

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

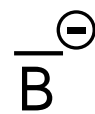
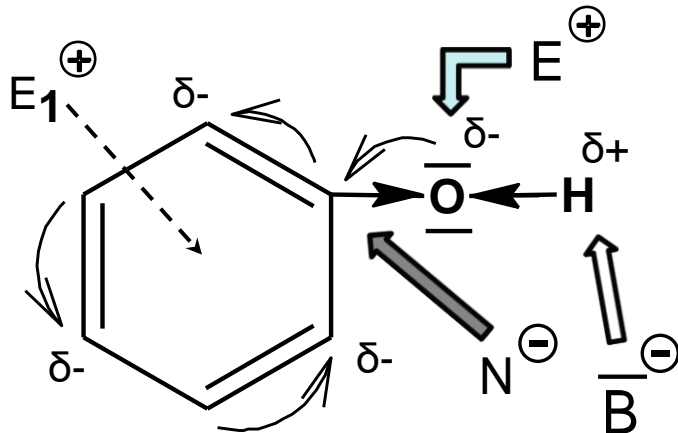
Hydroxyderiváty - fenoly

Fenoly

Charakter vazeb a potenciální reakční centra fenolů

Hydroxylová skupina je vázána na atom uhlíku, který je součástí aromatického cyklu, tedy **na uhlík sp^2** . Tato struktura (enol forma) je na rozdíl od alkoholů **stabilní**, vznik oxo formy by vedl ke ztrátě stabilizační energie.

Aktuální rozložení elektronové hustoty a možné ataky reagentů na fenolu:



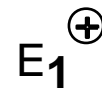
Basické napadení O–H



Elektrofilní napadení C–O–H



Nukleofilní napadení C–O
(pro fenoly netypické)

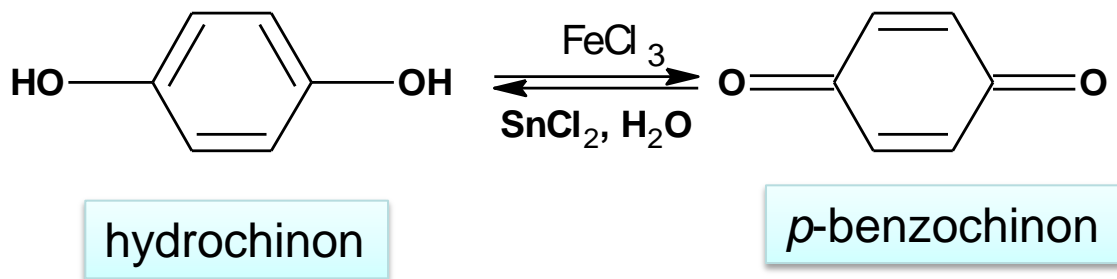


Elektrofilní napadení benzenového
jádra

Fenoly - reaktivita

1. Redoxní reakce

- oxidace fenolů:** za mírnějších podmínek probíhá hydroxylace aromatického jádra, vznikají **benzen-1,4-dioly**, silná oxidační činidla poskytují **chinony**; redoxní rovnováha hydrochinon – chinon je ovlivňována již slabými redoxními činidly. Úplná oxidace vede k CO_2 a H_2O .

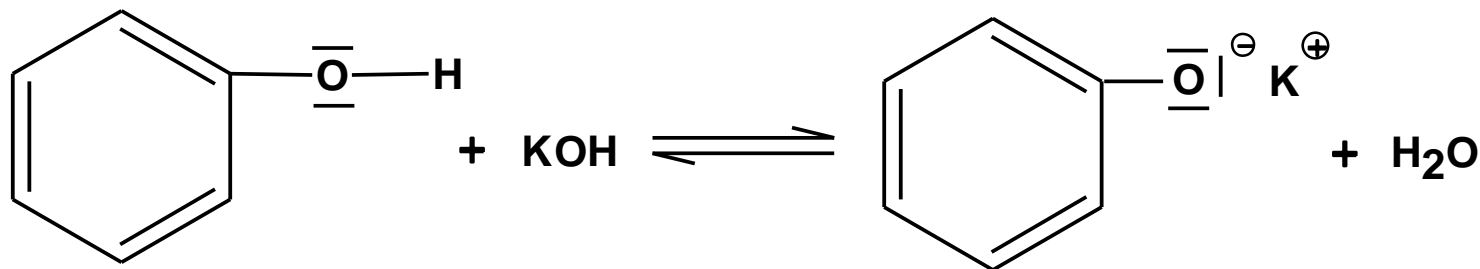


- redukce fenolů:** výsledkem redukce by mohl být **cyklohexanol**, reakce probíhá jen se silnými redukčními činidly

Fenoly - reaktivita

2. Acidobasické reakce

- fenoly jako kyseliny:** Vodík skupiny O–H v molekule fenolu je vázán polární vazbou a může být oštěpen jako proton (ion H^+). U fenolů se projevuje +M efekt nevazebných p–elektronů kyslíku, které se zapojují do konjugace s jádrem. To spolu s možnou delokalizací záporného náboje fenoxidového iontu v rámci aromatického jádra zvyšuje polaritu vazby a usnadňuje odštěpení vodíku jako protonu. **Fenoly jsou tedy obecně silnější kyseliny než alkoholy.** Ke vzniku solí fenolu, fenolátů (fenoxidů), stačí vodný roztok silného hydroxidu. U derivátů fenolu se kyselost mění v závislosti na substituentu. **Substituent s +I efektem kyselost snižuje, s –I efektem zvyšuje.**

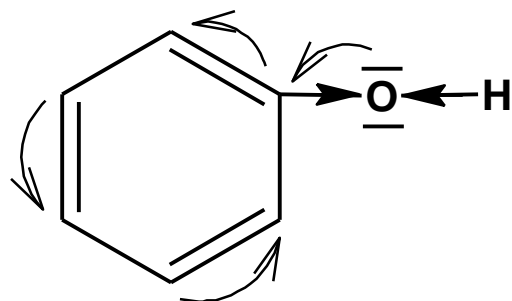


fenolát draselný
fenoxid draselný

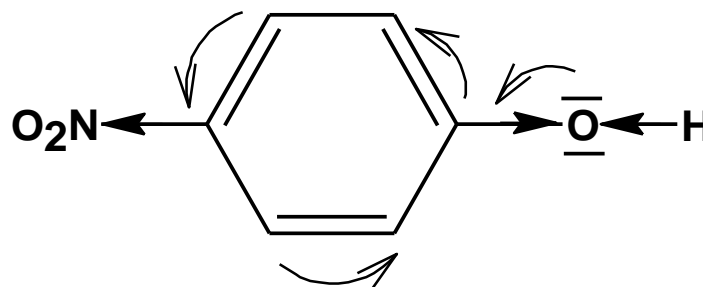
Fenoly - reaktivita

Hodnoty pK_a fenolu a jeho vybraných derivátů

sloučenina	pK_a	sloučenina	pK_a
fenol	10	4-nitrofenol	7,2
2-methylfenol	10,3	2,4-dinitrofenol	4,0
2-nitrofenol	7,2	3,5-dinitrofenol	6,7
3-nitrofenol	8,4	2,4,6-trinitrofenol	0,4



fenol



4-nitrofenol

Fenoly

- fenoly jako báze (bazicita OH skupiny)

Jak výše uvedeno, část elektronové hustoty na atomu kyslíku skupiny OH je zapojena do konjugace s aromatickým jádrem. To na jedné straně zvyšuje kyselost skupiny OH, na straně druhé snižuje její basicitu.

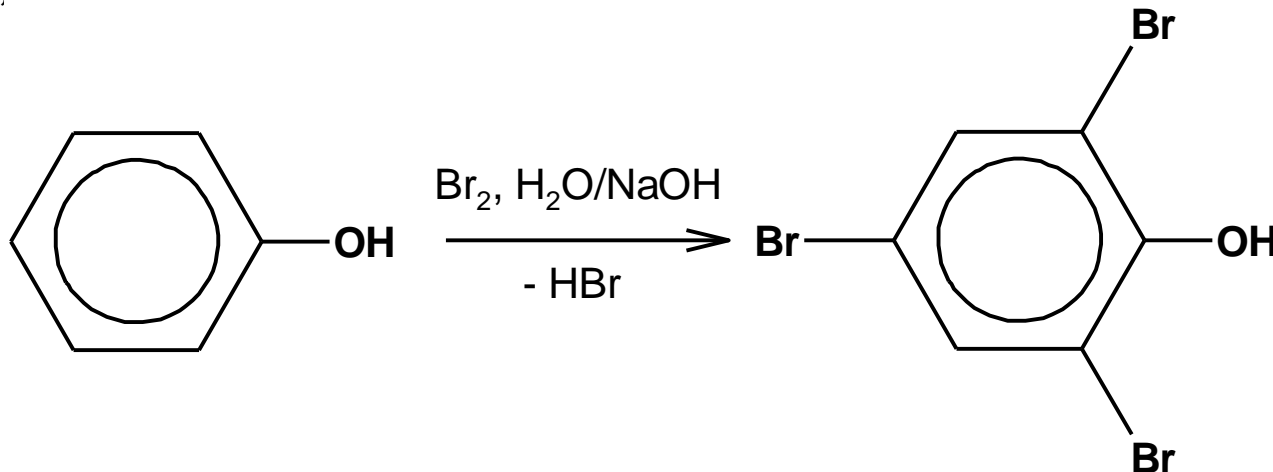
Hydroxylová skupina fenolů je (oproti alkoholům) méně reaktivní ve smyslu jejího elektrofilního ataku. To omezuje i možnou kysele katalyzovanou S_N spojenou s výměnou OH skupiny fenolu; **reakce je pro fenol netypická.**

Fenoly - reaktivita

3. Elektrofilní substituce (S_E) na aromatickém jádře

Hydroxylová skupina způsobuje preferování substituce elektrofilů do poloh *o*- a *p*-. Její přítomnost zvyšuje elektronovou hustotu na aromatickém jádře. To znamená, že všechny S_E , které byly možné na benzenu, resp. alkybenzenu, jsou možné i na fenolu. Reakční podmínky budou mírnější, reakce bude uskutečnitelná i se slabšími elektrofilními reagenty.

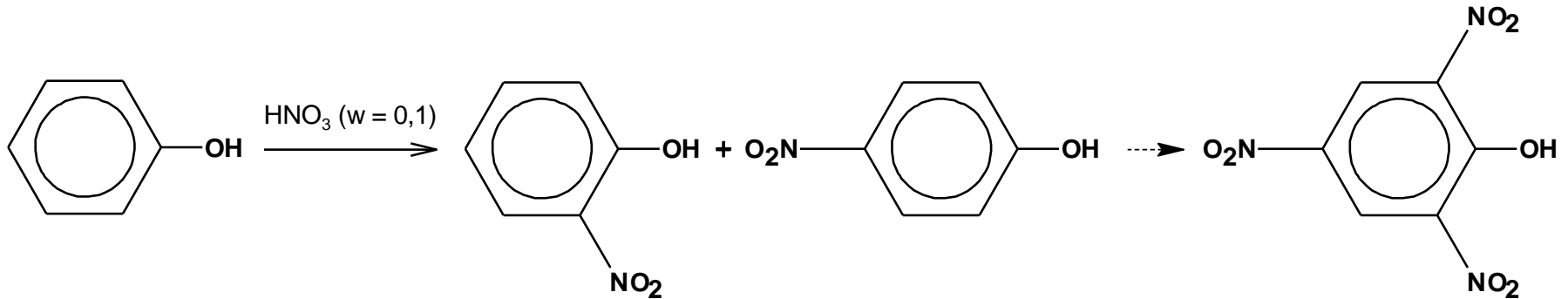
Bromace fenolu probíhá v alkalickém vodném roztoku bromu, přičemž snadno vzniká 2,4,6-tribromfenol.



Fenoly - reaktivita

Nitrace fenolu

probíhá již ve vodném roztoku HNO_3 ($w = 0,1$), přičemž snadno vzniká 2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová - TNP).



2-nitrofenol

4-nitrofenol

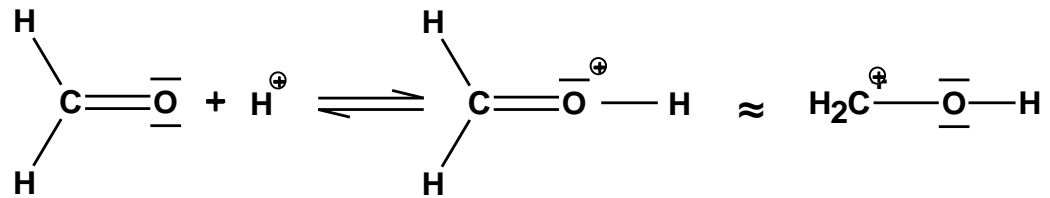
2,4,6-trinitrofenol

Fenoly - reaktivita

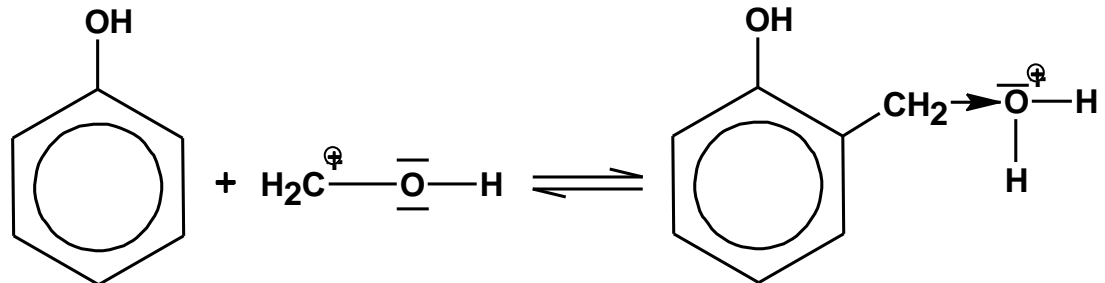
Hydroxymethylace fenolu

probíhá se slabým elektrofilním činidlem, protonovaným formaldehydem, přičemž vzniká fenolformaldehydová pryskyřice (jako výsledek polykondenzace):

protonace formaldehydu

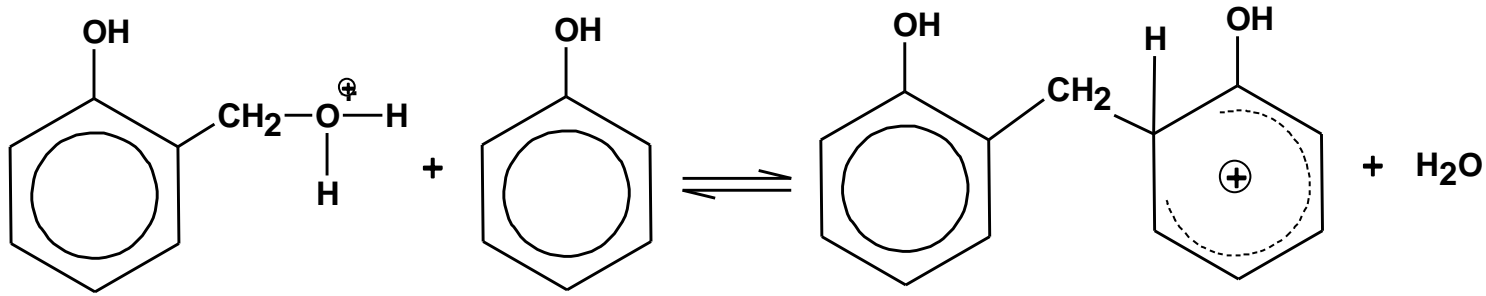


reakce s fenolem

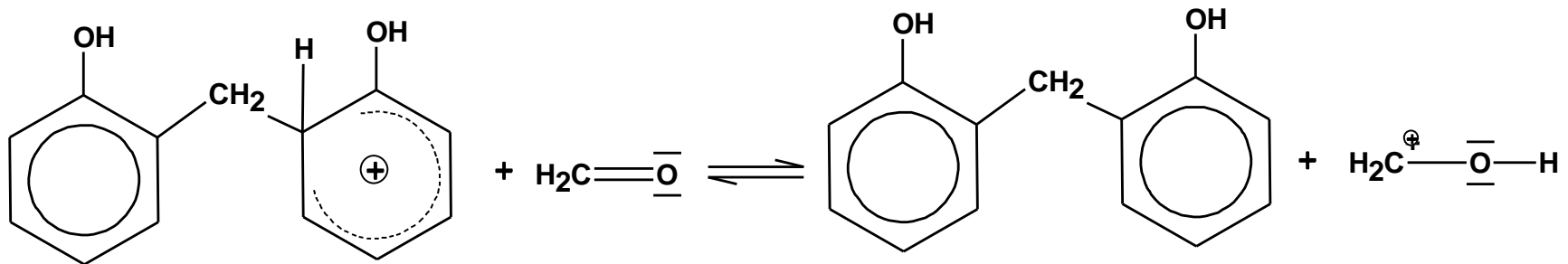


Fenoly - reaktivita

reakce s další molekulou fenolu



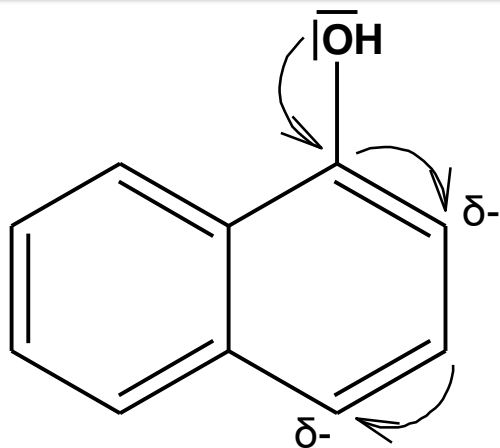
vznik bis-(2-hydroxyfenyl)methanu



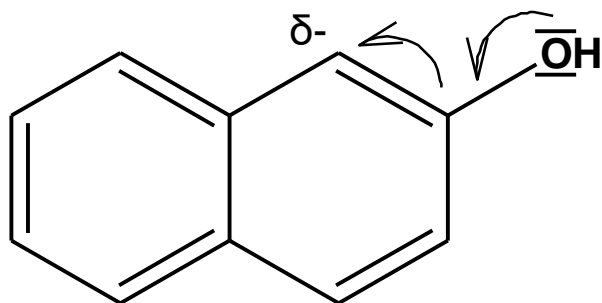
Reakce může pokračovat dále až ke vzniku lineárního polykondenzátu, který je kapalný. Při nadbytku formaldehydu vznikají plošné struktury, při přechodu do alkalického prostředí vzniká prostorová síť – pevná fenolformaldehydová pryskyřice.

Naftoly

Orientace S_E u naftolů



U 1-naftolu je další substituent usměrněn do polohy 4.



U 2-naftolu je další substituent usměrněn do polohy 1.

Sulfonace 2-naftolu může dle reakčních podmínek vést i k 6, resp. 8 derivátům.