



Fenoly

Cholevová Jana
Masarykova univerzita



Fenoly

OBSAH

ÚVOD	5
OBEČNÁ CHERAKTERISTIKA	5
NÁZVOSLOVÍ FENOLŮ	6
Řešené příklady k procvičení	7
Úkoly k samostatnému řešení.....	8
VLASTNOSTI FENOLŮ	9
Otázka pro zvědavé chemiky č. 1	9
Kyselost a bazicita.....	9
Řešené příklady k procvičení	11
Úkoly k samostatnému řešení.....	13
PŘÍPRAVA A VÝROBA FENOLŮ	13
NEJDŮLEŽITĚJŠÍ FENOLY	15
Fenol.....	15
Dvojsytné fenoly	15
Kresoly	15
1-Naftol a 2-naftol.....	15
Kyselina pikrová.....	16
REAKCE FENOLŮ	16
Reakce fenolů s alkalickými hydroxidy	16
Řešené příklady k procvičení	17
Úkoly k samostatnému řešení.....	17
Tvorba esterů.....	18
Fenolátový aniont jako nukleofil.....	18
Elektrofilní aromatická substituce.....	19
Halogenace.....	19
Otázka pro zvědavé chemiky č. 2	19
Nitrace	19
Sulfonace.....	20
Azokopulační reakce	20
Oxidace fenolů	20
SHRUTÍ	22
ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÍDAVÉ CHEMIKY	23



Fenoly

PROCVIČUJ	24
Názvosloví fenolů.....	24
Vlastnosti fenolů.....	24
Reakce fenolů	26
ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ	28
Názvosloví fenolů.....	28
Vlastnosti fenolů.....	28
Reakce fenolů	29



Vysvětlivky



Řešené úkoly k procvičení – úkoly, které jsou umístěny bezprostředně za probranou látkou. Úlohy obsahují postup i správné řešení.



Úkoly k samostatnému řešení – úkoly, jejichž správné výsledky jsou zobrazeny na konci daného cvičení.



Otázka pro zvědavé chemiky – úloha na zamyšlení, jejímž řešením si lze prohloubit znalosti chemie. Znalost odpovědi není bezprostředně nutná pro zvládnutí základní probírané látky.



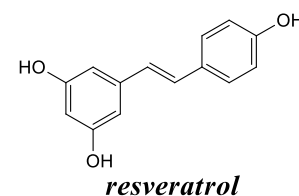
Fenoly

ÚVOD

Fenol je látka, kterou lidé znali už před několika stoletími. Historie této látky je velmi zajímavá a převratné především bylo použití fenolu v medicíně. Fenol (dříve známý pod názvem **kyselina karbolová**) se už na začátku 19. století používal jako desinfekční prostředek v nemocnicích. Tuto látku začal používat Joseph Lister, který jako první začal v medicínské praxi dbát na ochranu proti mikroorganismům. V této kyselině umýval všechny chirurgické nástroje, myl si v ní ruce a dokonce ji rozprašoval po operačním sále. Nemocnice pak měla charakteristickou vůni této látky. Díky fenolu bylo možné provádět první sterilní operace. Používání fenolu, jako dezinfekčního prostředku, znamenal obrovský přelom v medicíně. Mnohonásobně klesl počet hnisavých komplikací po operacích a více lidí se uzdravilo.

Fenolické látky se jako desinfekce používají dodnes. Jsou také aktivními látkami mnoha desinfekčních prostředků v domácnosti. Fenoly však neslouží pouze jako desinfekce. Přírodní fenolické látky najdeme v mnoha rostlinách a potravinách. Jsou to přírodní antioxidanty, které můžeme najít v různých částech rostlin. Příkladem přírodního polyfenolu je např. **resveratrol**, který se nachází v hojném množství ve slupkách červeného vína. Resveratrol má antioxidantní, protizánětlivé, antiinfekční a protirakovinné vlastnosti a celkově je velmi prospěšný pro lidský organismus.

Joseph Lister
(1827 – 1912)
Používání kyseliny karbolové nejprve vyvolalo vlnu kritiky. Později se ukázalo, že úmrtnost na hnisavé komplikace se po aseptických operacích a amputacích rapidně snížila.

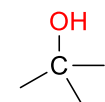


OBEČNÁ CHERAKTERISTIKA

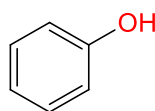
Co to fenoly jsou? Jsou to aromatické hydroxysloučeniny, které mají hydroxylovou skupinu –OH vázanou přímo na aromatickém kruhu. Fenoly mají stejnou funkční skupinu jako alkoholy, jejich chemické i fyzikální vlastnosti se však liší. Z vazebných poměrů vyplývá, že alifatické alkoholy mají hydroxylovou skupinu vázanou k sp^3 -hybridizovaný atom uhlíku, fenoly mají tuto skupinu vázanou k sp^2 -hybridizovaný atom uhlíku aromatického kruhu.

Charakteristika

Enoly s –OH skupinou na sp^2 atomu uhlíku jsou specifickými alkoholy, nejsou ani alifatickými alkoholy ani fenoly.



alkohol



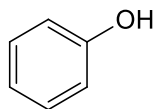
fenol

Fenoly můžeme podobně jako alkoholy rozdělit podle počtu hydroxylových skupin –OH na fenoly jednosytné a vícesytné.

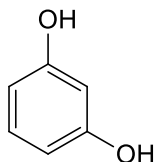
Klasifikace fenolů



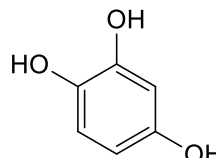
Fenoly



jednosytný
fenol



dvojsytný
fenol



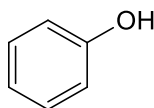
trojsytný
fenol

NÁZVOSLOVÍ FENOLŮ

Systematické názvy fenolů se tvoří podle stejných pravidel jako u alkoholů. Podle substitučního principu se k názvu základního uhlovodíku připojí přípona **-ol**. Pokud je v molekule přítomná jiná charakteristická skupina, která má vyšší prioritu než hydroxyskupina, použijeme k vyjádření přítomnosti hydroxyskupiny předponu **hydroxy-**.

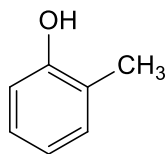
Tyto názvy se však prakticky nepoužívají. K pojmenování nejběžnějších fenolů se nejčastěji využívají **triviální** nebo **polotriviální** názvy.

Systematický název nejjednoduššího fenolu je **fenol**.

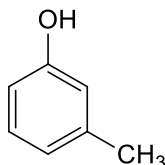


fenol

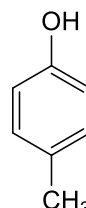
Od toluenu se odvozují tři polohové izomery **methylofenolů**. Triviálními názvy označujeme tyto látky jako **kresoly**.



ortho-kresol
2-methylfenol



meta-kresol
3-methylfenol



para-kresol
4-methylfenol

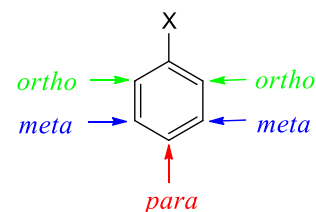
Názvosloví

Počet hydroxylových skupin fenolu vyjadřujeme násobítkami předponami (jedničku vynecháváme).

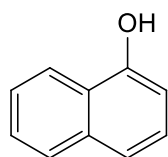
*Poté dostáváme **-diol, -triol, ...***

Název fenol je také skupinové označení pro všechny látky, které obsahují hydroxylovou skupinu –OH vázanou přímo na aromatickém kruhu.

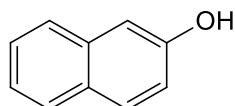
Obecné schéma ortho-, meta- a para- poloh



Triviální nebo polotriviální názvy nejdůležitějších fenolů:



1-naftol



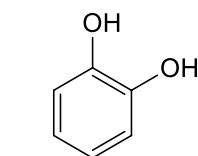
2-naftol

Triviální názvosloví

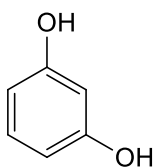
Umístění lokantů u naftolů před kmenem názvu je povolenou výjimkou. Číslování naftalenu je dané.



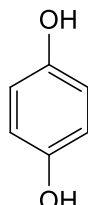
Fenoly



pyrokatechol

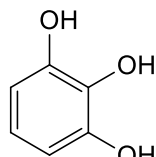


resorcinol

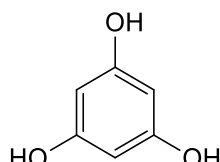


ortho-hydrochinon

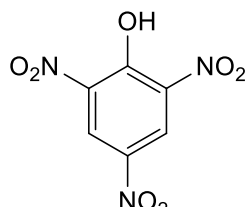
Alternativní názvy pro pyrokatechol a resorcinol jsou také pyrokatechin a resorcin.



pyrogallol



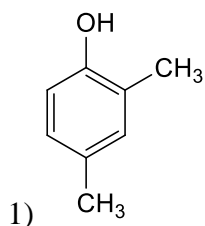
florglucinol



kys. pikrová

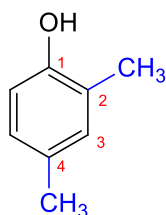
Řešené příklady k procvičení

Pojmenujte následující sloučeniny:



Řešení:

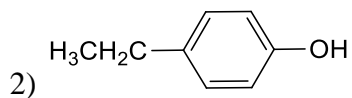
- Vidíme, že se jedná o hydroxysloučeninu, která má jednu $-OH$ skupinu navázanou přímo na benzenovém kruhu. Jedná se tedy o fenol, respektive jeho derivát.
- Na fenolu jsou vázané dva substituenty. Identifikujeme, že se jedná o metylové skupiny. Počet těchto substituentů vyjádříme pomocí násobící předpony di-.
- Cyklus očíslováme od atomu uhlíku s $-OH$ skupinou tak, abychom dostali co nejmenší soubor lokantů.



1,4-dimethylfenol



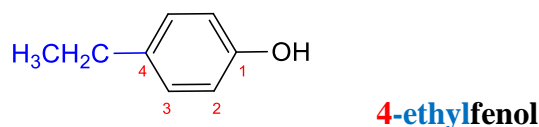
Fenoly



Řešení:

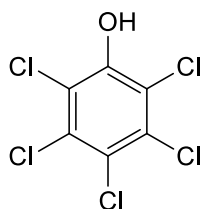
(a) Opět vidíme, že se jedná o fenol, který nese jeden substituent.

(b) Tentokrát se jedná o ethyl, který je navázaný v poloze 4.



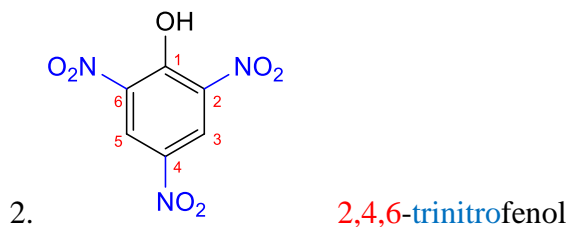
Úkoly k samostatnému řešení

1. Pojmenujte následující molekulu:



2. Napiš vzorec sloučeniny, která má název 2,4,6-trinitrofenol:

Řešení:



Pentachlorfenol se používá jako ochranný prostředek na dřevo. Je však otázkou, jak dlouho se bude používat, protože před rokem byl navržen na seznam zakázaných látek podle Stockholmské úmluvy.



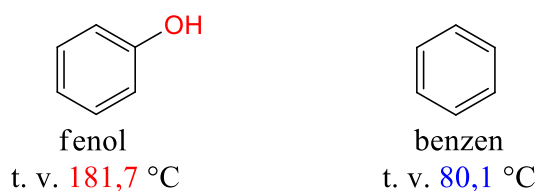
Fenoly

VLASTNOSTI FENOLŮ

Vlastnosti fenolů

Fenoly jsou bezbarvé kapaliny nebo krystalické látky charakteristického zápachu, leptají pokožku a sliznici. Ve vodě se rozpouštějí poměrně málo. Platí, že vícesytné fenoly se ve vodě rozpouštějí lépe než jednosytné, což je způsobeno přítomností více polárních –OH skupin. Z jednosytných fenolů je ve vodě nejlépe rozpustný fenol.

V porovnání s příslušnými uhlovodíky mají fenoly vyšší teploty varu.



Otázka pro zvědavé chemiky č. 1

Řekli jsme si, že fenoly mají vyšší teploty varu než uhlovodíky. Pokuste se vysvětlit, proč tomu tak je.

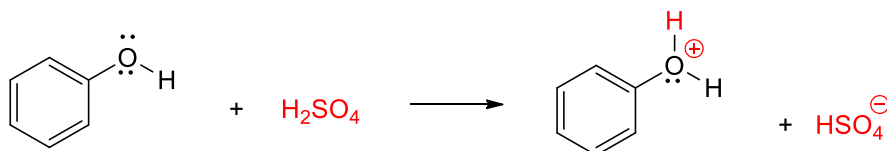


Kyselost a bazicita

Kyselost a bazicita

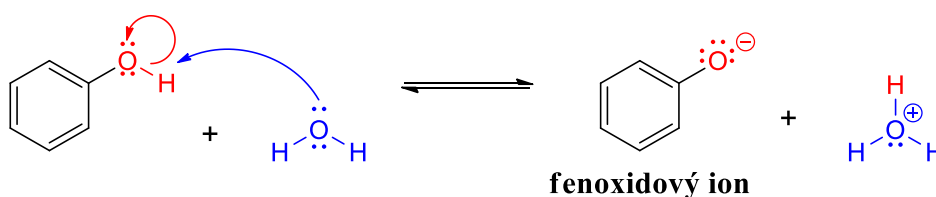
Fenoly se chovají podobně jako alkoholy a voda. Jsou jak slabé **kyseliny** (vazba uhlík – kyslík je polární, také vazba kyslík – vodík je polární a náchylná k heterolytickému štěpení), tak i slabé **báze** (díky přítomnosti dvou volných elektronových párů na kyslíku, kdy jeden může poutat proton kyseliny). Mají tedy **amfoterní** charakter.

Reakce fenolů se silnými kyselinami:



Molekuly fenolu mohou odevzdávat protony molekulám vody za vzniku iontu H_3O^+ a **fenoxidového** aniontu ArO^- .

$\text{Ar} = \text{aryl}$
(zbytek aromatického uhlovodíku)



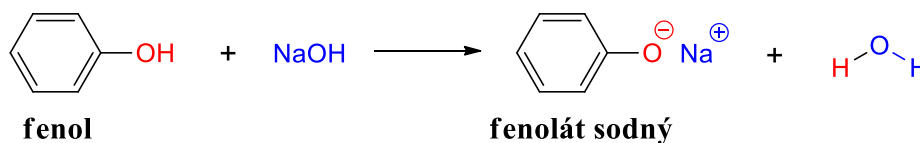
Vznik
fenoxidového aniontu



Fenoly

V prostředí alkalického hydroxidu vzniká **fenolát (fenoxid)** a **voda**.

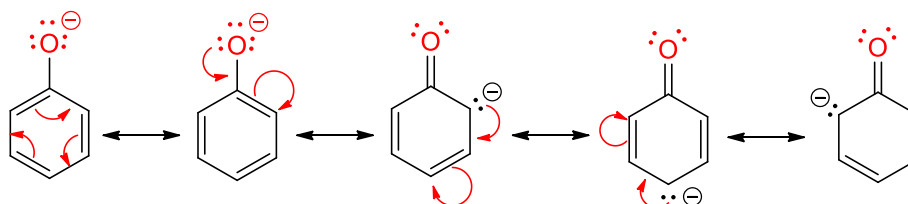
Vznik fenolátu sodného



Fenolát také můžeme nazývat **fenoxid**

Fenoly jsou mnohem kyselější než alifatické alkoholy. Je to způsobeno tím, že vzniklý fenoxidový ion je stabilizován v důsledku delokalizace záporného náboje na benzenovém jádře. Elektronový pár v *p*-orbitalu atomu kyslíku se překryje s *p*-orbitaly π -systému aromátu, vzniká rozsáhlejší konjugovaný systém, což molekulu stabilizuje. Díky tomu je fenoxidový ion slabší bázi než anion alkoholátový (proto je také předchozí rovnováha posunuta výrazně více doprava než v případě alifatických alkoholů). Jeho konjugovaná kyselina, tedy **fenol**, bude proto **silnější kyselinou**.

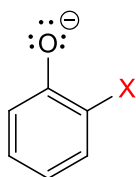
Rezonanční struktury fenolátového aniontu ukazují, že se záporný náboj kromě atomu kyslíku koncentruje také v polohách *ortho* a *para*.



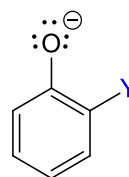
Rezonanční struktury fenoxidového aniontu

Kyselost fenolů se může měnit v závislosti na typu navázaného substituentu. Tyto deriváty pak mohou být kyselější než fenol, ale také méně kyselé. Fenoly s **elektronakceptorními** substituenty jsou **kyselější**. Tyto substituenty snižují elektronovou hustotu na aromatickém jádře. A záporný náboj ve fenolátovém aniontu je rozprostřen po větší ploše, což znamená, že molekula je stabilnější. Pokud vykazuje substituent záporný mezomerní efekt, můžeme napsat více rezonančních struktur, což ukazuje větší rozptření elektronové hustoty. Tím reakční rovnováhu acidobazické reakce posuneme více směrem k pravé straně rovnice. Naopak **elektrondonorní** skupiny **snižují kyselost**.

Vliv substituentu na kyselost fenolu je nejsilnější, když se substituent nachází v *ortho* nebo *para* pozici.



X = elektronakceptorní skupina
stabilizuje fenoxidový ion,
což vede ke zvýšení kyselosti fenolu



Y = elektrondonorní skupina
destabilizuje fenoxidový ion,
což vede ke snížení kyselosti fenolu

X může být např.
–NO₂, –CN,
–COR, ...

Y může být např.
–CH₃, –NH₂,
–SH, ...



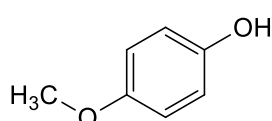
Fenoly

Experiment

Že je fenol ve vodě špatně rozpustný, si můžeme jednoduše ukázat. Pokud smícháme fenol s vodou např. ve zkumavce, vytvoří se nám dvě odlišné fáze. Po přidání hydroxidu sodného nebo draselného se fenol přemění na fenolát, který už je ve vodě rozpustný, a dvě fáze nám ve zkumavce zmizí. Následným okyselením se fenol ze své soli opět uvolní a vytvoří druhou fázi nebo emulzi.

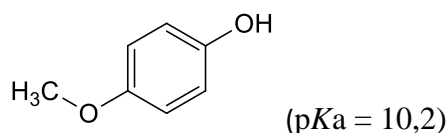
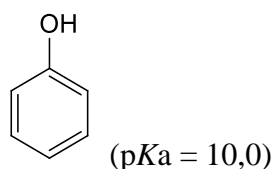
Řešené příklady k procvičení

1. Určete, zda tato látka bude kyselejší nebo méně kyselá v porovnání s fenolem:

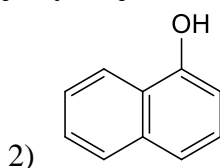
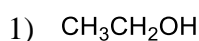


Řešení:

- Vidíme, že se jedná o substituovaný fenol.
- Substituentem je skupina $-\text{OCH}_3$. Nyní se musíme rozhodnout, jestli se jedná o elektronakceptorní nebo elektrondonorní skupinu.
- Kyslík ve skupině $-\text{OCH}_3$ má volné elektronové páry, které se mohou zapojit do konjugace s benzenovým kruhem, zároveň kyslík nemůže přijmout při odvozování rezonančních struktur elektronový pár. Došlo by k překročení elektronového oktetu kyslíku. Naopak může elektronový pár do konjugace poskytnout a elektronový oktet mu zůstane. Kyslík ve skupině $-\text{OCH}_3$ má zároveň záporný indukční efekt. V těch to případech však má větší vliv efekt mezomerní. Proto se $-\text{OCH}_3$ chová jako elektrondonorní skupina.
- Řekli jsme si, že tyto skupiny mají za následek destabilizaci fenoxidového iontu, což vede ke snížení kyselosti.
- Tato sloučenina tedy bude **méně kyselá než fenol**.



2. Určete která z těchto látek je kyselejší:

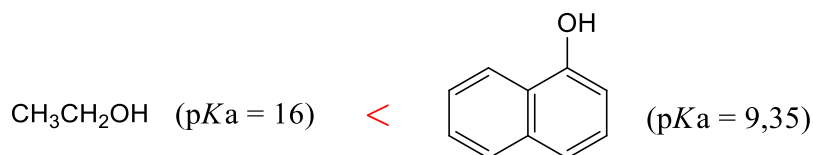




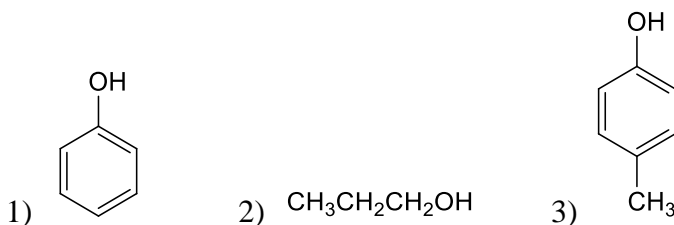
Fenoly

Řešení:

- (a) Nejprve musíme identifikovat, o jaké látky se jedná. První sloučenina je alifatický alkohol, ethanol. Druhá látka je jednosytný fenol, 1-naftol.
- (b) Odevzdají-li molekuly proton molekule vody, bude u fenoxidového iontu negativní náboj rozložen po celém kruhu, naopak u alkoholátového iontu bude negativní náboj soustředěn pouze na kyslíkovém atomu.
- (c) Tím je alkoholátový anion silnější bázi než fenoxidový, **naftol je tedy silnější kyselinou než alkohol.**

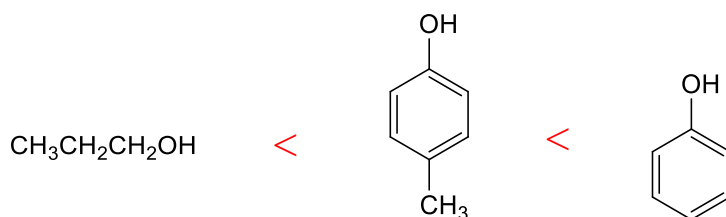


3. Seřad'te tyto látky podle vzrůstající kyselosti:



Řešení:

- (d) Opět si nejprve musíme identifikovat, o jaké látky se jedná. V nabídce máme fenol, alkohol a substituovaný fenol.
- (e) V předchozím příkladu jsme si objasnili, že fenoly jsou silnější kyseliny než alkoholy. Můžeme tedy říct, že propanol je z těchto látek nejméně kyselý.
- (f) Zbývá nám tedy rozhodnout, zda je kyselejší fenol nebo *para*-kresol.
- (g) *para*-Kresol obsahuje methylovou skupinu $-\text{CH}_3$. Tento substituent je elektrondonorní, proto destabilizuje fenoxidový ion, což má za následek snížení kyselosti oproti fenolu.
- (h) Nejméně kyselý je tedy propanol ($\text{p}K_a = 16,1$), následuje *para*-kresol ($\text{p}K_a = 10,3$) a nejvíce kyselý je zde fenol ($\text{p}K_a = 10,0$).

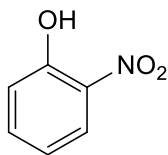




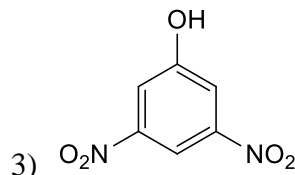
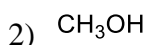
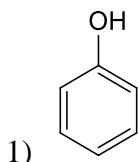
Fenoly

Úkoly k samostatnému řešení

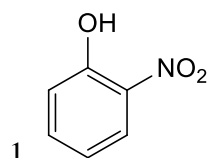
1. Určete, zda je následující sloučenina kyslejší nebo méně kyselá než fenol:



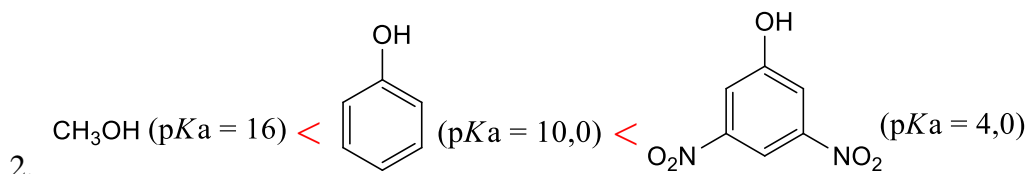
2. Seřad'te tyto látky podle vzrůstající kyselosti:



Řešení:



je kyslejší než fenol, $pK_a = 7,2$ (obsahuje elektronakceptorní substituent v *ortho* pozici na aromatickém jádře).



PŘÍPRAVA A VÝROBA FENOLŮ

Příprava a výroba

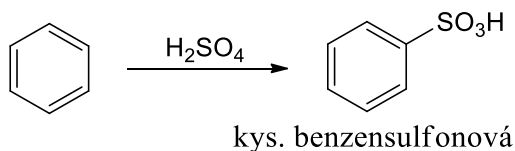
Nejdříve byl fenol izolován z **černouhelného dehtu**, který obsahuje hlavně fenol a kresoly, později se také začal cíleně vyrábět chemicky.

V ČR se ročně vyrobí asi 250 tun fenolu

Starší metodou přípravy fenolů je reakce, ve které dochází k tavení aromatických sulfonových kyselin s alkalickými hydroxidy. Prvním krokem reakce je sulfonace benzenu nebo jiného aromatického uhlovodíku konc. kyselinou sírovou nebo oleem za zvýšené teploty. Produktem této reakce je kyselina benzensulfonová (arensulfonová).

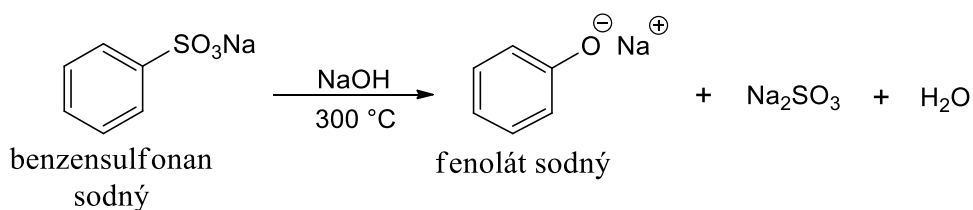


Fenoly

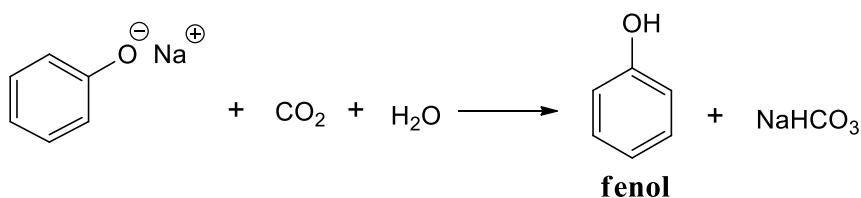


Tavení sulfonových kyselin s alkalickými hydroxidy

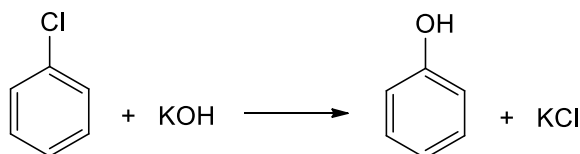
Dále se benzensulfonová kyselina převede na sodnou sůl, která se taví s hydroxidem sodným za vzniku fenolátu sodného.



Posledním krokem je pak vytěsnění fenolu z fenolátu pomocí oxidu uhličitého (kyseliny uhličité) za vzniku fenolu.

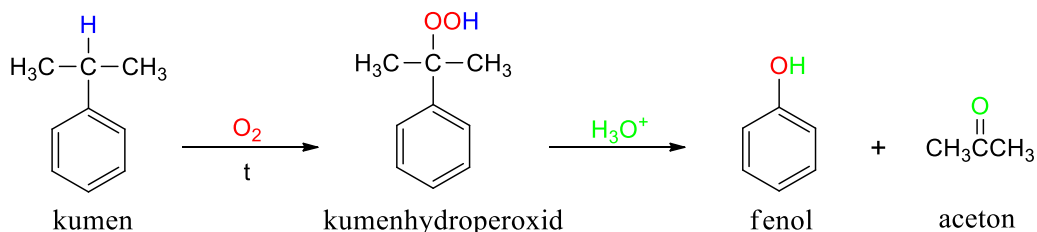


Fenol se dříve vyráběl také alkalickou hydrolyzou halogenarenů. Reakce probíhá za velmi vysokých teplot a tlaků.



Alkalická hydrolyza chlorbenzenu

Dnes se fenol vyrábí především z isopropylbenzenu (kumenu). Radikálovou reakcí s kyslíkem vznikne kumenhydroperoxid, z něhož působením vhodné kyseliny vzniká fenol a aceton.



Výroba fenolu z isopropylbenzenu (kumenu)



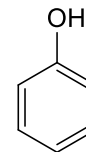
Fenoly

NEJDŮLEŽITĚJŠÍ FENOLY

Fenol

Počátek první světové války byl impulsem pro výrobu syntetického fenolu, který sloužil jako surovina pro výrobu výbušniny kyseliny pikrové (2,4,6-trinitrofenolu). V pozdější době se začal využívat také jako surovina pro výrobu bakelitu. Dnes se pouze v USA vyrobí asi dva milióny tun fenolu za rok.

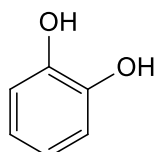
Fenol je bezbarvá krystalická látka charakteristického zápachu, která na vzduchu tmavne. Jeho 2% vodný roztok se používal jako desinfekce pod názvem karbolová voda. Je jedovatý a leptá pokožku. Získává se z černouhelného dehtu, alkalickým tavením chlorbenzenu nebo spolu s acetonem z kumenu. Fenol je jednou ze základních surovin užívaných pro výrobu plastů, syntetických vláken, pesticidů, desinfekčních prostředků, léčiv, barviv a výbušnin.



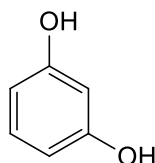
Dvojsytné fenoly

Dvojsytné fenoly **pyrokatechol**, **hydrochinon** a **resorcinol** jsou tuhé, ve vodě rozpustné látky. Pyrokatechol a hydrochinon nejsou na vzduchu příliš stálé, mají silné redukční účinky, a proto jsou součástí řady fotografických vývojek. Oba se snadno oxidují na chinony (viz Reakce fenolů). Redukcí jsou lehce převeditelné na původní fenoly. Resorcinol se užívá v kožním lékařství.

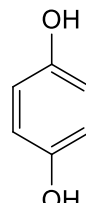
Vícesytné fenoly se ve vodě rozpouštějí lépe než jednosytné



pyrokatechol



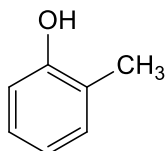
resorcinol



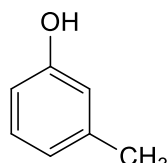
hydrochinon

Kresoly

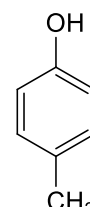
Jsou směsí izomerních **methylfenolů** (*ortho*-, *para*-, *meta*-kresol). Jsou obsaženy v černouhelném dehtu a používají se jako desinfekční prostředky.



ortho-kresol



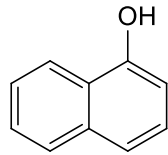
meta-kresol



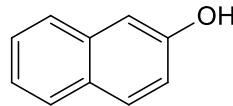
para-kresol

1-Naftol a 2-naftol

Oba jsou hydroxyderiváty naftalenu a slouží jako surovina pro výrobu barviv.



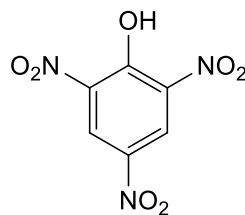
1-naftol



2-naftol

Kyselina pikrová

Kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol, TNP) je silnou kyselinou ($pK_a = 0,4$), která tvoří žluté krystalky, silně hořké chuti. Vyrábí se nitrací fenolu a používá se především jako trhavina (ekrazit).



kys. pikrová

***pikros** znamená
řecky hořký*

*Kyselina pikrová je
silnější kyselinou než
některé karboxylové
kyseliny*

REAKCE FENOLŮ

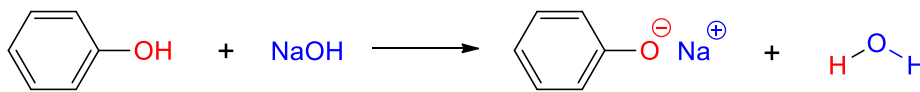
Chemické reakce fenolů mohou probíhat na hydroxylové skupině $-OH$ nebo na aromatickém kruhu.

Reakce fenolů

Reakce fenolů s alkalickými hydroxidy

Jak již víme z předešlých kapitol, fenoly jsou v porovnání s alkoholy i vodou kyselejší, proto přímo reagují s alkalickými kovy i s roztoky alkalických hydroxidů.

*Reakce fenolů
s alkalickými
hydroxidy*

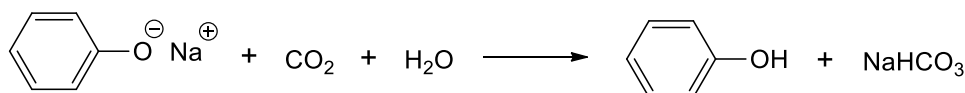


fenol

fenolát sodný

Přestože jsou fenoly velmi slabé kyseliny, lze fenolát snadno převést na fenol reakcí s vodným roztokem oxidu uhličitého (pK_a kyseliny uhličité při disociaci do prvního stupně je 6,35).

*Fenoly jsou velmi
slabé kyseliny, slabší
než např. kyselina
uhličitá*



fenolát sodný

fenol

$pK_a = 10,0$

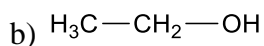
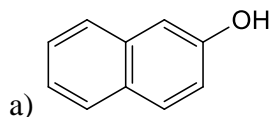
*Fenolát sodný je
velmi slabá báze*



Fenoly

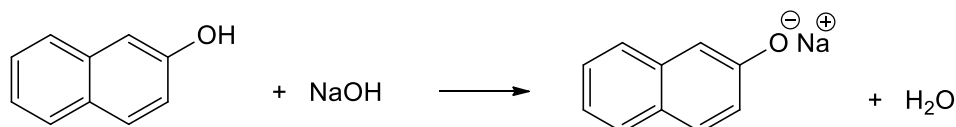
Řešené příklady k procvičení

1. Určete, která z těchto látek bude reagovat s roztokem NaOH, a pokuste se napsat rovnici této reakce:

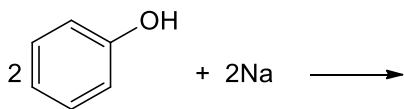


Řešení:

- (a) Nejprve si musíme uvědomit, jaká je povaha nabízených látek. První sloučenina je 2-naftol a druhá ethanol.
(b) Řekli jsme si, že reagovat s roztoky hydroxidů alkalických kovů jsou schopné **fenoly**, protože jsou oproti alkoholům a vodě kyslejší.
(c) 2-Naftol bude reagovat s roztokem NaOH za vzniku naftolátu sodného a vody:

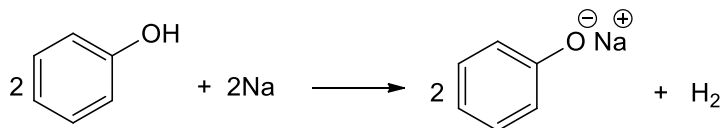


2. Napište produkty následující rovnice:



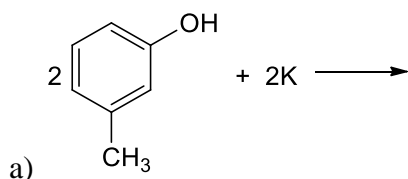
Řešení:

- (d) Fenoly jsou stejně jako alkoholy schopné reagovat s alkalickými kovy díky kyselosti vodíku vázaného v hydroxylové skupině.
(e) Dochází k náhradě vodíku kovem a vzniku fenolátu sodného a vodíku:



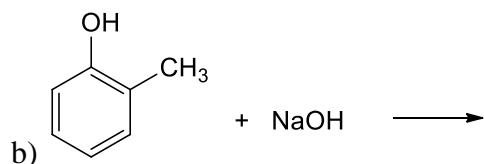
Úkoly k samostatnému řešení

1. Napište produkty následujících reakcí:

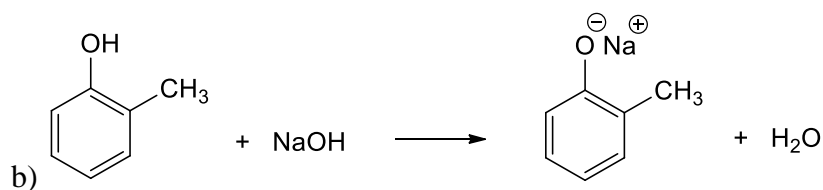
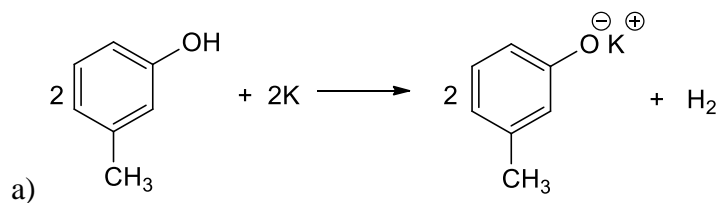




Fenoly

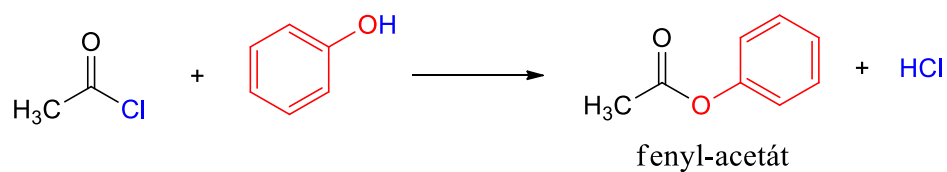


Řešení:



Tvorba esterů

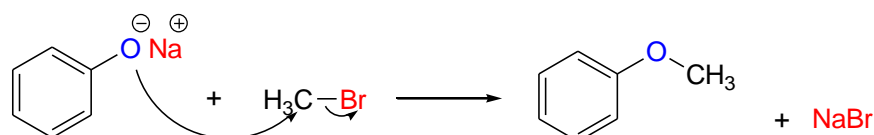
Reakcí acylhalogenidů s fenoly bez přítomnosti Lewisovy kyseliny vznikají estery a příslušný halogenvodík. Podobně mohou estery vznikat i reakcí fenolů s anhydridy kyselin.



Tvorba esterů

Fenolátový aniont jako nukleofil

Fenoláty alkalických kovů mají iontový charakter a používají se v organické syntéze jako nukleofilní činidla. Například reakcí s alifatickými halogenderiváty poskytují alkyl(aryl)ethery.



Fenolátový aniont jako nukleofil



Fenoly

Elektrofilní aromatická substituce

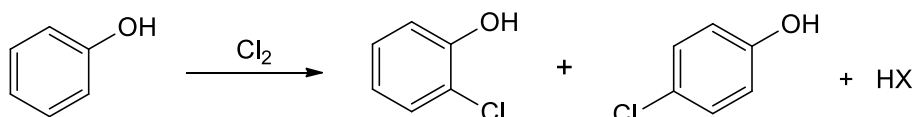
Fenoly jsou aromatické sloučeniny, a proto jednou z důležitých reakcí těchto látek bude **elektrofilní aromatická substituce**. Hydroxylová skupina se vyznačuje kladným mezomerním a záporným indukčním efektem, v tomto případě převládá vliv mezomerního efektu a proto je $-OH$ pro tuto reakci silně aktivující substituent. Elektrofilní aromatické substituce tedy na fenolech probíhají **snadněji** (rychleji) než u arenů. Tyto reakce pak u fenolu probíhají do polohy *ortho* a *para*. Fenoly můžeme podrobit např. halogenaci, nitraci, sulfonaci a azokopulační reakci.

*Elektrofilní
aromatická substituce*

Halogenace

Při halogenaci reagují fenoly s halogenem za vzniku halogenfenolu a příslušného halogenvodíku. Nejběžnější halogenační reakcí fenolů je chlorace a bromace. Tuto reakci není potřeba katalyzovat ani používat Lewisovu kyselinu. Reakce běží velmi rychle a kvantitativně. Ve vodném prostředí se halogenace obvykle nezastaví ve stádiu monohalogenderivátu, ale proběhne úplná bromace za vzniku 2,4,6-trihalogenfenolu.

Halogenace



Chlorace fenolu

Otázka pro zvědavé chemiky č. 2

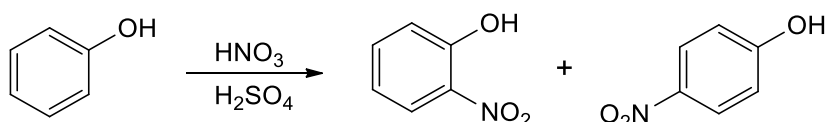
Už víme, že při halogenaci fenolů není třeba katalyzátor ani Lewisova kyselina. Dokázali byste jednoduše vysvětlit, proč tomu tak je?



Nitrace

Při nitraci reagují fenoly s tzv. nitrační směsí, což je směs koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové za vzniku nitrofenolu. Nitrace fenolu může probíhat až do třetího stupně, přičemž obtížnost nitrace do jednotlivých stupňů se liší. Nitrace do prvního stupně probíhá i se samotnou 65% kyselinou dusičnou, naopak přímá nitrace fenolu do třetího stupně však vyžaduje drastické reakční podmínky, při kterých se kyselina dusičná začíná projevovat jako oxidační činidlo. Proto se při výrobě 2,4,6-trinitrofenolu fenol nejdříve sulfonuje a až poté nitruje, což umožní provést reakci za mírnějších podmínek (sulfoskupina později odstupuje a vzniká produkt).

Nitrace

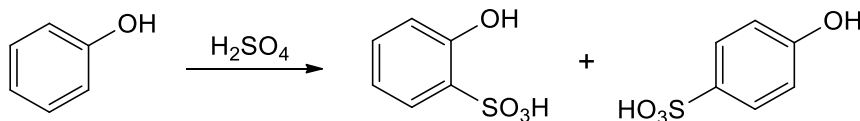




Fenoly

Sulfonace

Při sulfonaci reagují fenoly s koncentrovanou sírovou nebo oleem, což je roztok SO_3 v H_2SO_4 , za vzniku sulfonové kyseliny.



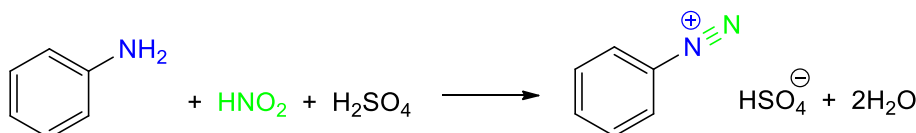
Sulfonace

Azokopulační reakce

Azokopulační reakce jsou založené na reakci diazoniové soli s aktivovanými aromatickými sloučeninami (nesoucími silně elektrondonorní substituenty), jako jsou např. fenoly, za vzniku výrazně barevných azosloučenin. Tato reakce se označuje jako kopulační reakce.

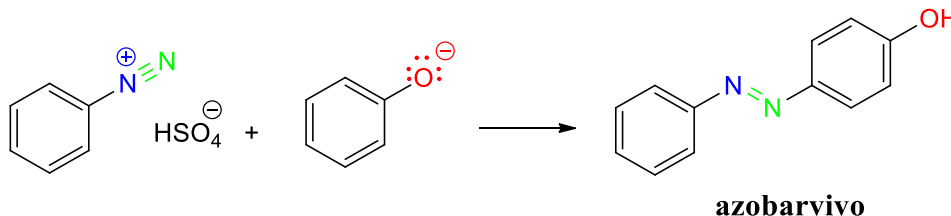
Azokopulační reakce

Diazoniové soli vznikají reakcí primárních aromatických aminů s kyselinou dusitou za teploty blízké 0°C .



Vznik diazoniové soli

Kladně nabitý diazoniový ion reaguje jako elektrofil s elektronově bohatým aromátem, fenolem (prakticky se reakce s fenoly provádí v bazickém prostředí, aby docházelo k deprotonaci kyslíku v hydroxyskupině fenolu). Elektrofil přichází do polohy *para*, pokud je tato poloha obsazena reakce probíhá do polohy *ortho*.



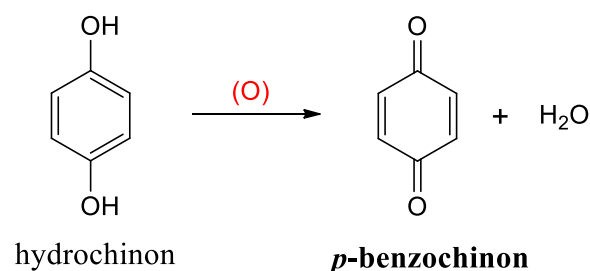
Produkty azokopulace mají široké uplatnění v barvářské průmyslu.

Oxidace fenolů

Oxidace je významnou reakcí především u vícesytných fenolů (samotný fenol oxidaci nepodléhá snadno). Fenoly, které mají hydroxylovou skupinu v polohách 1,2 nebo 1,4, lze snadno oxidovat na nenasycené ketony, **chinony**.

Oxidace fenolů

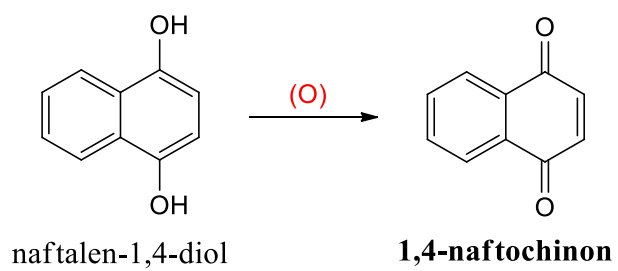
Chinony jsou většinou hnědě zbarvené látky.



Redukčních vlastností hydrochinonu se využívá ve fotografických výbojkách



Fenoly



*Reakce probíhají
radikálovým
mechanismem*



SHRnutí

Fenoly jsou **hydroxysloučeniny**, které obsahují hydroxyskupinu –OH navázanou přímo na sp^2 -hybridizovaný atom uhlíku aromatického jádra. Dělíme je podle počtu –OH skupin na **jednosytné** a **vícesytné**. K pojmenování fenolů se nejčastěji používají **triviální** nebo **polotriviální** názvy. Systematické názvy se tvoří podle stejných pravidel jako u jiných hydroxysloučenin. Fenoly jsou většinou krystalické nebo kapalné, charakteristicky zapáchající látky, **málo rozpustné ve vodě**, které leptají pokožku. Mají **amfoterní charakter** a jsou **silnější kyseliny** než alifatické alkoholy nebo voda. Odevzdáním protonu vodě vzniká z fenolu **fenoxidový (fenolátový) ion**. Kyselost fenolů může změnit typ navázaného substituentu. Fenoly s **elektronakceptorními** substituenty jsou kyselejší, naopak s přítomností **elektrondonorních** substituentů jejich kyselost klesá. Hlavním zdrojem pro izolaci fenolů je **černouhelný dehet**. K výrobě fenolů se dnes nejvíce používá **kumenová metoda** nebo **metoda tavení aromatických sulfonových kyselin s hydroxidy**. Nejdůležitějšími **zástupci** těchto látek jsou **fenol**, **kresoly**, **1-naftol** a **2-naftol**. Dále to jsou dvojsytné fenoly jako je **hydrochinon**, **pyrokatechol** a **resorcinol**. Významným derivatem fenolů je i **kyselina pikrová**.

Fenoly reagují s hydroxidy alkalických kovů za vzniku **fenolátu (fenoxidu)**. Fenoláty alkalických kovů mají iontový charakter a mají nukleofilní vlastnosti. Reakcí fenolů s acylhalogenidy nebo anhydridy kyselin vznikají estery. Typickou reakcí pro tuto skupinu látek je **oxidace**, při které vznikají nenasycené ketony, chinony. Další charakteristickou reakcí fenolů je **elektrofilní aromatická substituce**. Skupina –OH je silně aktivující substituent a proto bude reakce probíhat snadněji než u arenů. Reakce probíhá do polohy **ortho** a **para**. Fenoly můžeme podrobit halogenaci, nitraci, sulfonaci a azokopulační reakci, při které vznikají barevné azosloučeniny.

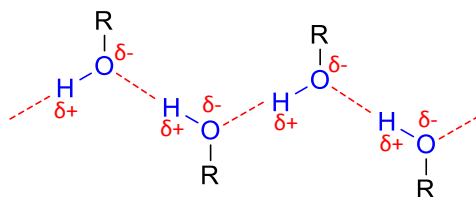


Fenoly

ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÍDAVÉ CHEMIKY

1. Řekli jsme si, že fenoly mají vyšší teploty varu než uhlovodíky. Pokuste se vysvětlit proč tomu tak je?

Zvýšené teploty varu jsou způsobeny tím, že fenoly tvoří mezimolekulové vodíkové vazby. Parciálně kladně nabitý atom vodíku skupiny –OH v jedné molekule je přitahován volnými elektronovými páry parciálně záporně nabitým atomem kyslíku jiné molekuly. Takto vznikají slabé vazebné interakce, které k sobě molekuly poutají. Tyto síly se však musejí tepelným pohybem překonat při přechodu z kapalného do plynného stavu, a to vede ke zvýšení teploty varu.



2. Už víme, že při halogenaci fenolů není třeba katalyzátor ani Lewisova kyselina. Dokázal byste jednoduše vysvětlit proč tomu tak je?

Jednoduše můžeme říct, že –OH skupina fenolu dodává elektronovou hustotu aromatickému jádru v tak velkém množství, že elektronová hustota samotného π -systému stačí na polarizaci molekuly halogenu $X^{\delta+} \cdots X^{\delta-}$.

Podobně není potřeba katalyzovat adici halogenů na dvojně vazby (i zde je potřeba, aby nejdříve přišel kladně nabitý atom halogenu).

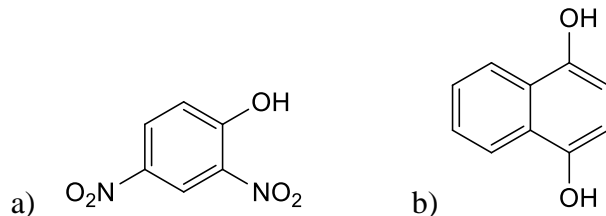


Fenoly

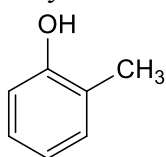
PROCVIČUJ

Názvosloví fenolů

1. Správně očísľujte atomy v těchto molekulách a sloučeniny pojmenujte:



2. Který název dané sloučeniny je správný?



a) *m*-kresol

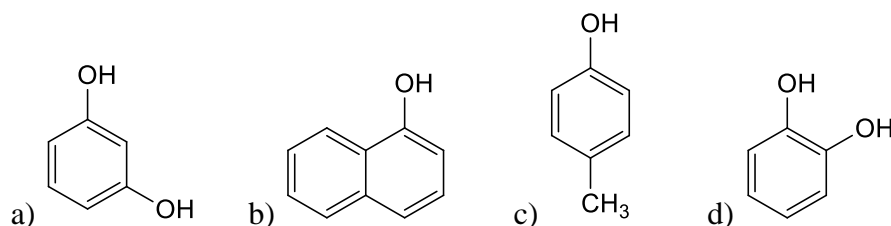
b) *p*-benzochinon

c) *p*-kresol

d) *o*-kresol

3. Přiřaďte uvedené triviální názvy k následujícím sloučeninám:

1-naftol, *p*-kresol, pyrokatechol, resorcinol



4. Napište vzorec následujících sloučenin:

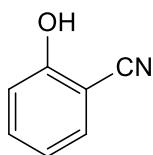
a) 4-isopropylfenol

b) 2-bromfenol

c) fenolát sodný

Vlastnosti fenolů

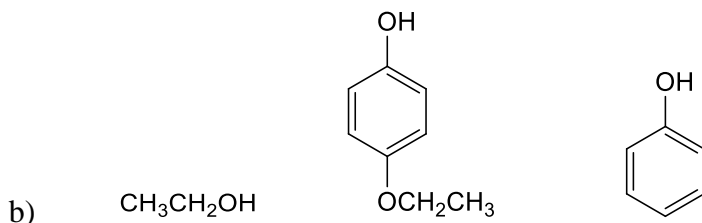
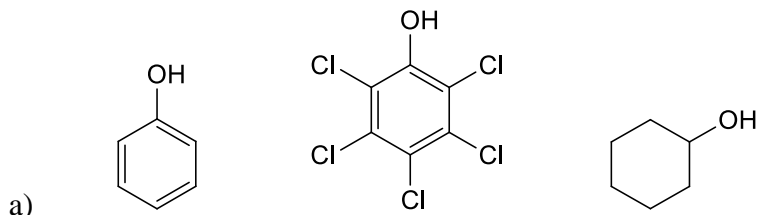
1. Určete, zda je následující sloučenina kyselější než fenol, odpověď krátce odůvodněte:





Fenoly

2. Seřad'te tyto látky podle vzrůstající kyselosti:



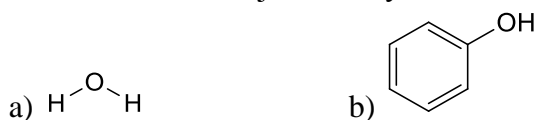
3. Která z těchto látek je dvojsytný fenol:

- a) fenol
- b) 4-ethylfenol
- c) *p*-kresol
- d) pyrokatechol

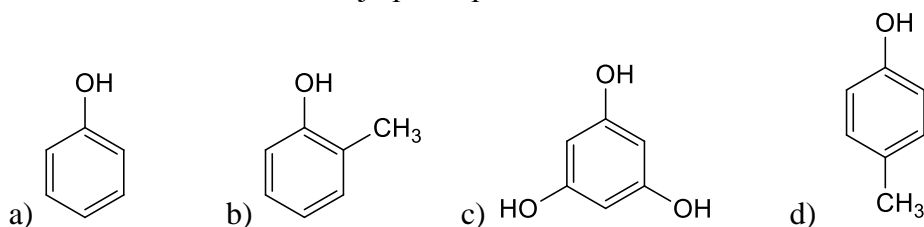
4. Seřad'te následující látky podle vzrůstající kyselosti:

- a) hydrochinon
- b) ethanol
- c) 2,4,6-trinitrofenol

5. Která z těchto látek je méně kyselá?



6. Která z těchto látek bude nejlépe rozpustná ve vodě:





Fenoly

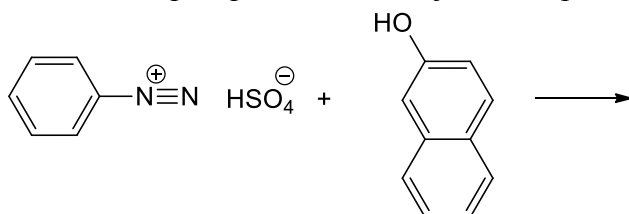
Reakce fenolů

1. Označte, do kterých poloh bude probíhat elektrofilní aromatická substituce u fenolu:

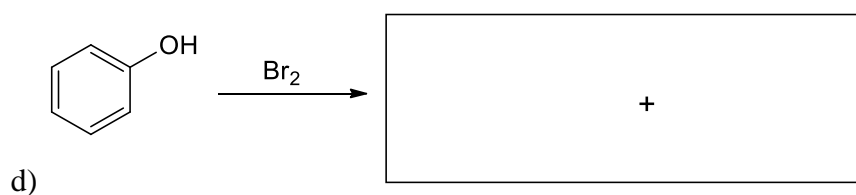
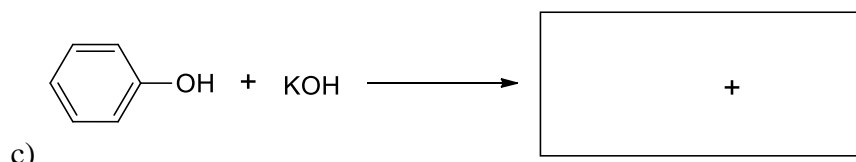
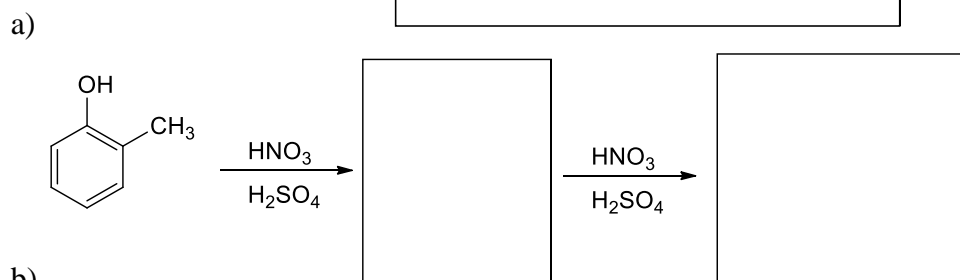
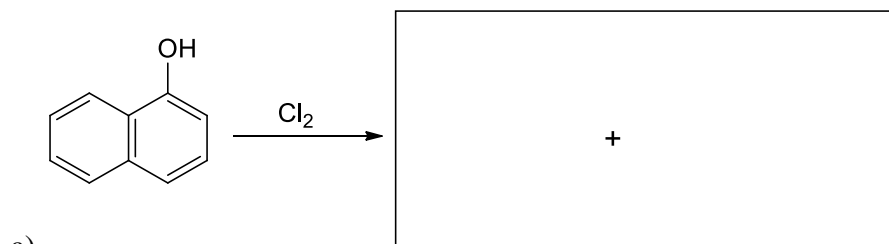
- a) *para* a *meta*
- b) *ortho* a *meta*
- c) *ortho* a *para*

2. Napište rovnici reakce 2,4-dimethylfenolu s roztokem hydroxidu sodného:

3. Pokuste se napsat produkt následující azokopulační reakce:

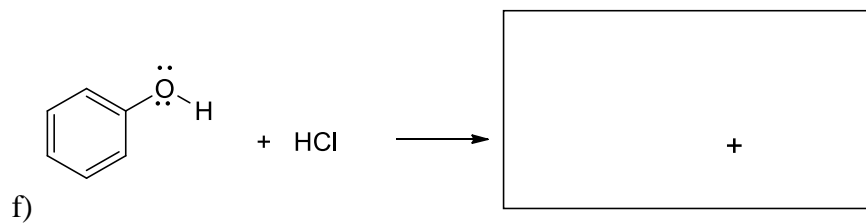
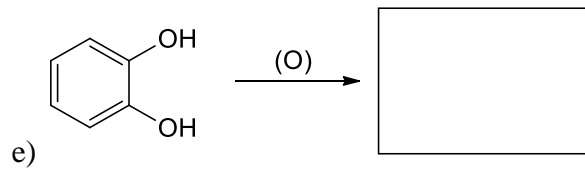


4. Doplňte produkty následujících reakcí:





Fenoly



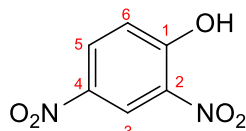


Fenoly

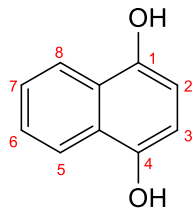
ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ

Názvosloví fenolů

1. Správně očísľujte atomy v těchto molekulách a sloučeniny pojmenujte:



a) 2,4-dinitrofenol

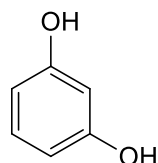


b) naftalen-1,4-diol

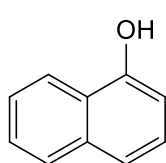
2. Který název dané sloučeniny je správný?

d) *o*-kresol

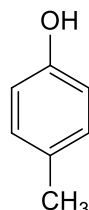
3. Přiřad'te uvedené triviální názvy k následujícím sloučeninám:



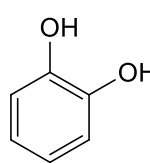
a) resorcinol



b) 1-naftol

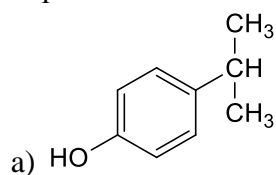


c) *p*-kresol

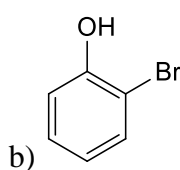


d) pyrokatechol

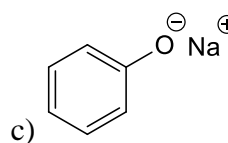
4. Napište vzorec následujících sloučenin:



a)



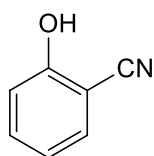
b)



c)

Vlastnosti fenolů

1. Určete, zda je následující sloučenina kyselější než fenol, odpověď krátce zdůvodněte:

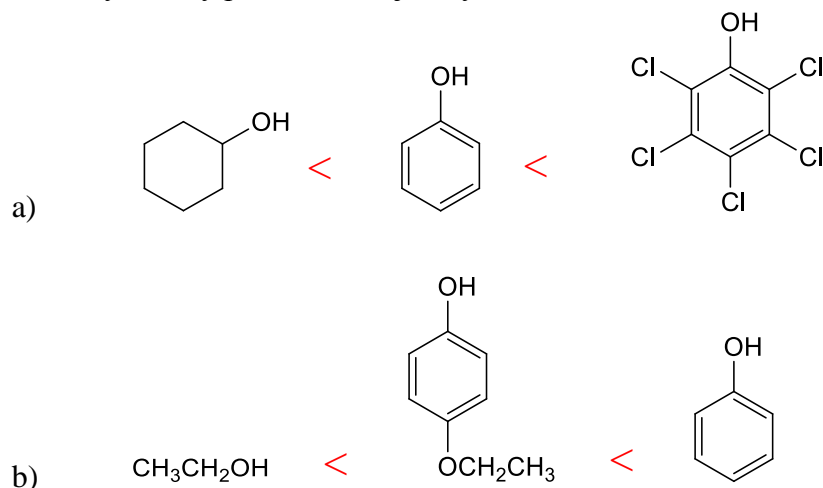


je kyselější než fenol (obsahuje elektronakceptorní substituent).



Fenoly

2. Seřad'te tyto látky podle vzrůstající kyselosti:



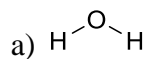
3. Která z těchto látek je dvojsytný fenol:

d) pyrokatechol

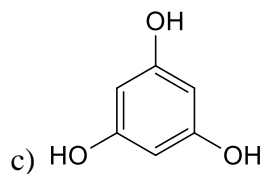
4. Seřad'te následující látky podle kyselosti:

ethanol < hydrochinon < 2,4,6-trinitrofenol

5. Která z těchto látek je méně kyselá:



6. Která z těchto látek bude nejlépe rozpustná ve vodě:



Reakce fenolů

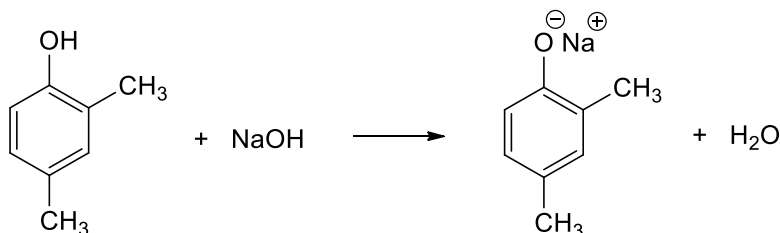
1. Označte, do kterých poloh bude probíhat elektrofilní aromatická substituce u fenolu:

c) *ortho* a *para*

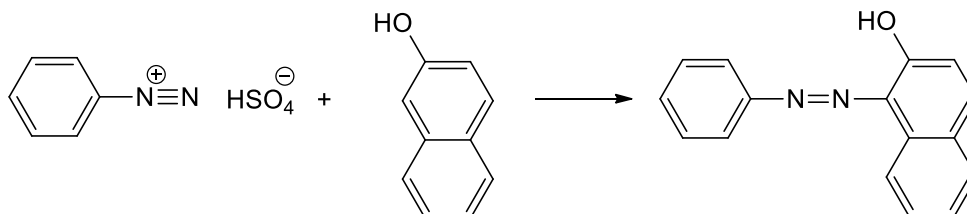


Fenoly

2. Napište rovnici reakce 2,4-dimethylfenolu s roztokem hydroxidu sodného:

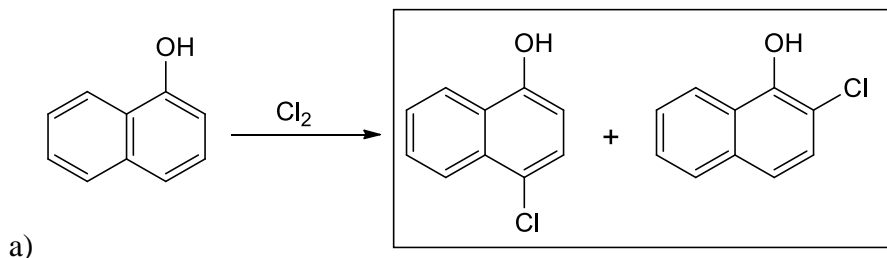


3. Pokuste se napsat produkt následující azokopulační reakce:



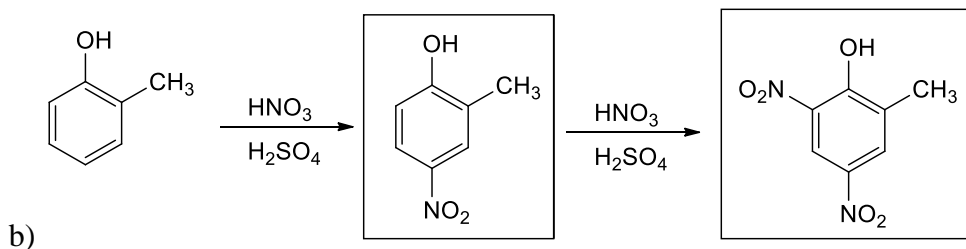
Azokopulační reakce probíhá na benzenovém jádře 2-naftolu, které nese substituent $-\text{OH}$. Skupina $-\text{OH}$ je totiž silně aktivující a proto zde bude reakce probíhat lépe. Elektrofil přichází do polohy *ortho*, protože u naftalenu s donorní skupinou v pozici 2 reaguje elektrofil v pozici 1.

4. Doplňte produkty následujících reakcí:

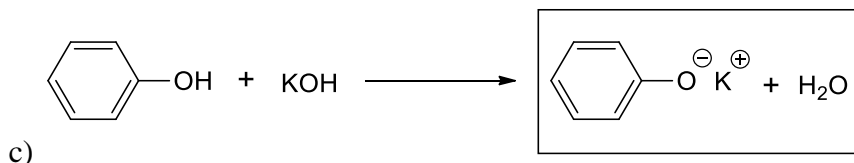


a)

Při reakci 1-naftolu s molekulou chloru reaguje jádro, na kterém se nachází $-\text{OH}$ skupina. Hydroxylová skupina totiž silně aktivuje aromatický kruh, a proto zde bude reakce probíhat snadněji.



b)



c)



Fenoly

