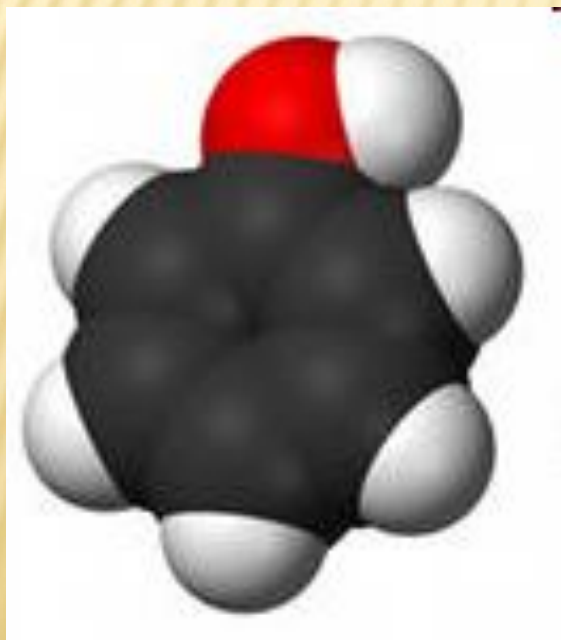


УРОК ПО ТЕМЕ

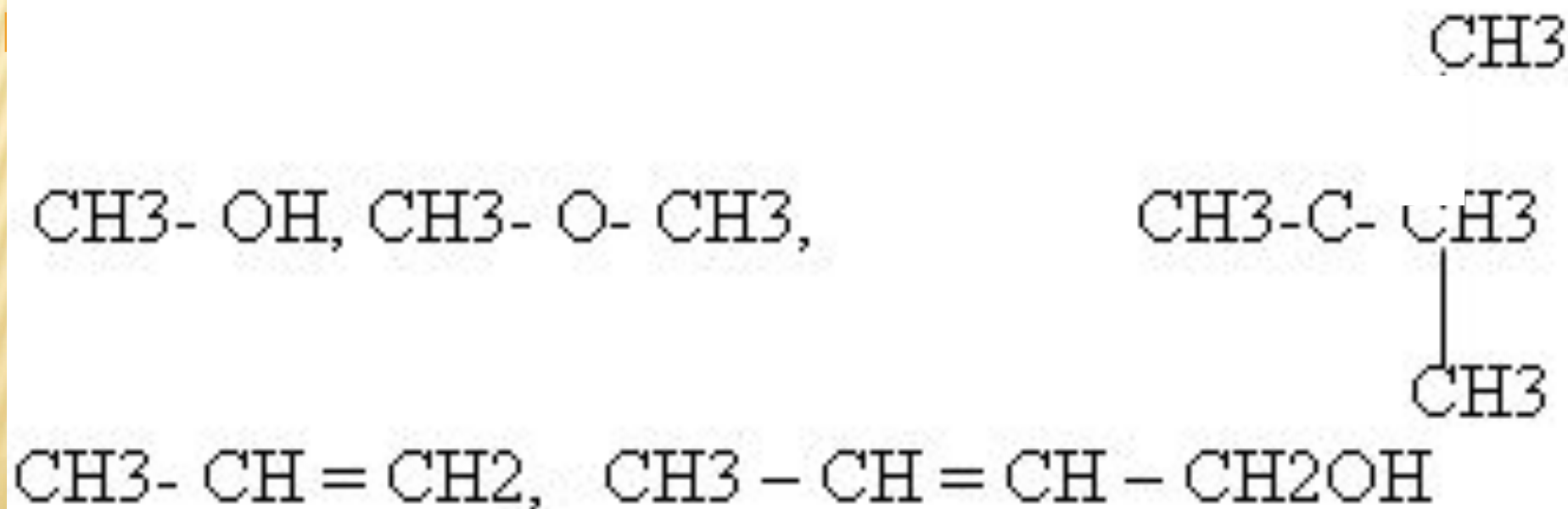
ФЕНОЛ И ЕГО СВОЙСТВА

10 КЛАСС



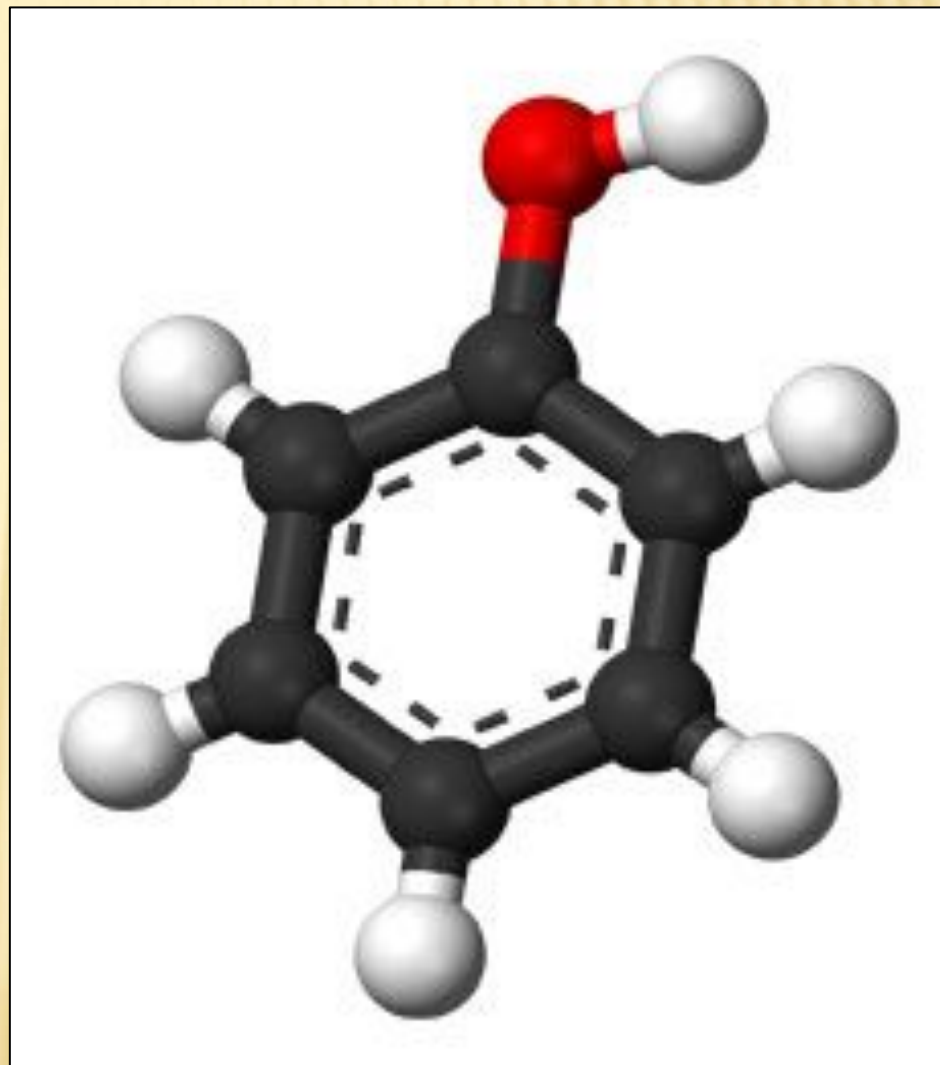
УПРАЖНЕНИЕ

- Укажите к каким классам соединений относятся вещества следующего строения.
- 2. Какие соединения относятся к спиртам?



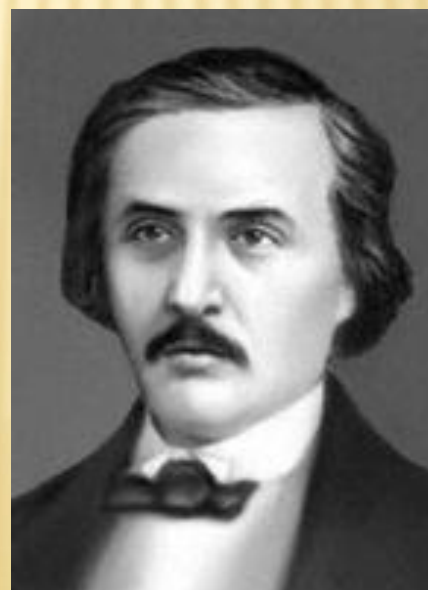
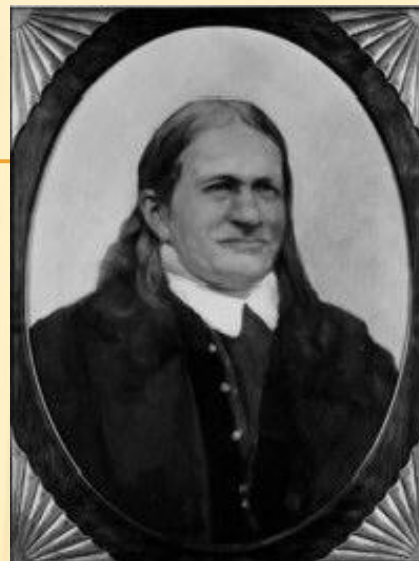
ФЕНОЛЫ

- ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ НЕПОСРЕДСТВЕННО В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ
- Существенно отличаются по свойствам от ароматических спиртов



ОТКРЫТИЕ ФЕНОЛА

- **1834г. – Фридрих Фердинанд Рунге**
обнаружил в продуктах перегонки к/у смолы белое кристаллическое вещество с характерным запахом
- **1842г. – Огюст Лоран**
определил состав вещества и назвал его феном, из него потом получили фениловую кислоту
- **Шарль Фредерик Жерар**
считал полученное вещество спиртом и назвал его фенолом

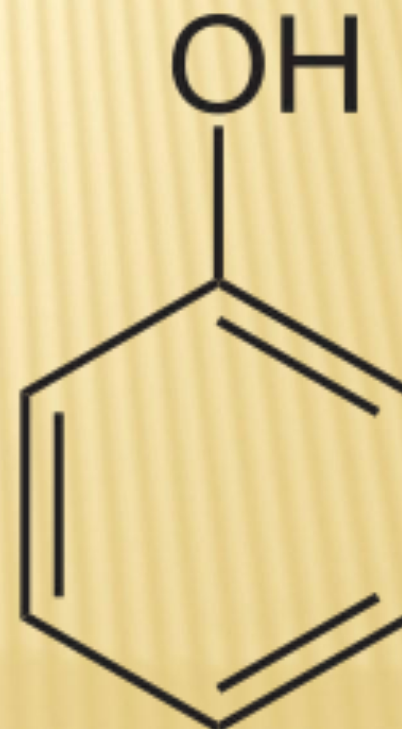


ЧТО ТАКОЕ ФЕНОЛЫ?

▣ **Производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на гидроксильные группы**



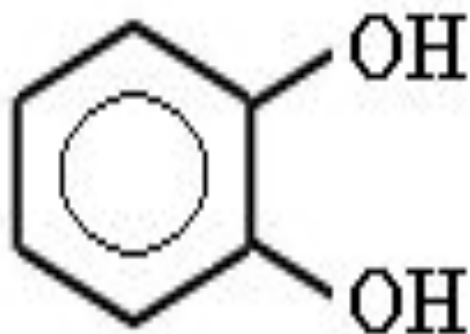
Игольчатые кристаллы фенола



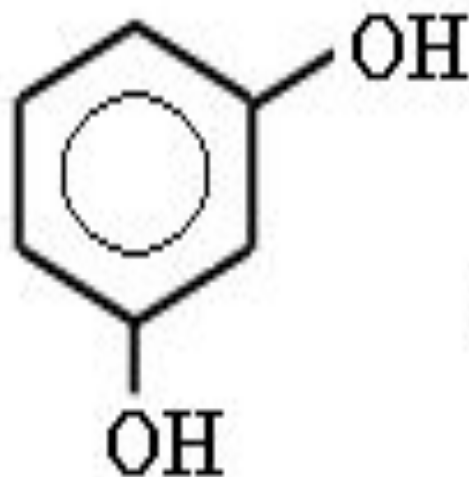
КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕНОЛОВ

По числу OH-групп

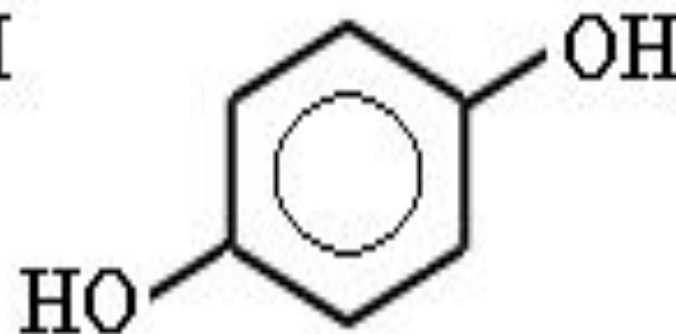
- одноатомные фенолы (например, фенол и крезолы)
- Многоатомные
наиболее распространены двухатомные



Пирокатехин
(1,2-дигидрокси-
бензол)



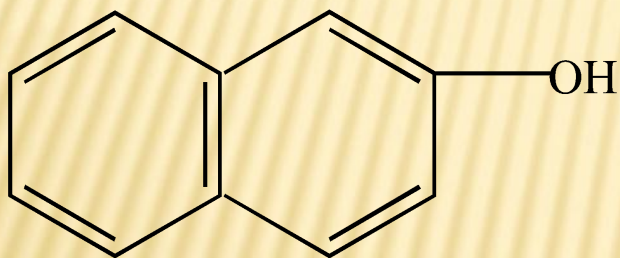
Резорцин
(1,3-дигидрокси-
бензол)



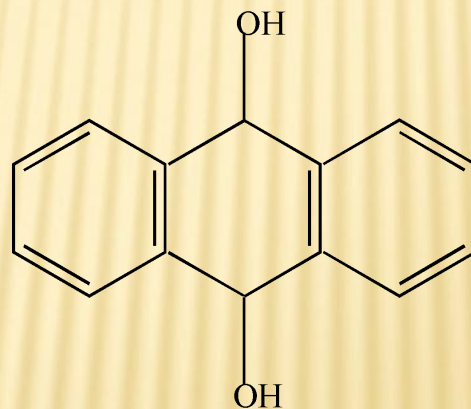
Гидрохинон
(1,4-дигидрокси-
бензол)

ПО ЧИСЛУ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ

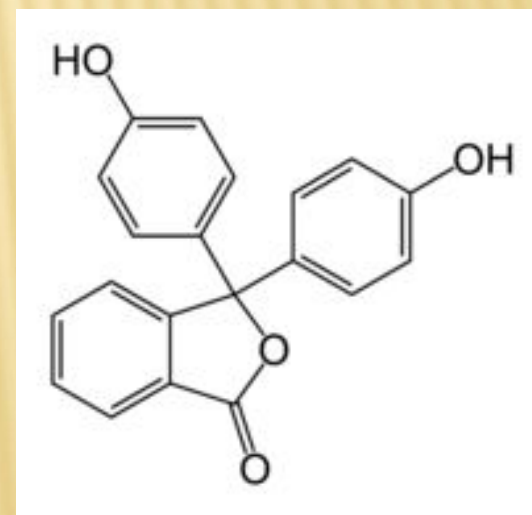
- Моноядерные
- Двухядерные
- Трех и более (многоядерные)



β -нафтол (производное нафталина)



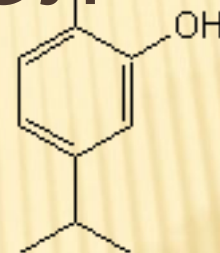
9,10-диоксиантрацен



Фенолфталеин

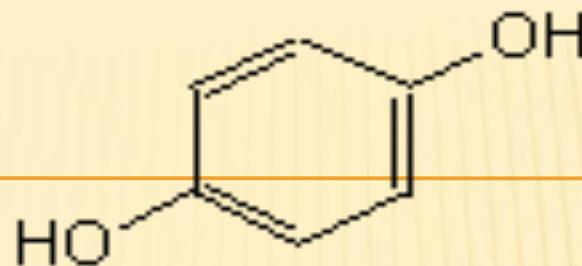
КАРВАКРОЛ (III) – 2-ОКСИ-П-ЦИМОЛ, 2-МЕТИЛ-5-ИЗОПРОПИЛФЕНОЛ

- Главный компонент эфирного масла душицы испанской, монарды точечной, пикнантемума ланцетолистного, чабера и испанского майорана.
- Встречается в растениях вместе с тимолом. Жидкое вещество с сильным антимикробным действием более сильным, чем фенол. Обладает сильным антигельминтным и прижигающим действием.
- Восстановление над никелем дает α и β-карвоментол, который при окислении хромовой смесью образует изо-тетрагидрокарвон.
- Применяется в качестве ароматизирующего средства для препаратов, предназначенных для ухода за полостью рта и для извлечения ментола.



Майоран

ГИДРОХИНОН



IX



Бадан толстолистный



Бадьян

В

качестве пряности

В

качестве пряности
у бадьяна

употребляют сухие
зрелые

плоды бадьяна
настоящего

в неизменном или

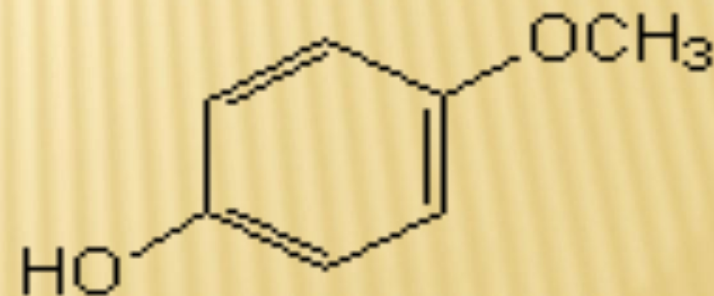
молотом виде
Плоды и семена
бадьяна

п-диоксибензол.
Встречается в виде
гликозидов в бадьяне
(анисе) и *бадане*, откуда
попадает в эфирное
масло после
расщепления этого
гликозида в процессе
ферментации
силосованием и
последующей
дистилляции.

Используется как
сильный антиоксидант
для хранения эфирных
масел и композиций из
них.

ГИДРОХИНОН МОНОМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР (X)

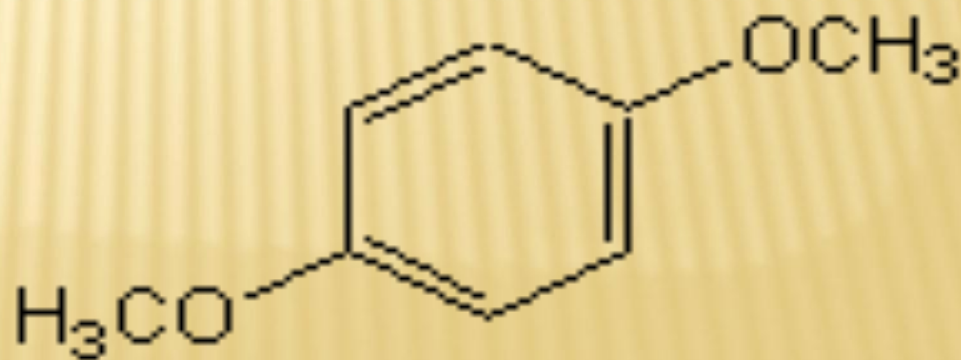
- п-метоксифенол, п-оксианизол.
Кристаллическое вещество. Встречается редко в виде гликозидов в бадьяне (*Illicium verum*), является компонентом иланга и кананги (менее 0.1%). Также как и гидрохинон попадает в эфирное масло после расщепления гликозида. Используется редко в парфюмерии, косметике, ароматизаторах и фармацевтических препаратах.



X

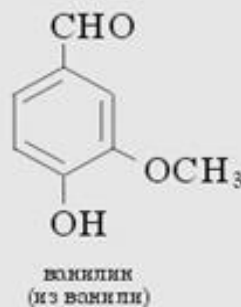
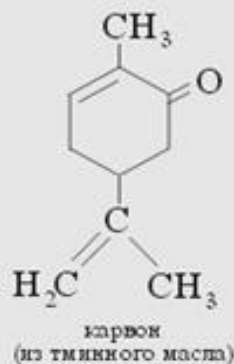
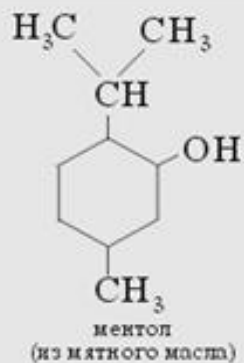
ГИДРОХИНОН ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР (XI)

- пара-метоксианизол. Содержится в эфирном масле иланг-иланга и кананги (0,1%). Обуславливает горелый тон в аромате.
- Кристаллическое вещество. Используется часто в парфюмерии, косметике, ароматизаторах и фармацевтических препаратах.



ГИДРОХИНОН ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

- п-диэтоксифенол. Синтетически образуется при действии избытка диэтилсульфата в 5N водной щелочи на гидрохинон. Используется как модификатор запаха парфюмерных композиций.



ДУБОВЫЙ МОХ

- Из других дифенолов и их эфиров в резиноиде мха содержится **3,5-ДИОКСИТОЛУОЛ (ОРЦИН, XII), 3-МЕТОКСИ-5-МЕТИЛФЕНОЛ (XIII), 3-МЕТОКСИ-2,5-ДИМЕТИЛФЕНОЛ (XIV)**. Содержание этих фенолов в резиноиде мха достигает 25-35% и они оказывают серьезное влияние на

Косметическое действие

В парфюмерии используется в фужеровых, шипровых, кожаных и древесных композициях.

Целебное действие

Антисептическое, закрепляющее, отхаркивающее, заживляющее.

Другое применение

Североамериканские индейцы знают целебную силу ароматических лишайников и употребляют их при респираторных заболеваниях и для лечения ран. Многие лишайники применяются как растительные красители. Конкрет применяют при производстве мыла, абсолютов используют в духах, одеколоне, лосьонах. Масло применяется в парфюмерии высокого класса. Смолы и резиноиды годятся для изготовления мыла, средств ухода за волосами и дешевых духов.

Дубовый лишайник обладает теплым, слегка пряным ароматом и используется в смесях, привлекающих деньги. Чаще всего он встречается в рецептах в форме масла. Его можно заменить следующими компонентами:

- Коричное масло
- Ветиверии масло

Методики применения

В домашних условиях служит как фиксатор. Используйте для привлечения денег. Разбавьте и носите при себе или смажьте им деньги перед тем, как их тратить.

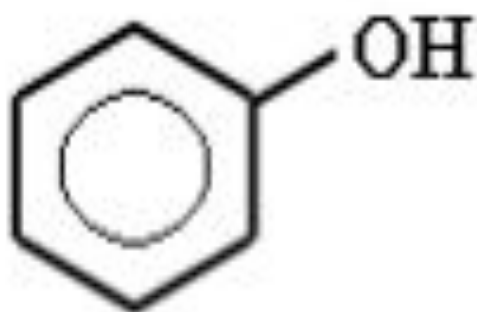
Максимальная концентрация - 0,1%



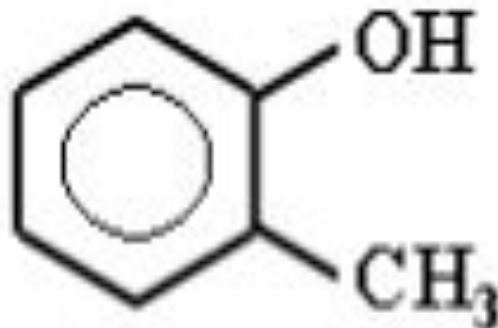
НОМЕНКЛАТУРА ФЕНОЛОВ

- Широко используют тривиальные названия, сложившиеся исторически.
- В названиях замещенных моноядерных фенолов используются приставки *орто-*, *мета-* и *пара* -, употребляемые в номенклатуре ароматических соединений.
- Для более сложных соединений нумеруют атомы, входящие в состав ароматических циклов и с помощью цифровых индексов указывают положение заместителей

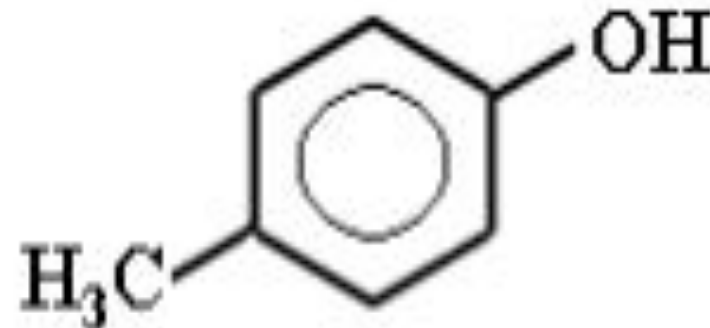
ИЗОМЕРИЯ ФЕНОЛОВ



Фенол



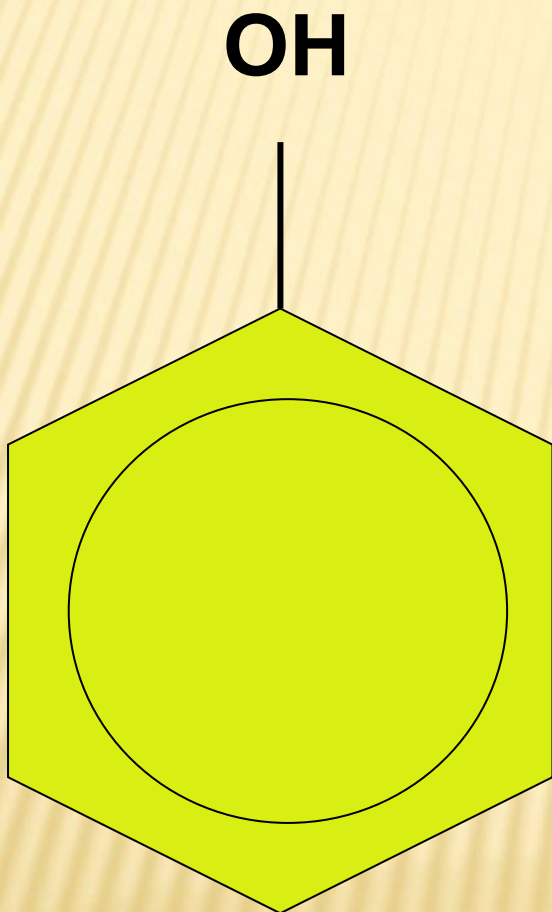
орто-Крезол
(1-гидрокси-
2-метилбензол)



пара-Крезол
(1-гидрокси-
4-метилбензол)

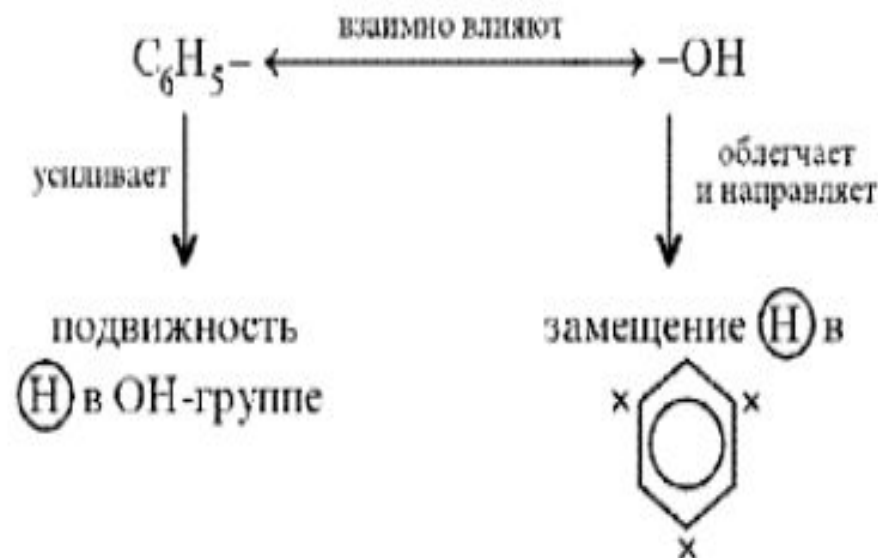
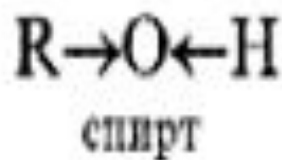
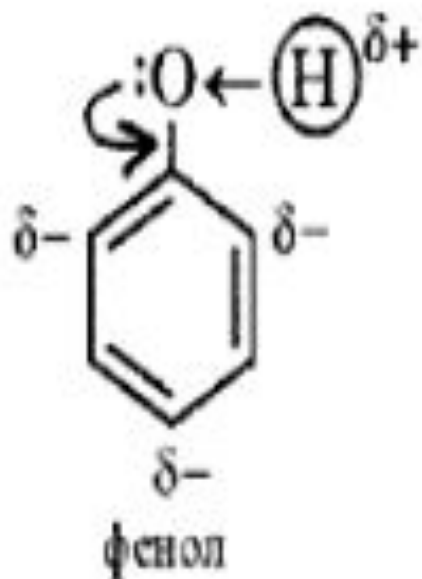
- фенолам свойственна **структурная изомерия** (изомерия положения гидроксигруппы и УВ-радикалов).

**1. ИЗ КАКИХ ДВУХ ФРАГМЕНТОВ
СОСТОИТ МОЛЕКУЛА ФЕНОЛА?**



**2. Свойствами каких
соединений
формально должен
обладать фенол?**

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ФЕНОЛА



- Неподеленная электронная пара атома кислорода притягивается 6-ти электронным облаком бензольного кольца, из-за чего связь O – H еще сильнее поляризуется. Фенол- более сильная кислота, чем вода и спирты.
- В бензольном кольце нарушается симметричность электронного облака, электронная плотность повышается в положении 2, 4, 6. Это делает более реакционноспособными связи C - H в положениях 2, 4, 6 и – связи бензольного кольца

ВЫВОД:

- **Гидроксогруппа** увеличивает общую электронную плотность в ароматическом кольце.
- Увеличение электронной плотности в **орто- и пара-** положениях.
- **Бензольное кольцо** увеличивает полярность связи О-Н, усиливая ее кислотные свойства.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

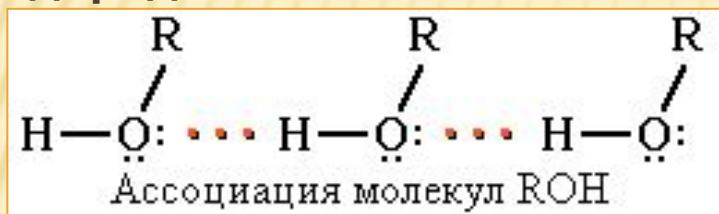
- **ФЕНОЛ** - гидроксibenзол, карболовая к-та - бесцветные., розовеющие на воздухе кристаллы с характерным запахом; т. пл. $40,8^{\circ}\text{C}$, т. кип. $181,84^{\circ}\text{C}$.
- Слабая кислота, хорошо растворимая в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, и др. органических растворителях, умеренно - в воде (6,7 г в 100 мл при 16°C),
- При температуре выше 66°C растворяется в воде в любом соотношении.



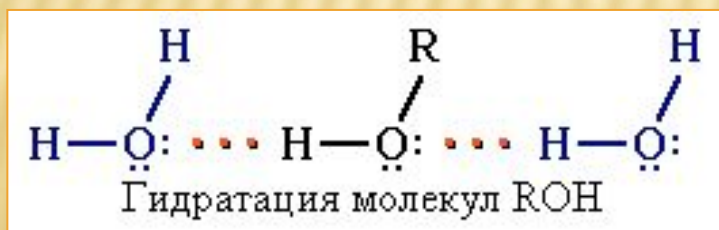
Радикал ФЕНИЛ, в отличие от UV-радикалов, громоздкий, поэтому растворимость фенола меньше, чем у низших одноатомных спиртов

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛА

- Следствием полярности связи O–H и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию **водородных связей**



- Это объясняет, почему у фенола довольно высокие температуры плавления (+43) и кипения (+182). Образование водородных связей с молекулами воды способствует растворимости гидроксисоединений в воде:



- Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксисоединений к одноатомным. Метанол, этанол, пропанол, изопропанол, этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях.
- Растворимость фенола в воде ограничена.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

- **Бензольное ядро и ОН-группа, объединенные в молекуле фенола, влияют друг на друга, существенно повышая реакционную способность друг друга.** Фенильная группа оттягивает на себя неподеленную электронную пару от атома кислорода в ОН-группе.
- На атоме Н этой группы увеличивается частичный положительный заряд, полярность связи О–Н возрастает, что проявляется в увеличении кислотных свойств этой группы.
- **В сравнении со спиртами, фенолы - более сильные кислоты.** Частичный отрицательный заряд, переходя на фенильную группу, сосредотачивается в положениях **орто- и пара-** (по отношению к ОН-группе). Эти реакционные точки могут атаковаться реагентами, тяготеющими к электроотрицательным центрам, так называемым электрофильным («любящими электроны») реагентам.

Химические свойства фенола

Тип химической реакции	Уравнения химической реакции
Кислотные свойства фенола: замещение атома водорода гидроксильной группы	
активными металлами (аналогия со спиртами)	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$
взаимодействие со щелочами (отличие от спиртов)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
Выделение фенола из раствора фенолята натрия	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\downarrow + \text{NaHCO}_3$
Качественная реакция на фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$ комплексное соединение интенсивно фиолетового цвета
Реакции бензольного кольца	
Замещение атомов водорода бензольного кольца	
Бромирование фенола качественная реакция на фенол	белый осадок 2,4,6-трибромфенола
Нитрование фенола разбавленной кислотой	
концентрированной кислотой	пикриновая кислота
Реакции присоединения	
Гидрирование фенола (присоединение водорода)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}, t} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (циклогексанол)
Поликонденсация фенола с альдегидами	$(n + 1)\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + n\text{H}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow$ $\longrightarrow \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_3} - \text{CH}_2 \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$

Кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у спиртов и воды, но слабее, чем у неорганических и карбоновых кислот

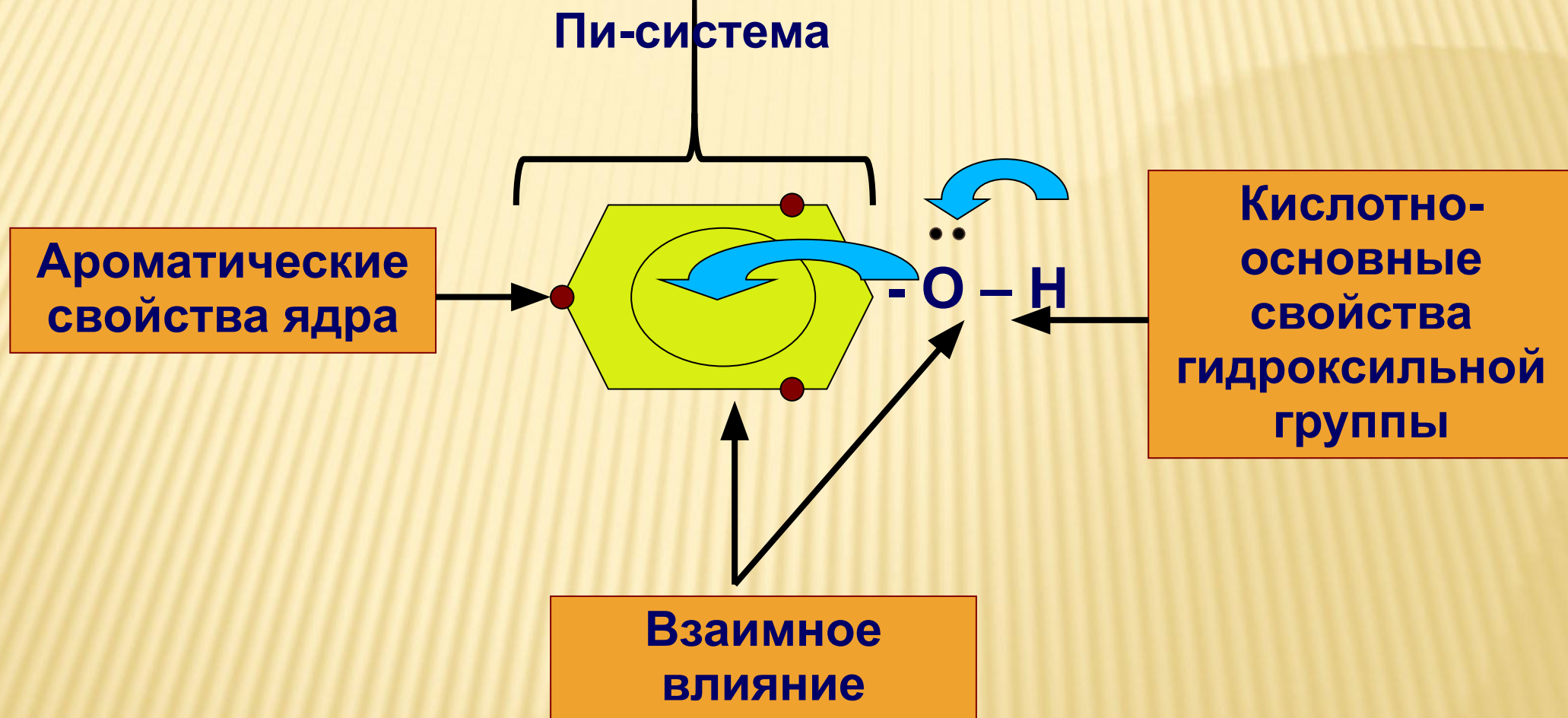
Реакция, в отличие от бензола, протекает без катализатора, т.к. атомы Н бензольного кольца более подвижны

**Протекают легче у фенола, чем у бензола.
Бензол вообще не полимеризуется!**

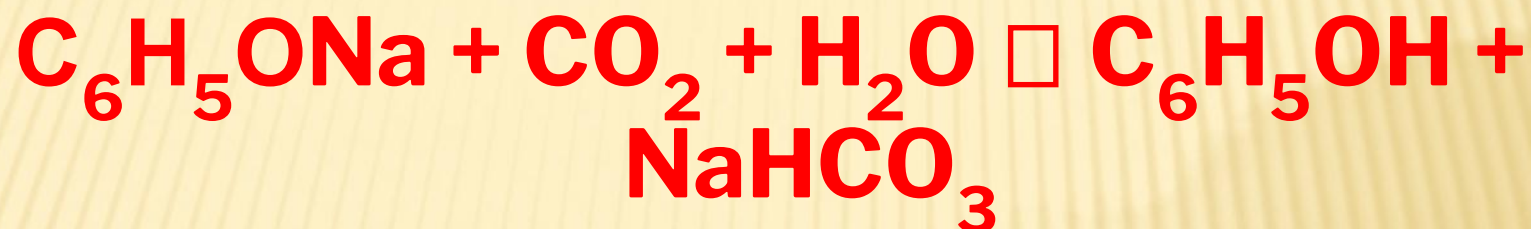
РЕАКЦИИ ПО СВЯЗИ О-Н

- Взаимодействие со щелочными металлами и водными растворами щелочей
- $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$
 фенолят натрия
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
- Спирт + раствор щелочи → /
- Феноляты не разлагаются водой, т.к. по сравнению с фенолом являются более слабыми кислотами
- Фенолы, в отличие от спиртов, имеют более выраженные кислотные свойства.
- **Фенол = Карболовая кислота**

В ЧЕМ ПРИЧИНА КИСЛОТНОСТИ ФЕНОЛА?

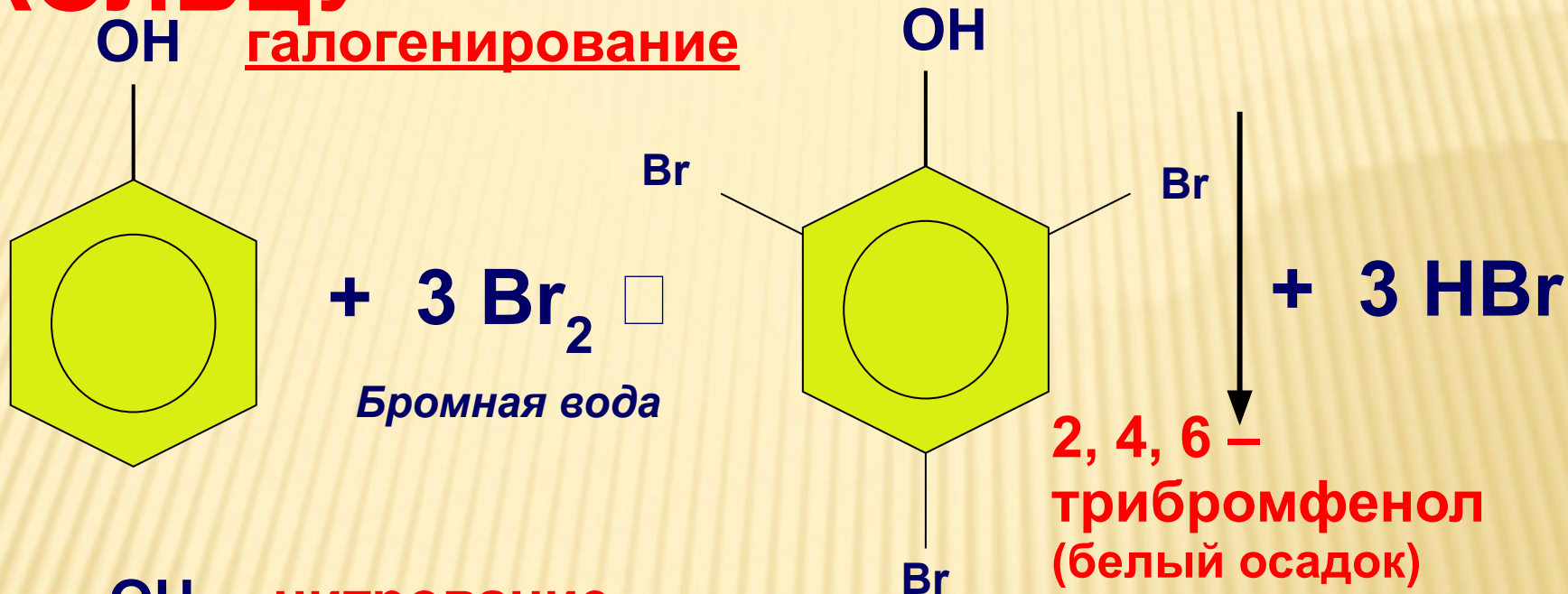


**НО ФЕНОЛЫ – ОЧЕНЬ СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ!
ИХ СОЛИ РАЗЛАГАЮТСЯ ДАЖЕ СЛАБОЙ
УГОЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ**



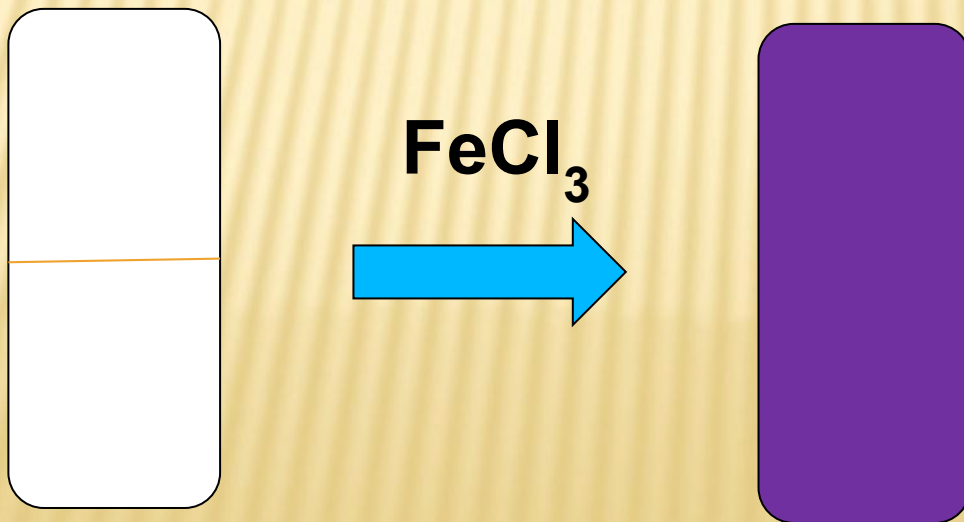
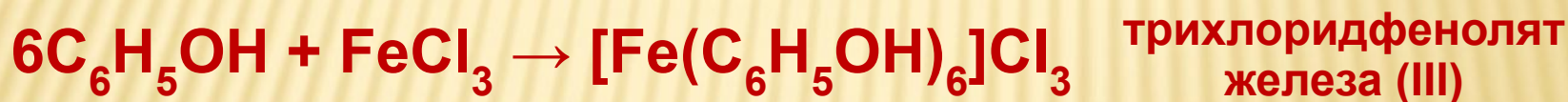
- Фенолы не способны замещать ОН-группу на галоген при обработке их галогеноводородами
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HГ} \rightarrow$ ~~□~~

РЕАКЦИИ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ КОЛЬЦУ



КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ФЕНОЛЫ

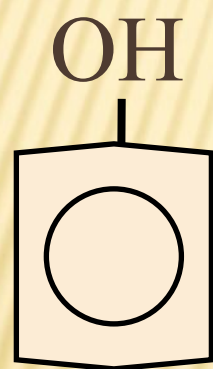
- В раствор чистого фенола добавляем 2-3 капли хлорида железа(III), раствор окрашивается в фиолетовый цвет.
- Что произойдет, если к фенолу добавить чайную заварку?
- Что наблюдали?



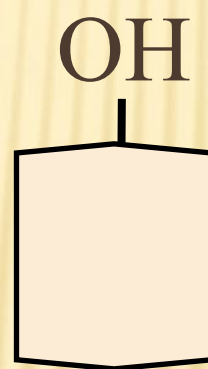
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Гидрирование фенола

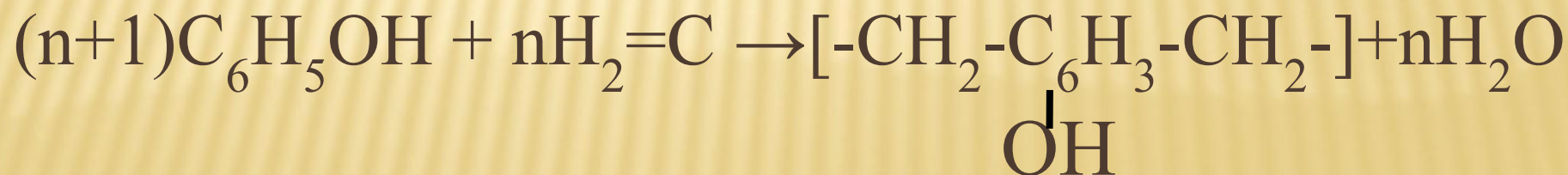
t, Ni



t, Ni

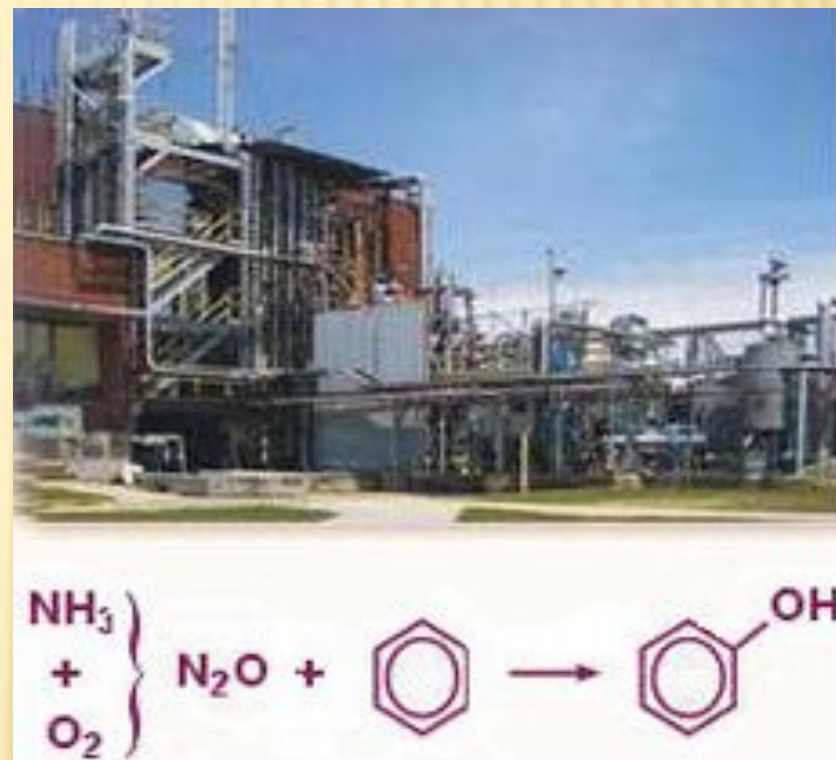


Поликонденсация фенола с альдегидами

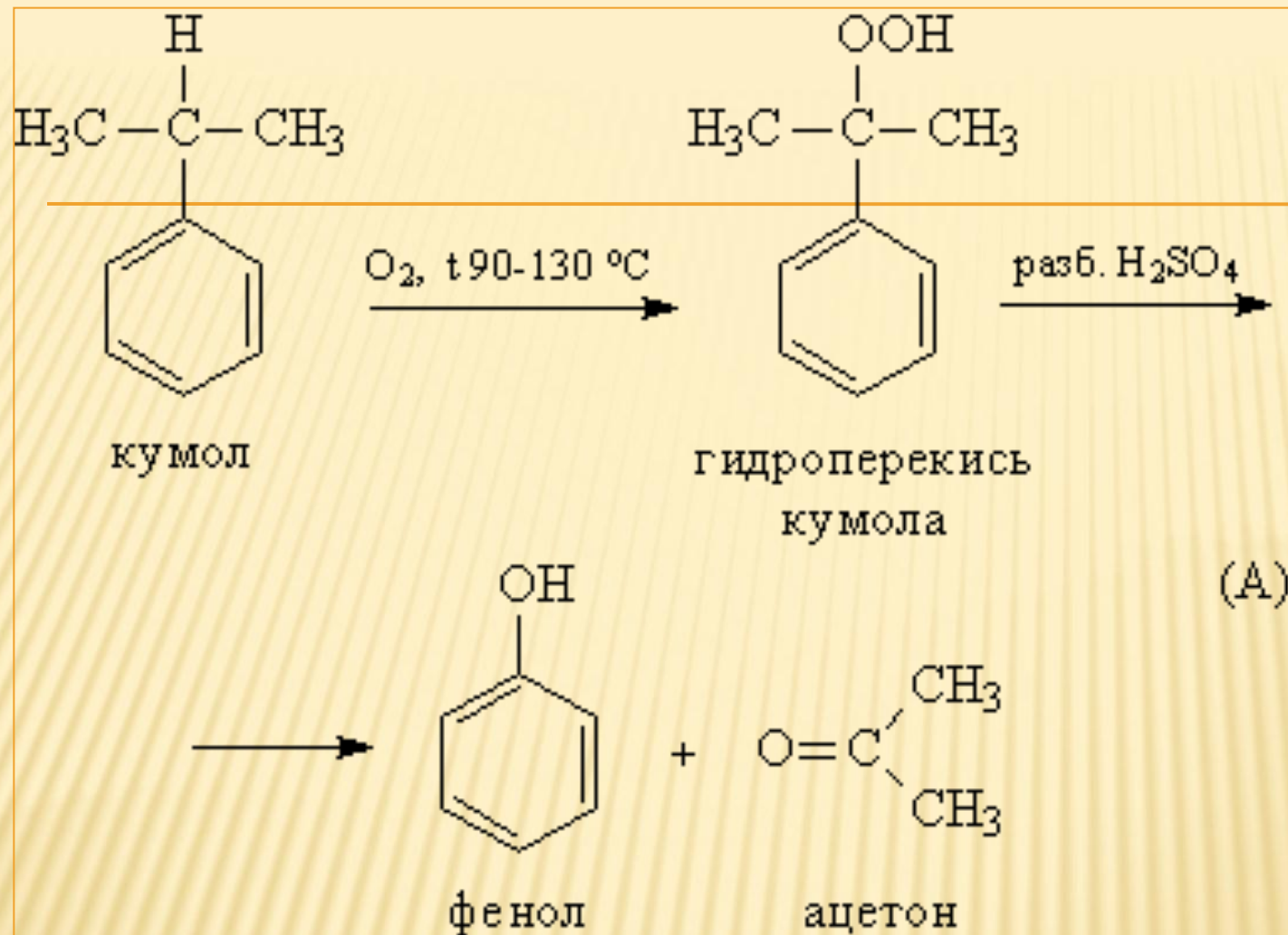


СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОВ

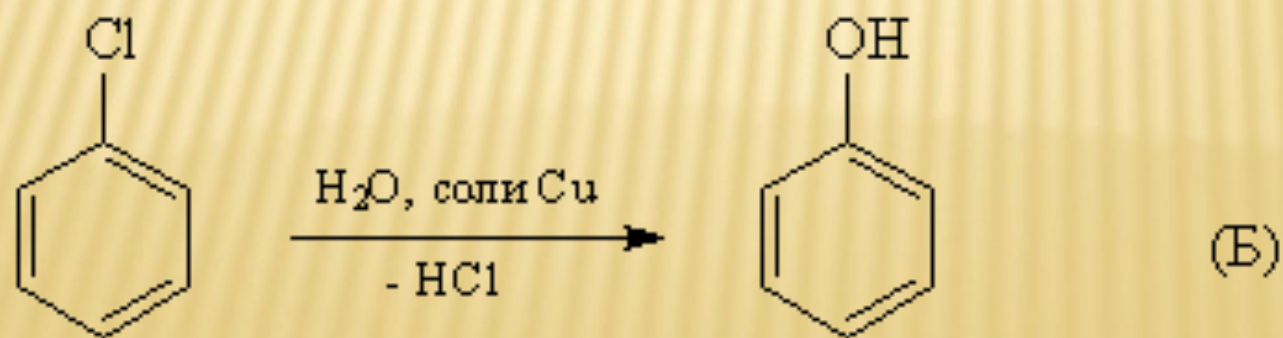
- Фенолы выделяют из каменноугольной смолы, а также из продуктов пиролиза бурых углей и древесины (деготь).
- Промышленный способ** получения C_6H_5OH основан на окислении ароматического углеводорода кумола (изопропилбензол) кислородом воздуха с последующим разложением получающейся гидроперекиси, разбавленной H_2SO_4 – **кумольный способ** (более 95% фенола)
- Около 3 % фенола получают **окислением** Около 3 % фенола получают окислением **толуола** Около 3 % фенола получают окислением толуола, с промежуточным образованием **бензойной кислоты**



Технология получения фенола из бензола



Кумольный способ получения фенола

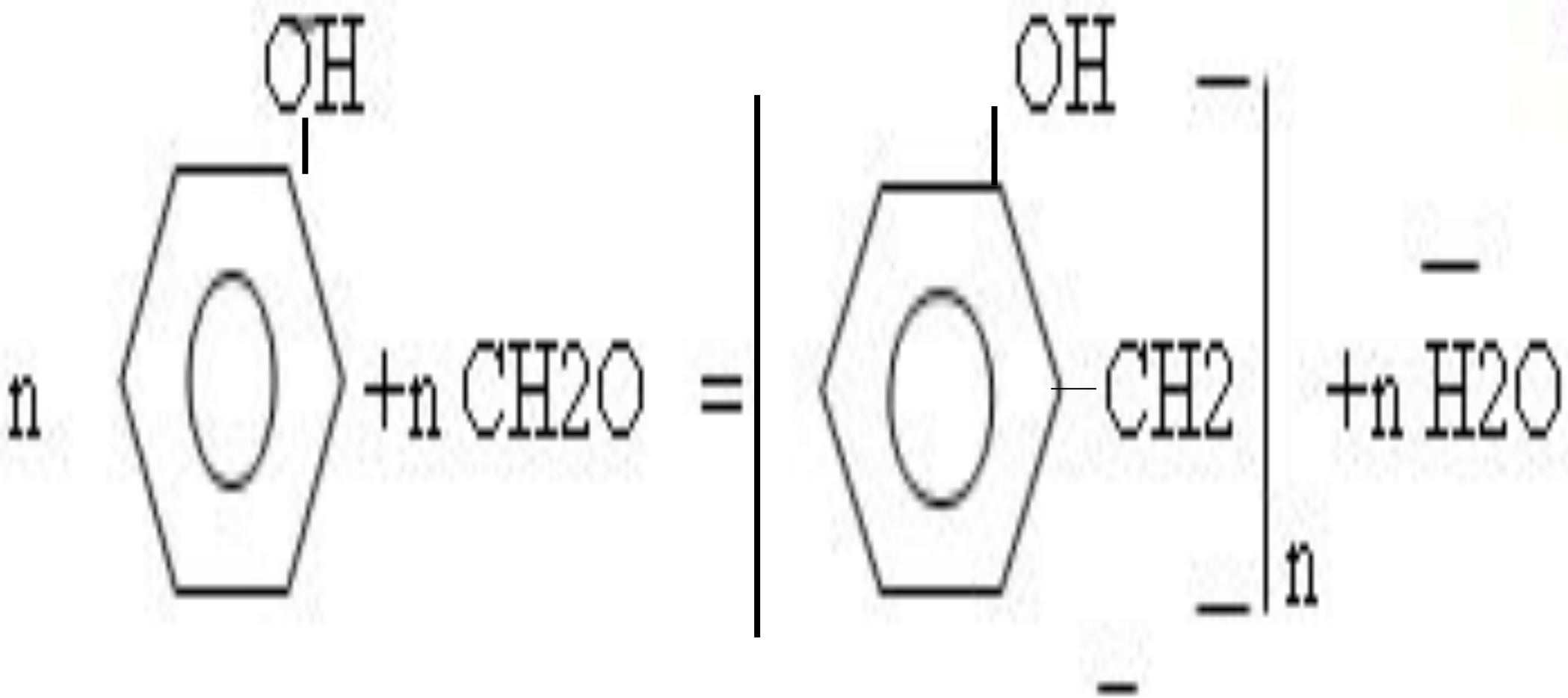


ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛОВ

- ❑ Раствор фенола используют в качестве дезинфицирующего средства (карболовая кислота)
- ❑ Применяют как стабилизаторы смазочных масел и резины,
- ❑ А также для обработки фотоматериалов и как реагенты в аналитической химии.
- ❑ Фенолы служат исходными соединениями для получения разнообразных полимерных продуктов – феноло-альдегидных смол (рис. 7), полиамидов, полиэпоксидов.
- ❑ На основе фенолов получают многочисленные лекарственные препараты, например, аспирин, салол, фенолфталеин, кроме того, красители, парфюмерные продукты, пластификаторы для полимеров и средства защиты растений.
- ❑ В качестве связующего применяют мочевино-формальдегидные, фенол-формальдегидные и другие смолы



ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ



БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНОЛА

Положительная

- ▣ **лекарственные препараты** (пурген, парацетамол)
- ▣ **антисептики** (3-5 % раствор – карболовая кислота)
- ▣ **эфирные масла** (обладают сильными бактерицидными и противовирусными свойствами, стимулируют иммунную систему, повышают артериальное давление: - анетол в укропе, фенхеле, анисе - карвакрол и тимол в чабреце - эвгенол в гвоздике, базилике)
- ▣ **Флавоноиды** (способствуют удалению радиоактивных элементов из организма)

Отрицательная (токсическое действие)

- ▣ **фенолформальдегидные смолы**
- ▣ **пестициды, гербициды, инсектициды**
- ▣ **загрязнение вод фенольными отходами**
- ▣ **Фенол - ядовит!!!** При попадании на кожу вызывает ожоги, при этом он всасывается через кожу и вызывает отравление.

**Строгий контроль при
утилизации!**

- Исторически сложилось так, что технология почти всех химических производств разрабатывалась без учета ее влияния на окружающую среду.
- Технология целлюлозы и нефти начала создаваться в то время, когда незначительные масштабы производства не вызывали большого загрязнения окружающей среды и эти вопросы не привлекали к себе внимания.
- Стремительный рост численности человечества и его научно-технической вооруженности в корне изменили ситуацию на Земле.
- Если в недавнем прошлом вся человеческая деятельность проявлялась отрицательно лишь неограниченных, хоть и многочисленных территориях, а сила воздействия была несравненно меньше мощного круговорота веществ в природе, то теперь масштабы естественных и антропогенных процессов стали сопоставимыми, а соотношение между ними продолжает изменяться с ускорением в сторону возрастания мощности антропогенного влияния на биосферу

ВОЗДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

- Основные проблемы:
- Загрязнение сточных вод
- Загрязнение воздуха

Фенол — один из промышленных загрязнителей, довольно токсичен для животных и человека, губителен для многих микроорганизмов, поэтому промышленные сточные воды с высоким содержанием фенола плохо поддаются биологической очистке.



завод



СИМПТОМЫ ОТРАВЛЕНИЯ ФЕНОЛОМ

□ При остром отравлении, сопровождающем попадание фенола на кожу или вдыхание его паров - сильное жжение в местах, подвергшихся его непосредственному воздействию, ожоги слизистых тканей; сильная боль в области рта, в глотке, животе; тошнота, рвота, понос; резкая бледность, слабость, отек легких; возможны острые аллергические проявления; артериальное давление понижено; развивается сердечно-легочная недостаточность, возможны судороги; моча бурая, быстро темнеет на воздухе.

□ Первая помощь – снять одежду (желательно сразу под душем), промыть пораженное место большим количеством воды. Прикрыть места ожогов фенолом чистой белой тканью. Если брызги фенола попали в глаза, необходимо обильно промывать их водой не менее 15 минут. Промыть желудок водой, внутрь дать активированный уголь. Спирт и вазелиновое масло противопоказаны. Во время стационарного лечения больному даются обволакивающие средства и анальгетики, подается O_2 с обеспечением адекватной вентиляции легких, производится коррекция водноэлектролитного баланса.

ХРОНИЧЕСКОЕ ОТРАВЛЕНИЕ ФЕНОЛОМ

- Приводит к анорексии – прогрессирующей потере веса; вызывает диарею, головокружение, трудности при глотании, обильное отделение слюны, темное окрашивание мочи. В результате длительного пребывания под воздействием фенола человек может чувствовать боли в мышцах, слабость, поражения центральной нервной системы, нервные расстройства, сопровождаемые головными болями и потерей сознания, поражения почек, печени, органов дыхания и сердечно-сосудистой системы. Печень у таких людей увеличена.
- **Максимальная доза фенола, которая условно безопасна при попадании внутрь организма человека, 0,6 мг/1 кг живого веса в течение 1 суток (США).**
- Данная доза рассчитана без учета возможного канцерогенного эффекта фенолов, который способен проявиться спустя достаточно большой период времени.
- Указанная величина служит в качестве точки отсчета: она показывает, что при концентрациях фенола выше данной, вероятность неблагоприятных последствий для здоровья человека резко возрастает.
- Допустимое содержание фенола в воздухе – 0,006 мг/м³.
- **В нашей стране ПДК фенола в жилой зоне составляет 0,03 мг/м³ (СанПин 2.1.2.1002-00), а в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/ м³.**
- **Запах фенола – сильный и сладковатый – начинает ощущаться, если концентрация фенола в воздухе превышает 0,04 ppm (0.000004%)**

ВНИМАНИЕ!

- Хроническое отравление фенолом угрожает не только жителям «фенольных домов». Недобросовестные изготовители мебели, строительных и отделочных материалов, лакокрасочных изделий, декоративной косметики и даже детских игрушек могут пренебречь требованиями безопасности и выпускать продукцию с недопустимо высоким содержанием таких токсичных веществ, как фенолы и производные.



- Помните, если вас настораживает неприятный запах недавно приобретенной вещи, если вам кажется, что ваше здоровье после покупки мебели или недавнего ремонта пошатнулось, будет лучше вызвать специалиста-эколога, который проведет все нужные исследования и даст необходимые рекомендации, чем пребывать в тревоге и сомнениях, опасаясь за свое здоровье и здоровье своих близких.**



МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ:

- ▣ **Разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов и систем, работающих по замкнутому циклу**, позволяющих исключить образование основного количества отходов;
- ▣ **Создание бессточных технологических систем и водооборотных циклов** на базе наиболее эффективных методов очистки сточных вод;
- ▣ **Переработка отходов производства** и потребления в качестве вторичного сырья;
- ▣ **Создание территориально-промышленных комплексов с замкнутой структурой** материальных потоков сырья и отходов внутри комплекса.
- ▣ Наиболее распространен насадочный скруббер, применяемый для очистки газов от диоксида серы, хлора, оксида и диоксида углерода, фенолов и т. д.

Разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов и систем, работающих по замкнутому циклу, позволяющих исключить образование основного количества отходов, является основным направлением технического прогресса

ВЛИЯНИЕ ФЕНОЛА НА ЧЕЛОВЕКА:

- Фенол – кристаллическое вещество с низкой температурой плавления. Его пары летучи и легко переносимы ветром. Ночью и ближе к утру, они могут оседать на землю вместе с туманом и росой. Жидкий фенол при попадании на кожу вызывает ожог, а газообразный – раздражение слизистой оболочки дыхательных путей. При длительном воздействии разрушает печень. Конечно, при выбросе, в воздухе находится не чистый фенол, а смесь загрязнителей: кислотно-щелочных и фенолсодержащих, но букет получается настолько химическим, что неизвестно как может подействовать на здоровье человека. Одно известно точно, запах ещё не показатель того, что вы отравились!

ВЫВОД:

- Наиболее надежным и самым экономичным способом охраны биосферы от вредных газовых выбросов является переход к безотходному производству, или к безотходным технологиям. Термин **«безотходная технология»** впервые предложен академиком Н.Н. Семеновым. Под ним подразумевается **создание оптимальных технологических систем с замкнутыми материальными и энергетическими потоками**. Такое производство не должно иметь сточных вод, вредных выбросов в атмосферу и твердых отходов и не должно потреблять воду из природных водоемов. И если весь мир перейдет к «безотходным технологиям», то наша планета изменится в лучшую сторону.

Благодарю за
внимание