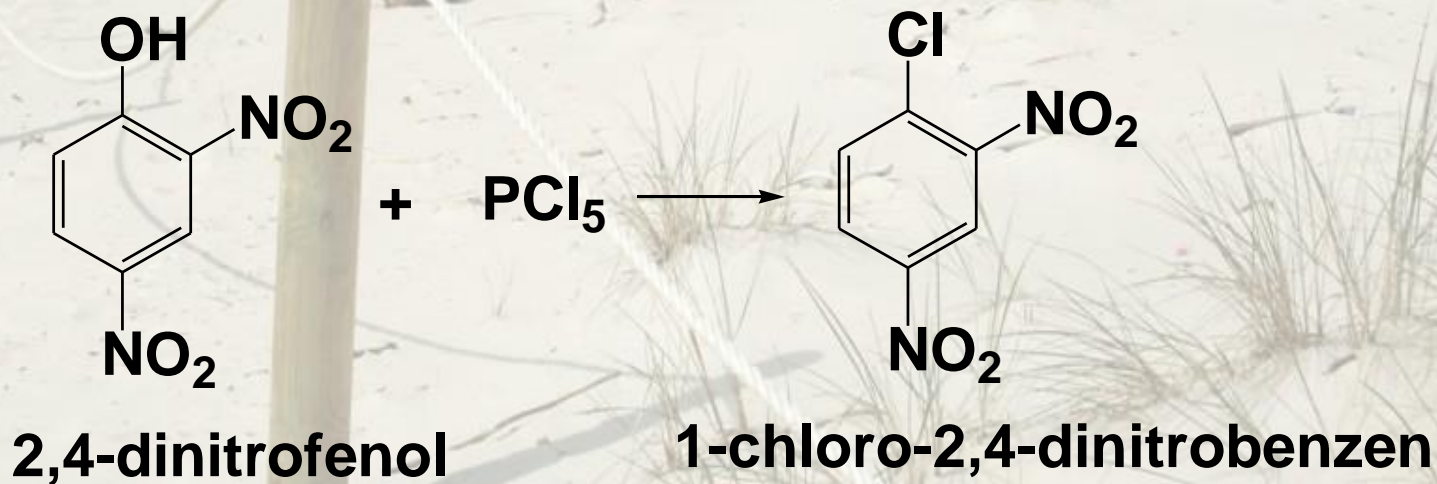
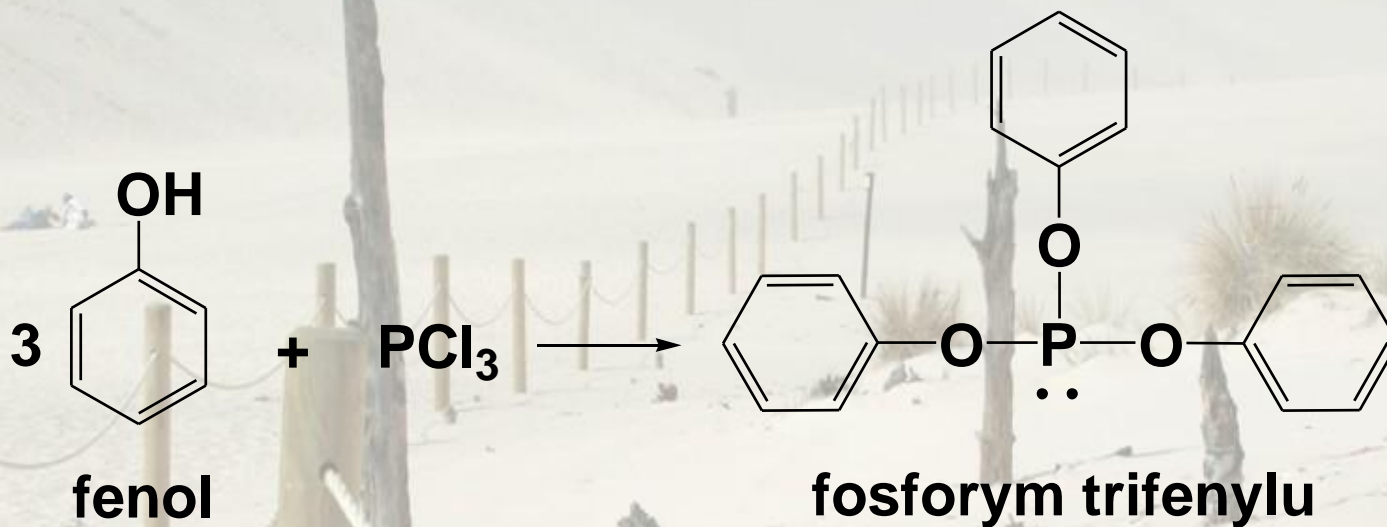


- estryfikacja chlorkiem kwasowym lub bezwodnikiem kwasowym:



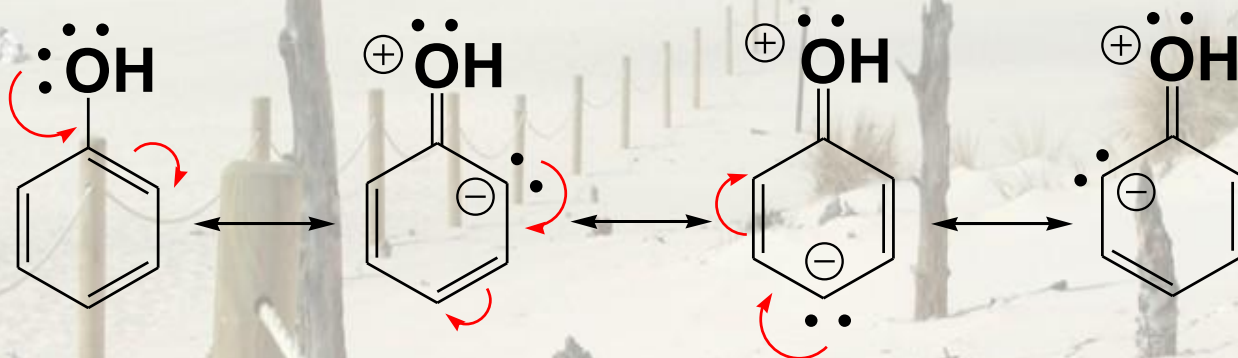
Wytrząsanie w środowisku zasadowym fenoli z halogenkami kwasowymi lub bezwodnikami (prowadzi do estrów), a z aminami aromatycznymi daje amidy, nosi nazwę reakcji *Schottena-Baumann*

■ reakcje z halogenkami fosforu ( $\text{PX}_3$  i  $\text{PCl}_5$ )

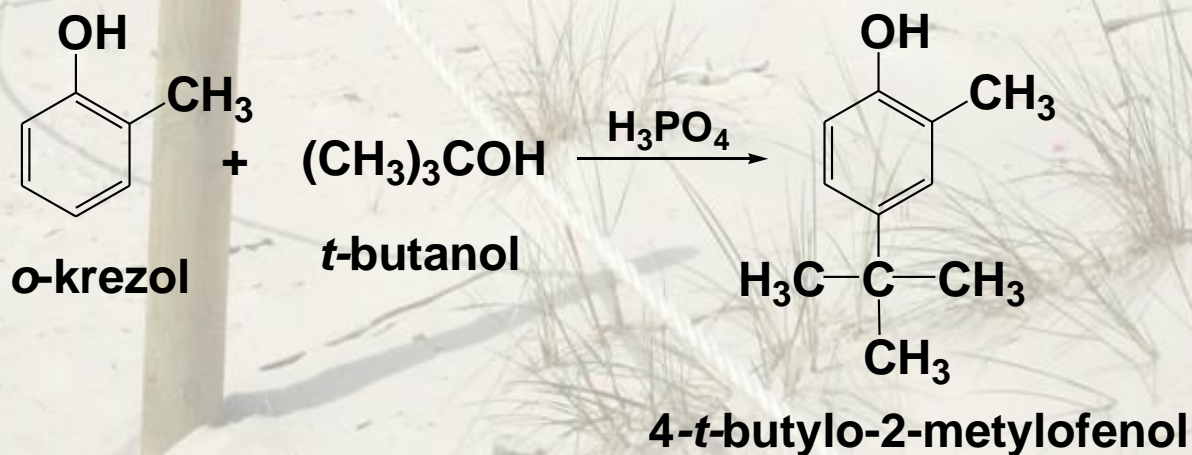




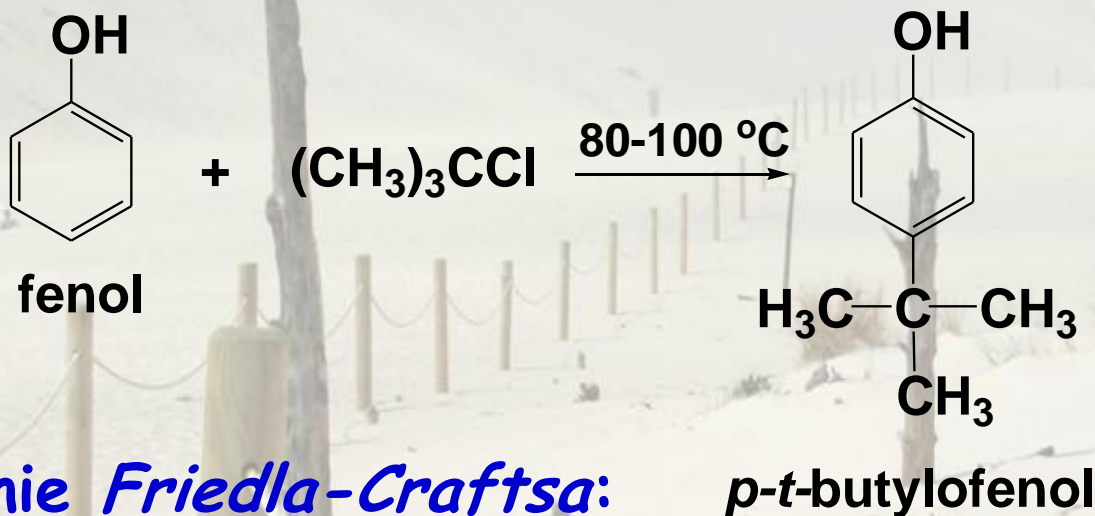
☺ **Reakcje substytucji elektrofilowej ( $S_E$ )** - grupa OH w fenolach jest podstawnikiem silnie aktywującym (elektronodonorowym, +M) pierścień aromatyczny na  $S_E$  i kierującym w pozycje *orto* i *para*:



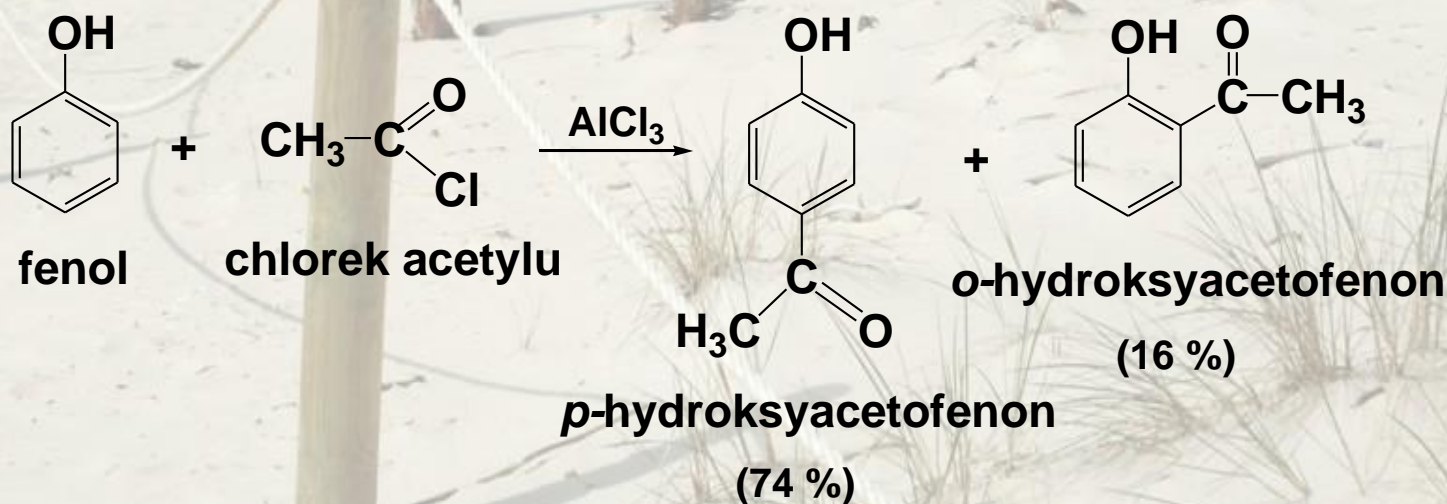
- ♦ Alkilowanie fenoli alkenami czy alkoholami 2° lub 3° prowadzi się w obecności kwasu protonowego, np.  $H_2SO_4$  lub HF:



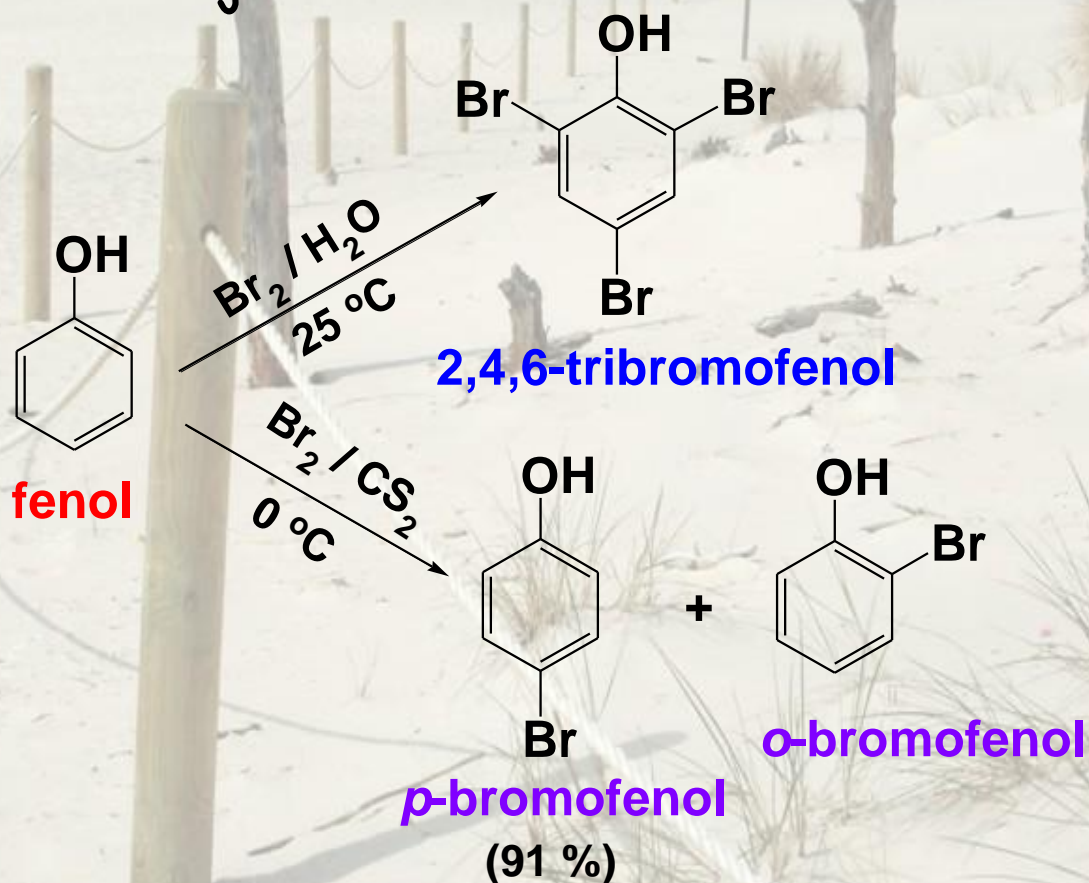
Fenol można alkilować chlorkiem *t*-butylu lub *t*-pentylu w podwyższonej temperaturze bez katalizatora:



### Acylowanie *Friedla-Craftsa*:

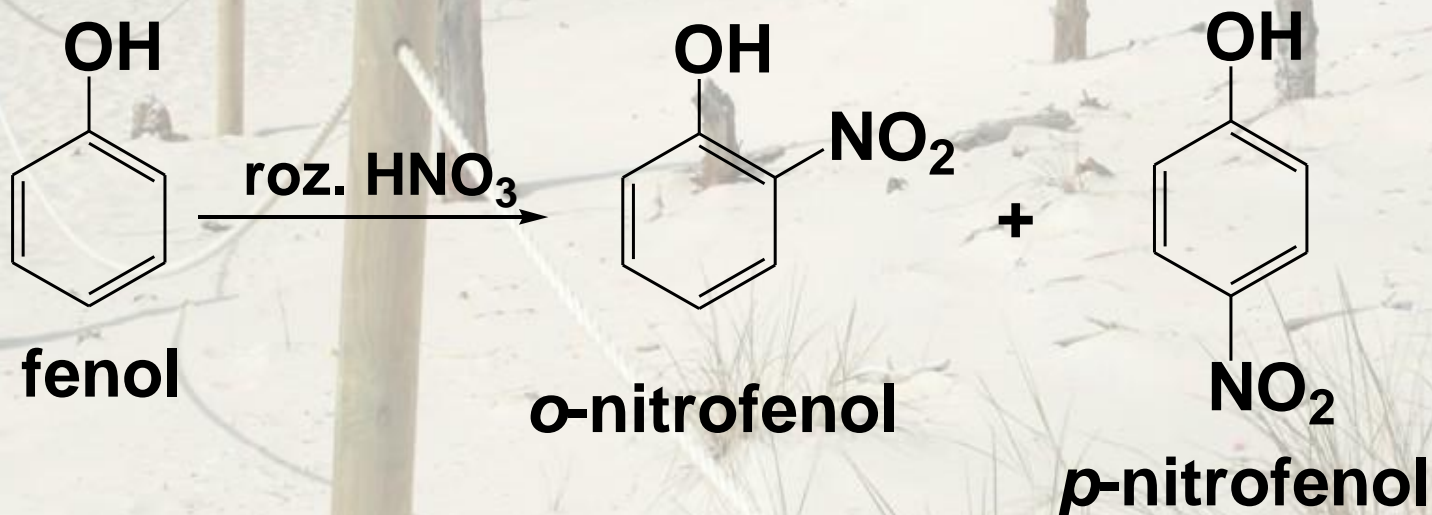


- ♦ **Bromowanie** – bromowanie fenolu w wodzie lub kwasie octowym daje 2,4,6-tribromofenol, natomiast bromowanie w rozpuszczalniku niepolarnym, np.  $\text{CS}_2$  w niskiej temperaturze daje *p*-bromofenol jako główny produkt reakcji:

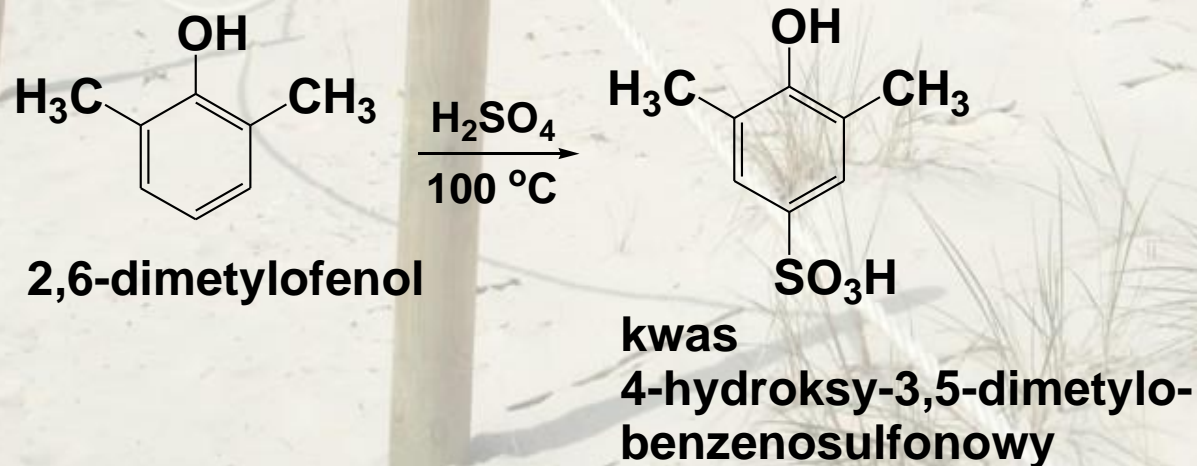
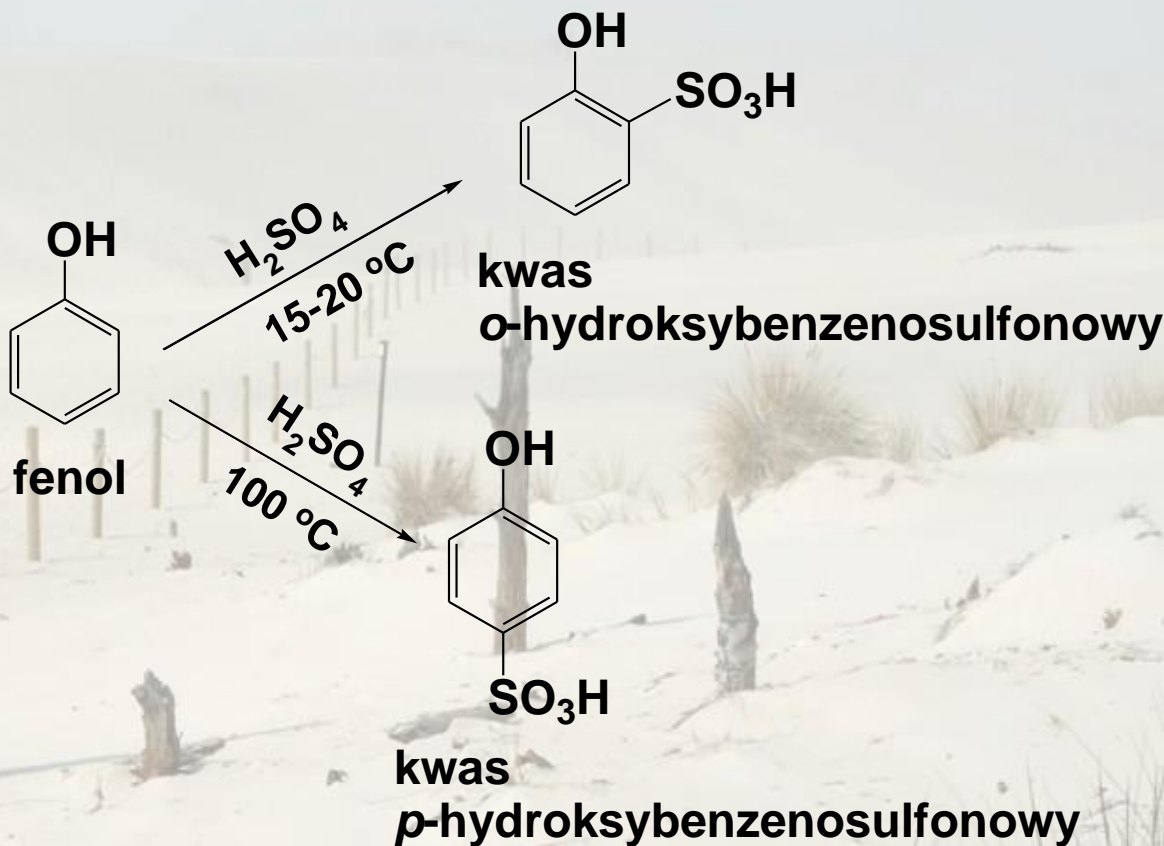




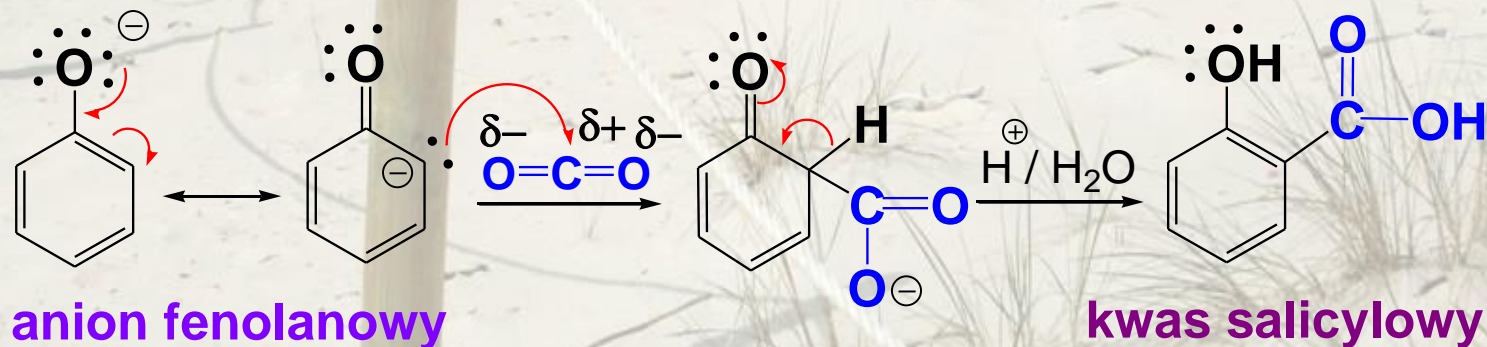
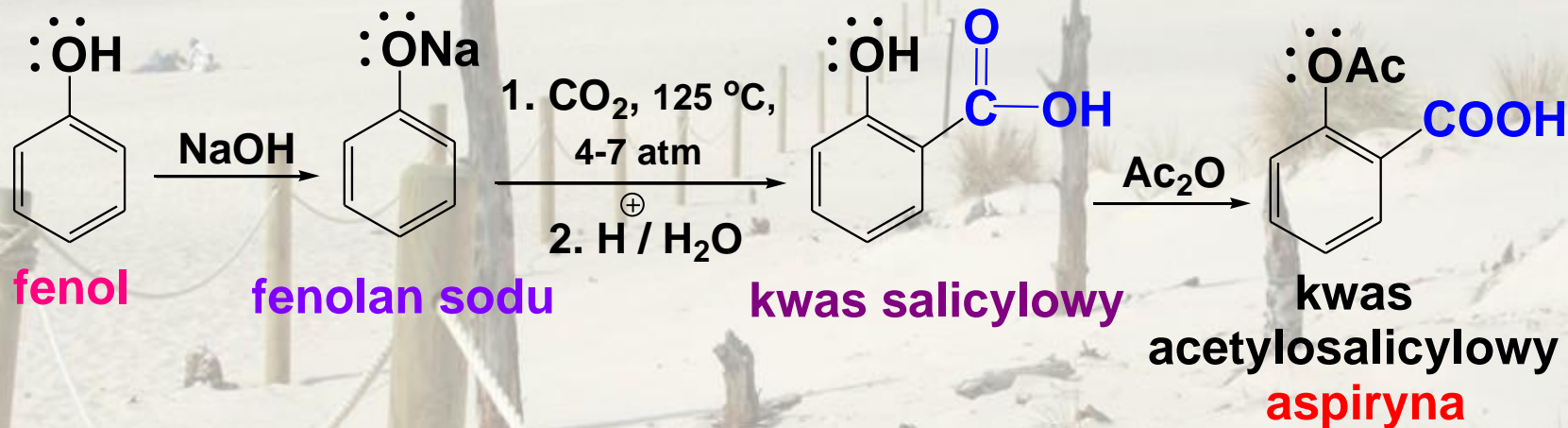
- ♦ **Nitrowanie** – fenole są bardzo podatne na utlenianie dlatego nie można ich nitrować mieszaniną nitrującą stężonego  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nitrowanie fenolu roz. (40%)  $\text{HNO}_3$  daje mieszaninę *o*- i *p*-nitrofenoli:



- ♦ **Sulfonowanie** -  
regioselektywność  
reakcji w  
zależności od  
temperatury:

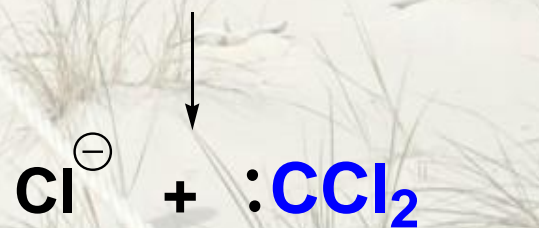
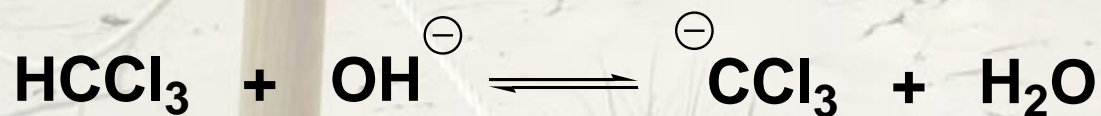
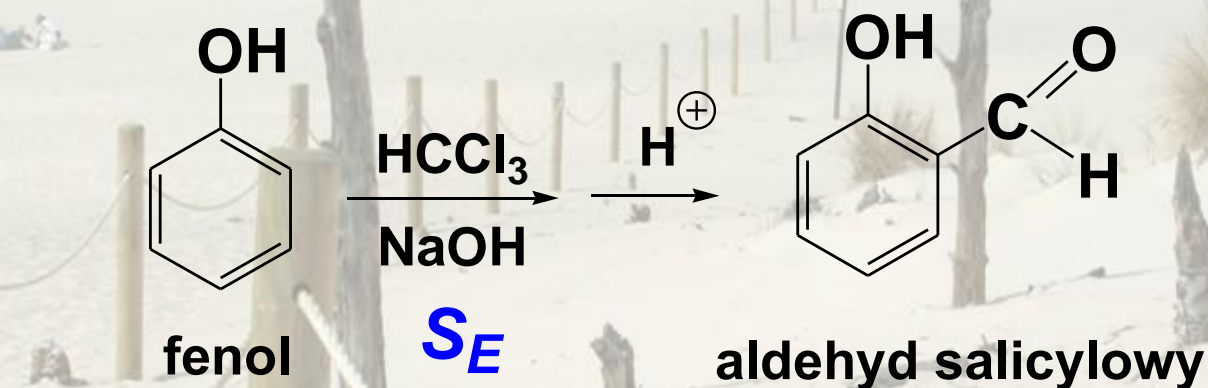


😊 **Reakcja Kolbego** (karboksylowanie Kolbego-Schmitta) - przemysłowa metoda otrzymywania kwasu salicylowego, substratu w syntezie aspiryny.





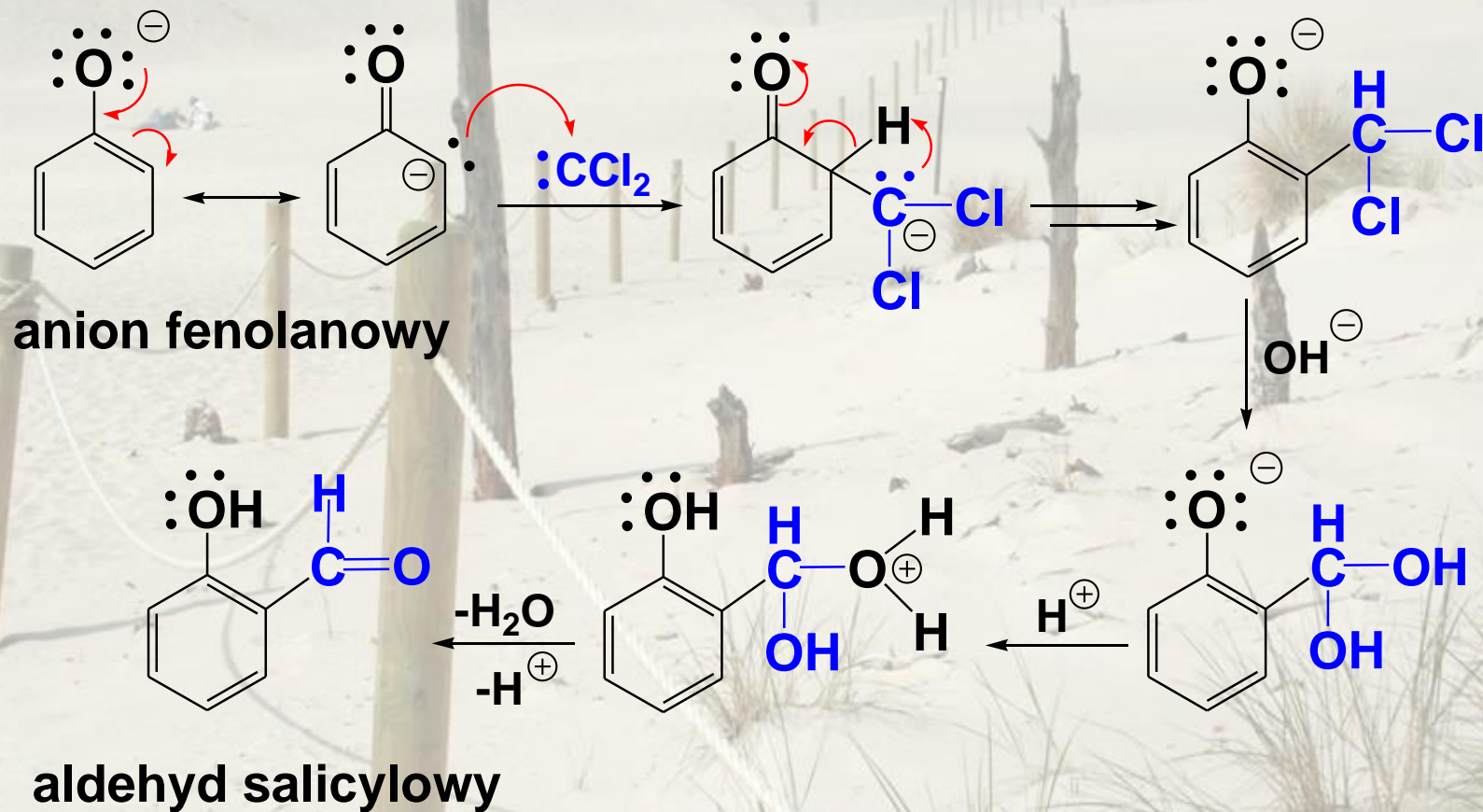
☺ **Reakcja Reimera-Tiemanna** – reakcja fenoli z chloroformem w środowisku zasadowym, w wyniku której otrzymujemy *o*- i *p*-hydroksyaldehydy w stosunku 4:1.



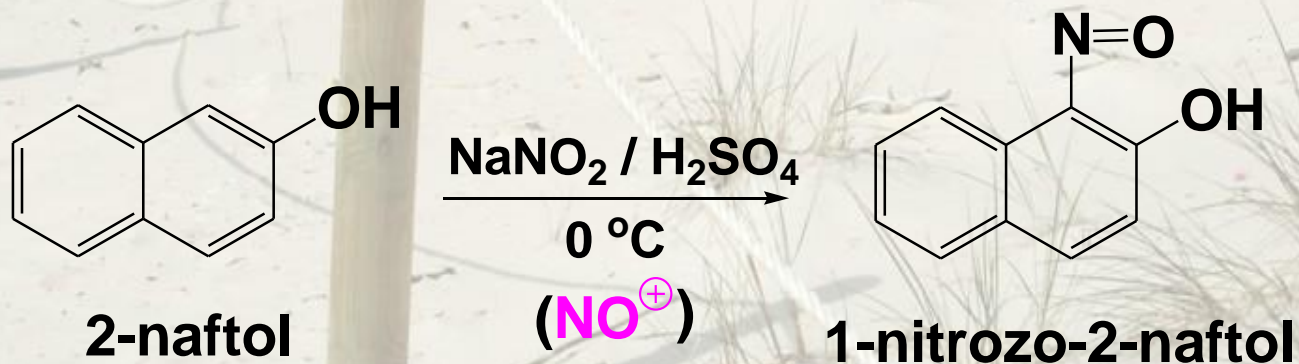
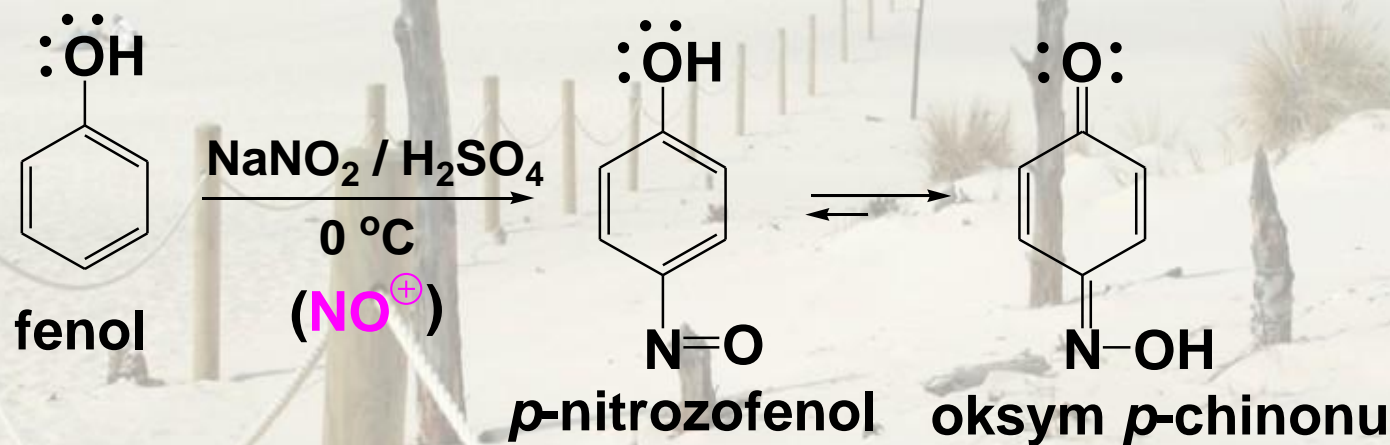
dichlorokarben

**odczynniki elektrofilowe**

# Mechanizm reakcji

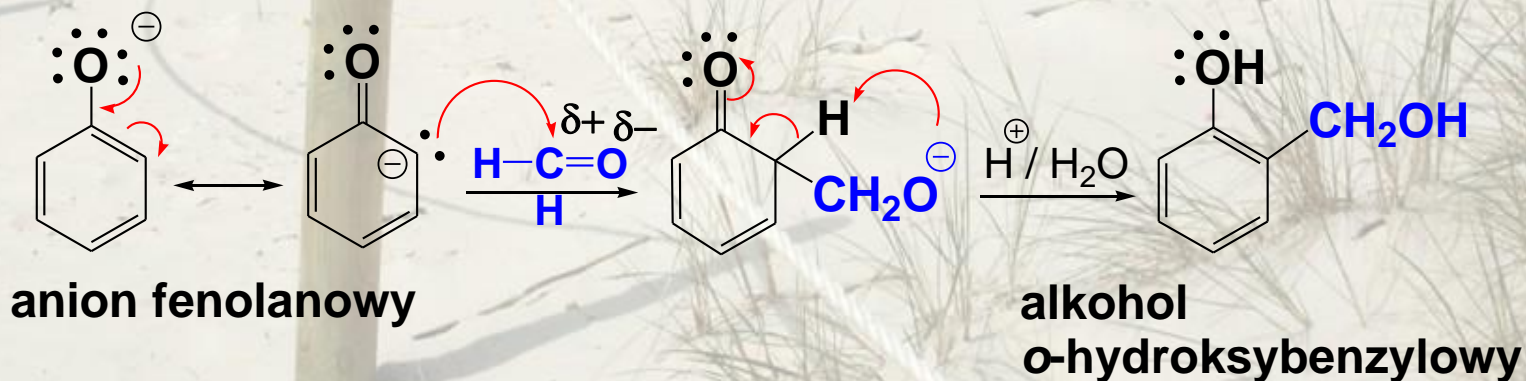
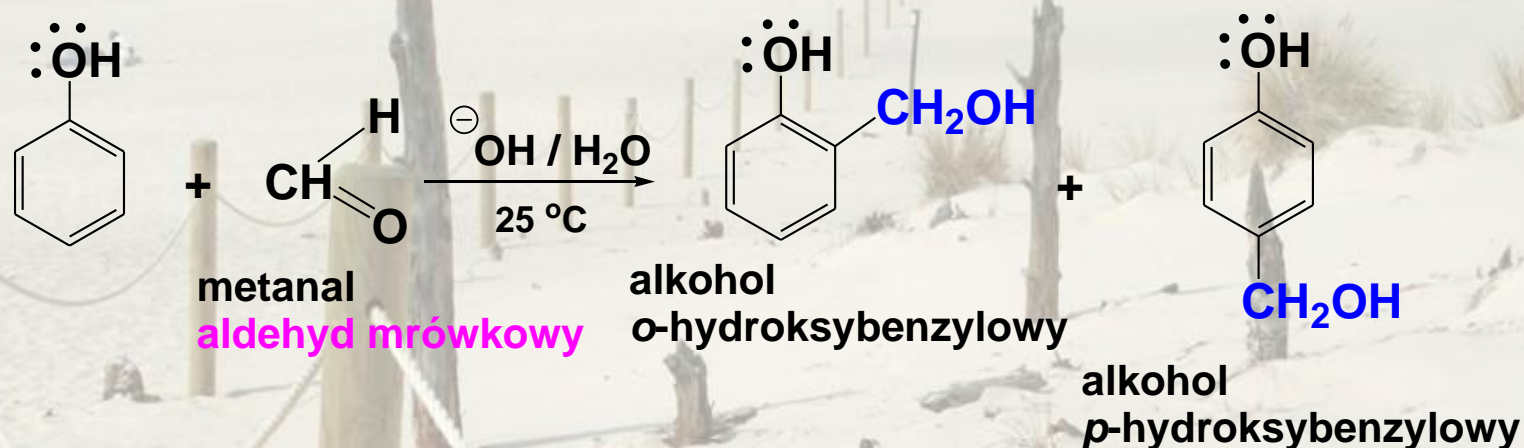


☺ **Nitrozowanie fenolu** – fenol w reakcji z kwasem azotowym(III) daje *p*-nitrozofenol, który ulega przemianie tautomerycznej do oksymu *p*-chinonu:

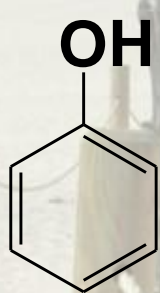




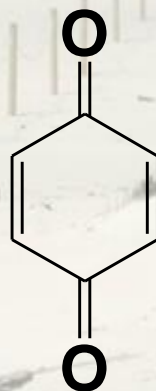
☺ **Reakcja fenoli z aldehydami** – fenol w środowisku zasadowym reaguje z metanalem dając alkohole *o*- i *p*-hydroksybenzylowe:



☺ **Utlenianie fenoli** – otrzymywanie chinonów (chinony nie są związkami aromatycznymi, nie zachowują się też jak sprzężone diketony, stanowią odrębną klasę związków organicznych):



**fenol**



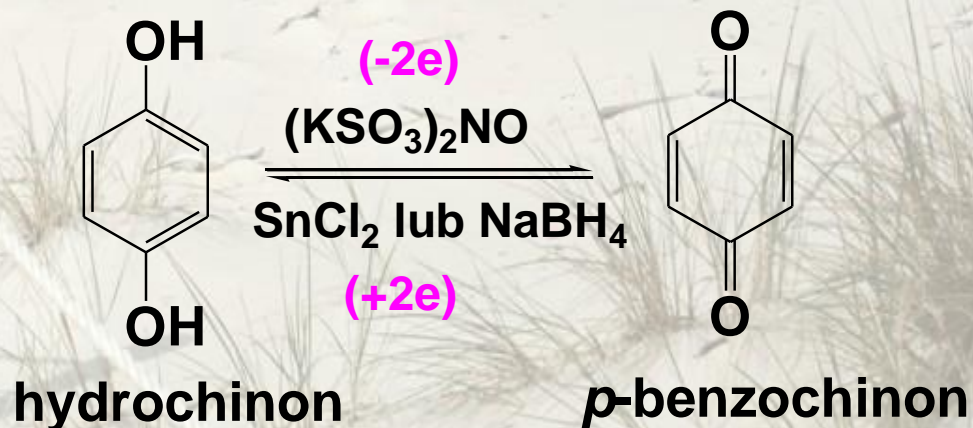
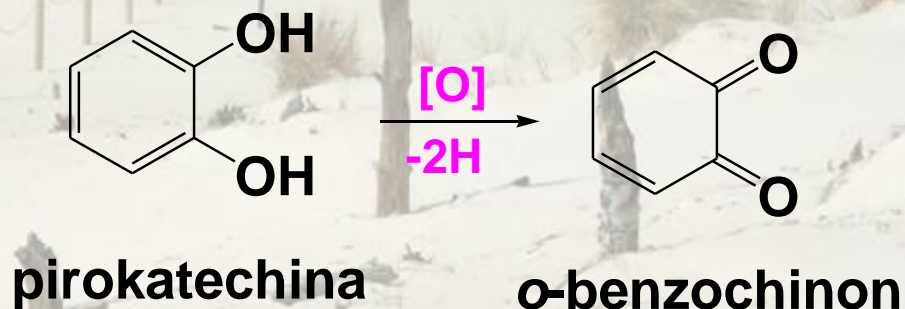
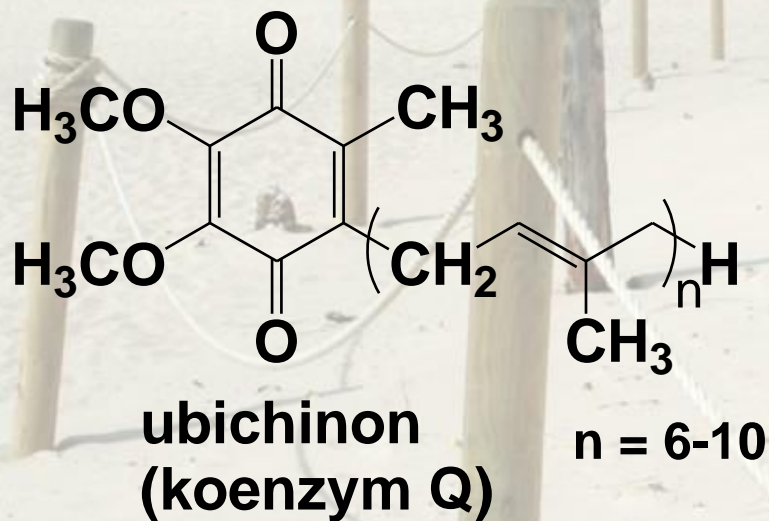
**p-benzochinon**

**p-chinon**

**chinon**

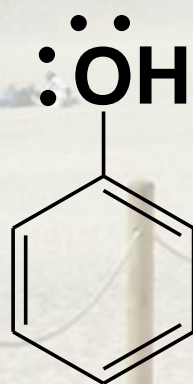
**[O]:**  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CrO}_3 / \text{AcOH}$ ;  
 $(\text{NaSO}_3)_2\text{NO}$  (nitrozodisulfonian sodu,  
sól Fremy'ego)

Układ chinonowy występuje w wielu związkach biologicznie czynnych, pełniąc ważną rolę w biochemicznych reakcjach redoks. Przykładem takich związków są ubichinony zwane również koenzymami Q, które w reakcjach biochemicznych działają jako utleniacze, biorą udział w procesach przenoszenia energii, w tym w oddychaniu.

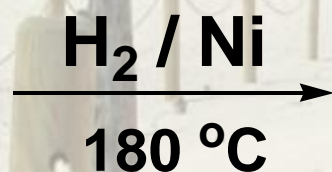




## ☺ *Uwodornienie fenoli*



**fenol**



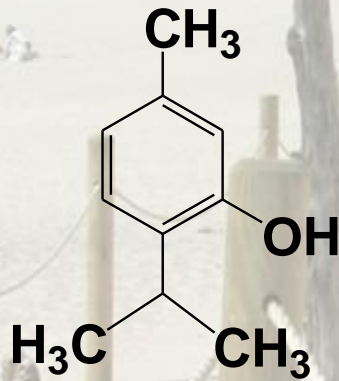
**cykloheksanol**

(pojawia się również cykloheksanon)

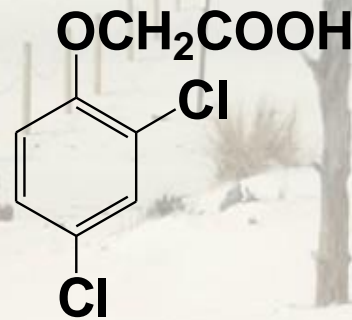
## Zastosowanie fenolu

- ☺ Fenol należy do bardzo toksycznych związków, powoduje trudno gojące się oparzenia oraz martwicę przenikającą do głębszych warstw skóry;
- ☺ wykazuje właściwości bakteriobójcze i przez długi okres czasu pod nazwą **krezolu** (czy lizol) był stosowany jako popularny środek dezynfekujący. Obecnie, ze względu na dużą toksyczność stosowany jest w lecznictwie sporadycznie, między innymi w dermatologii (w leczeniu niektórych chorób skóry) czy w stomatologii (np. **tymol** - do wyjaławiania oczyszczonych ubytków przed ich wypełnieniem);
- ☺ stosowany jest do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, np. bakelitu;
- ☺ leków, np. aspiryna, salicylan sodu stosowany jest przeciw reumatyzmowi, salicylan fenylu i salicylan 2-naftyłu - do odkażania jelit;

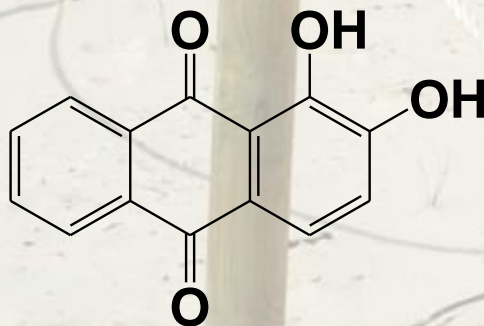
- ☺ detergentów;
- ☺ herbicydów, np. kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy;
- ☺ barwników, np. alizaryna (czerwony barwnik do wełny);
- ☺ do konserwacji drewna, np. pentachlorofenol.



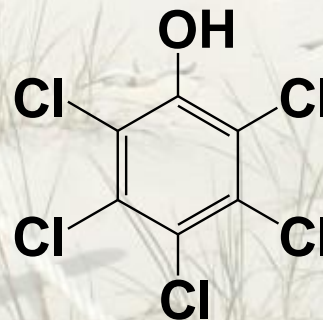
tymol



kwas  
2,4-dichlorofenoksyoctowy



alizaryna

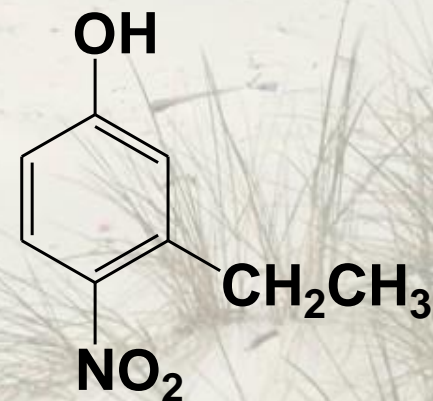
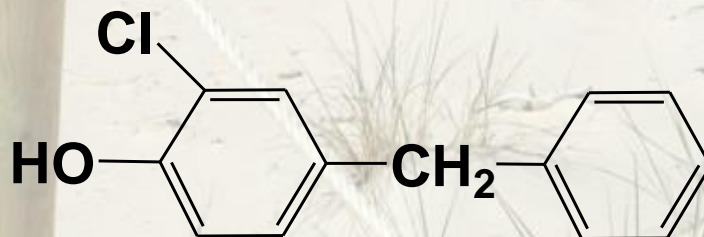
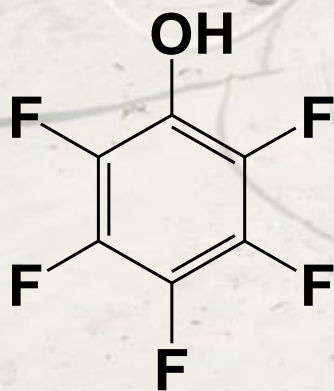
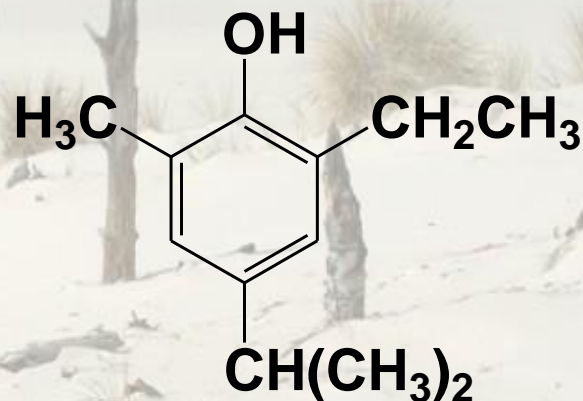
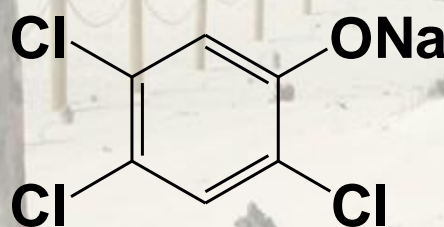
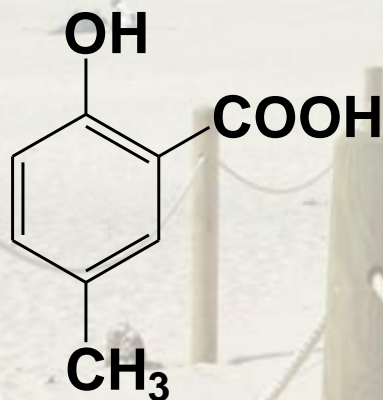


pentachlorofenol



# Przykładowe pytania

1. Podaj nazwy następujących związków:



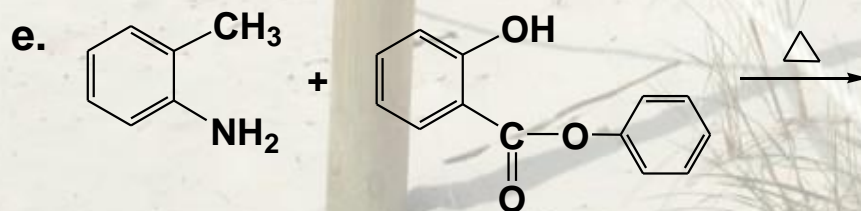
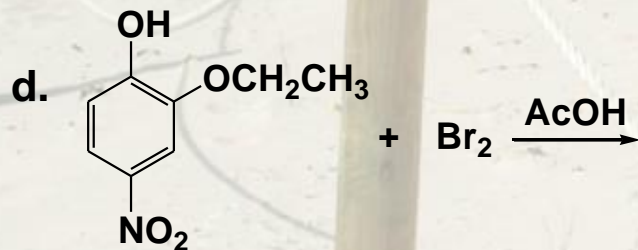
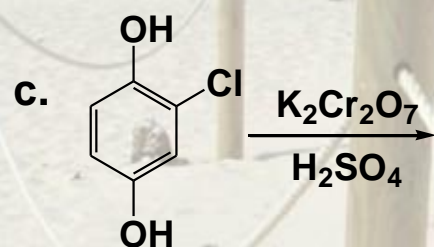
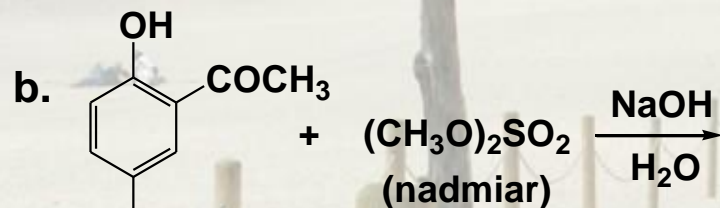
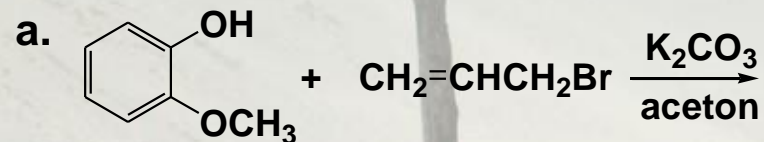
2. Jakie produkty (wzór + nazwa) otrzymasz w następujących reakcjach:

- a. fenol + wodorek sodu
- b. produkt z punktu (a) + bromek etylu
- c. produkt z punktu (a) + siarczan dimetylu
- d. produkt z punktu (a) + *p*-toluenosulfonian butylu
- e. produkt z punktu (a) + bezwodnik octowy
- f. *o*-krezol + chlorek benzoilu
- g. *m*-krezol + tlenek etylenu
- h. 2,6-dichlorofenol + brom
- i. eter fenylowo-izopropylowy + nadmiar bromowodoru,  $\Delta$

3. W każdej z następujących par związków podkreśl silniejszy kwas i uzasadnij

- a. 2,4,6-trimetylofenol i 2,4,6-trinitrofenol
- b. 2,6-dichlorofenol i 3,5-dichlorofenol
- c. fenol i 4-cyjanofenol
- d. 3-nitrofenol i 4-nitrofenol
- e. 2,5-dinitrofenol i 2,6-dinitrofenol

#### 4. Podaj produkty następujących reakcji:





5. Jak otrzymać fenol:
  - a. z anizolu
  - b. z octanu fenylu
  - c. z kwasu benzenosulfonowego
  - d. z wodorosiarczanu fenylooksoniowego
6. Wchodząc z *p*-metylofenolu przedstaw mechanizm otrzymywania *p*-metyloanizolu.
7. Uzasadnij, który związek jest silniejszym kwasem: fenol czy propan-1-ol.
8. Jaki produkt (wzór + nazwa) otrzymasz w reakcji kwasu pikrynowego z chlorkiem tionylu. Podaj mechanizm tej reakcji.
9. Jak rozdzielić mieszaninę:
  - a. alkoholu benzyłowego z *o*-krezolem
  - b. nitrobenzenu z *m*-nitrofenolem
  - c. *p*-nitrotoluenu z *p*-krezolem
10. Mając do dyspozycji fenol otrzymać:
  - a. kwas acetylosalicylowy
  - b. cykloheksano
  - c. kwas pikrynowy
  - d. eter etylowo-fenylowy
  - e. octan fenylu



*Dziękuję za uwagę*