

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

# **Фенолы**

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов  
направлений 280101 – Безопасность жизнедеятельности в техносфере и  
270100 – Строительство

НИЖНИЙ НОВГОРОД

ННГАСУ

2009

УДК 546 (075.8)

Фенолы. Методические указания к выполнению лабораторных работ по органической химии. – Н. Новгород. Издание ННГАСУ, 2009 г.

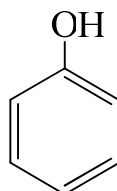
Рассмотрены особенности строения, номенклатуры и реакционная способность, способы получения фенолов. Приведен лабораторный эксперимент, связанный с изучением физических и химических свойств отдельных представителей этих классов.

Составители: И. А. Шубников,  
И. И. Пестова,  
О. М. Захарова

Редактор: д. х. н., профессор В. А Яблоков;

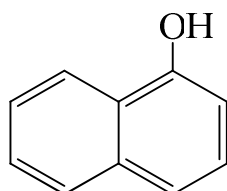
## 1. Строение молекул

Фенолами называются соединения, у которых гидроксильная группа присоединена непосредственно к бензольному кольцу.

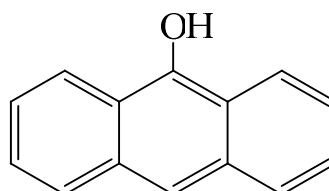


фенол

Соединения, содержащие гидроксильную группу у конденсированных ароматических соединений, называют нафтолами, фенантролами, антролами и т.д.



1-нафтол



9-антрол

В зависимости от числа функциональных групп фенолы делятся на одноатомные, двухатомные и т.д.

## 2. Физические свойства

Фенол образует бесцветные игольчатые кристаллы, которые на воздухе и свету окрашиваются в красноватый цвет. Имеет своеобразный запах. Фенол плохо растворяется в холодной воде, при 70 °С смешивается с водой в любых соотношениях. Очень хорошо растворим в этаноле и диэтиловом эфире. С ростом числа гидроксильных групп растворимость фенолов возрастает.

### Физические свойства некоторых фенолов

Название	T <sub>пл.</sub> , °С	T <sub>кип.</sub> , °С
Фенол (оксибензол)	41,0	181,7
<i>o</i> -Крезол (2-метилфенол)	30,5	191,5
<i>m</i> -Крезол (3-метилфенол)	11,8	202,8
<i>p</i> -Крезол (4-метилфенол)	34,8	203,5

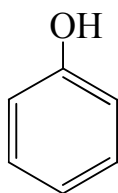
Пирокатехин (1,2-диоксибензол)	105,0	245,0
Резорцин (1,3-диоксибензол)	110,0	280,8
Гидрохинон (1,4-диоксибензол)	172,3	286,2

Ассоциация спиртов, благодаря наличию водородных связей, резко повышает их плотность, температуры плавления и кипения, у фенолов эти значения еще выше. Так, фенол имеет  $T_{пл.}=41\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $T_{кип.}=181,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что отвечает более высокой прочности водородной связи, чем в спиртах.

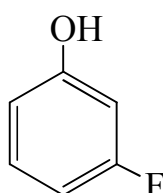
### 3. Номенклатура

Правила ИЮПАК допускают для фенолов, наряду с международными названиями, тривиальные, наиболее часто употребляемые на практике: фенол, гидрохинон, резорцин, пирокатехин и т. д.

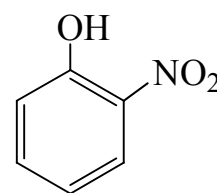
Номенклатура фенолов проста и не требует комментариев. Представители данного класса рассматриваются как производные ароматических углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксогруппами, соединенными непосредственно с атомами углерода бензольного кольца.



фенол,  
гидроксибензол

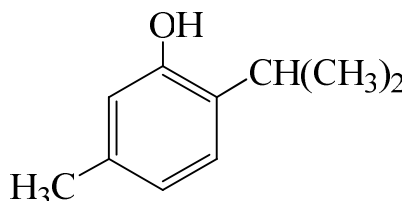


3-фторфенол,  
1-гидрокси-3-фторбензол



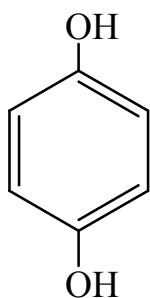
2-нитрофенол,  
1-гидрокси-2-нитробензол

При наличии нескольких заместителей начало нумерации определяет гидроксильная группа и эти соединения рассматриваются как производные фенола.

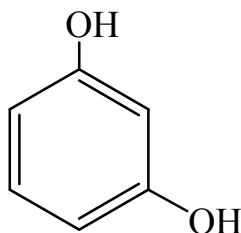


2-изопропил-5-метилфенол,  
ТИМОЛ

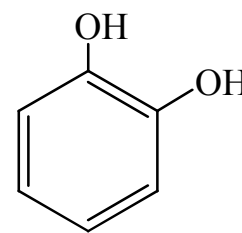
Многие фенолы имеют тривиальные названия, которые сохраняются и в систематической номенклатуре. Особенно это характерно для двух- и трехатомных фенолов. Так, например, для изомерных дигидроксибензолов имеется несколько названий, данных по номенклатуре разных типов:



1,4-дигидроксибензол,  
*n*-дигидроксибензол,  
гидрохинон



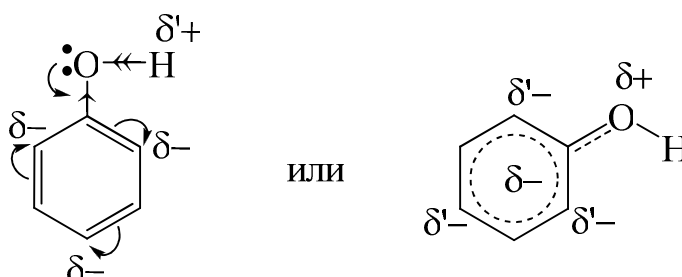
1,3-дигидроксибензол,  
*m*-дигидроксибензол,  
резорцин



1,2-дигидроксибензол,  
*o*-дигидроксибензол,  
пирокатехин

#### 4. Химические свойства

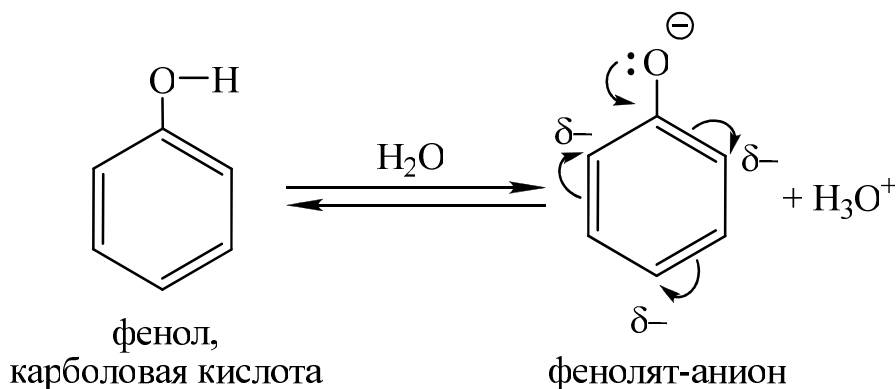
В фенолах неподеленная электронная пара кислорода вступает в *n,π*-сопряжение с *π*-электронной системой бензольного кольца, в результате чего на атоме кислорода возникает некоторый положительный заряд  $\delta^+$ , а в *орто*- и *пара*-положениях локализуется  $\delta^- = 3\delta'^-$ . В результате этого эффекта фенолы становятся по кислотности на 8 порядков сильнее спиртов и чрезвычайно химически активны в реакциях электрофильного замещения Н-атома в *орто*- и *пара*-положениях на электрофил.



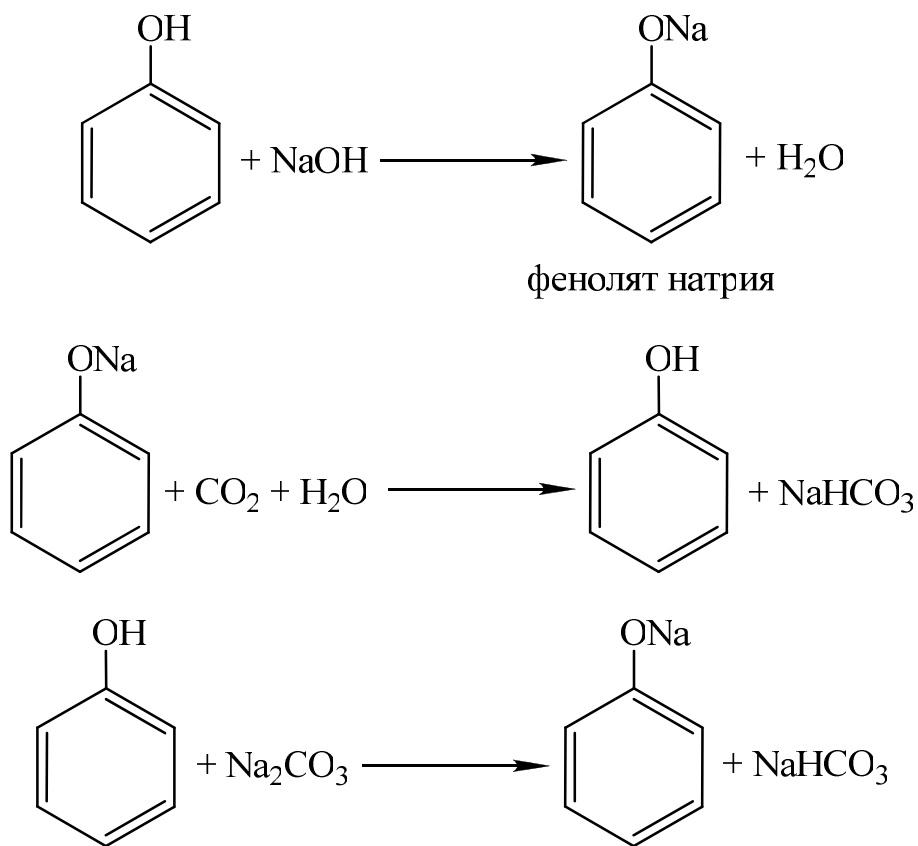
Заместители в бензольном кольце влияют на кислотность фенолов: электронодонорные заместители понижают, а электроноакцепторные — усиливают кислотные свойства фенолов.

В отличие от спиртов для фенолов не характерны реакции разрыва С-ОН связи, они вступают в реакции по связям О-Н. Большая часть взаимодействий фенолов связана с реакциями электрофильного замещения по связи С-Н бензольного кольца.

**Кисотно-основные свойства.** Дефицит электронной плотности, возникающий на атоме кислорода, увеличивает поляризацию связи О-Н и подвижность атома водорода. Усиление кислотных свойств фенола можно объяснить также образованием в результате диссоциации стабильного фенолят-аниона, отрицательный заряд которого сильно делокализован.



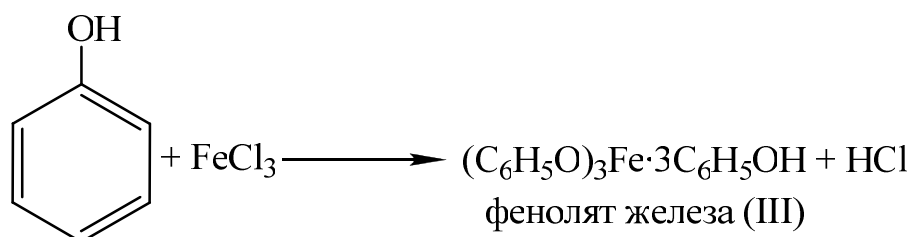
Таким образом, кислотные свойства фенолов выражены сильнее, чем у спиртов или воды, но слабее, чем у карбоновых и угольной кислот. По этой причине фенолы, в отличие от спиртов, могут вступать в реакции с щелочами, образуя соответствующие феноляты металлов, но не вытесняют  $\text{CO}_2$  из карбоната натрия:



Константа диссоциации фенола  $K_a \approx 10^{-10}$ . Это означает, что уже в  $10^{-3}$  М растворе щелочи гидролиз  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  подавлен полностью.

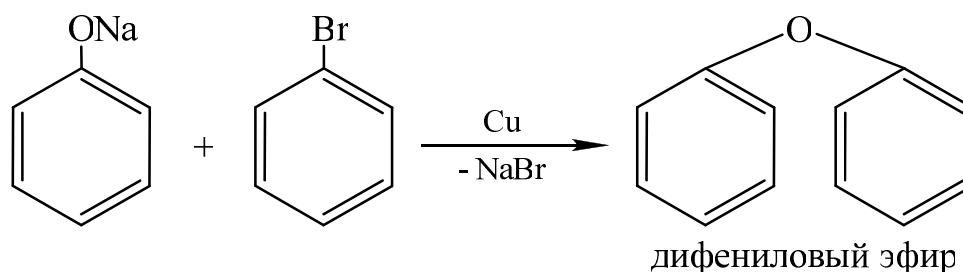
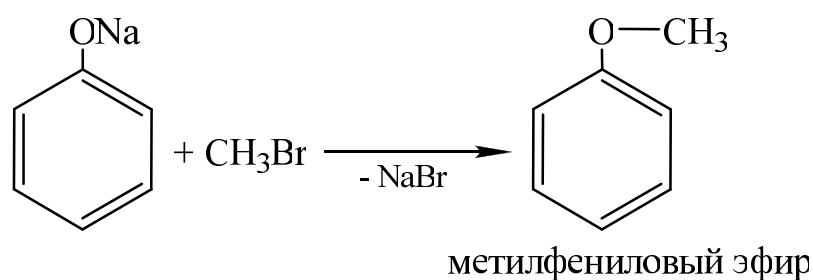
Характерной реакцией для всех фенолов является взаимодействие с хлоридом железа (III)  $\text{FeCl}_3$ . Образующиеся при этом сложные продукты замещения водорода гидроксильной группы, зачастую неуставленной структуры, содержащие в составе комплекса в качестве лигандов исходные

фенолы, имеют характерные интенсивные цвета. Так, с фенолом образуется фиолетовое окрашивание:



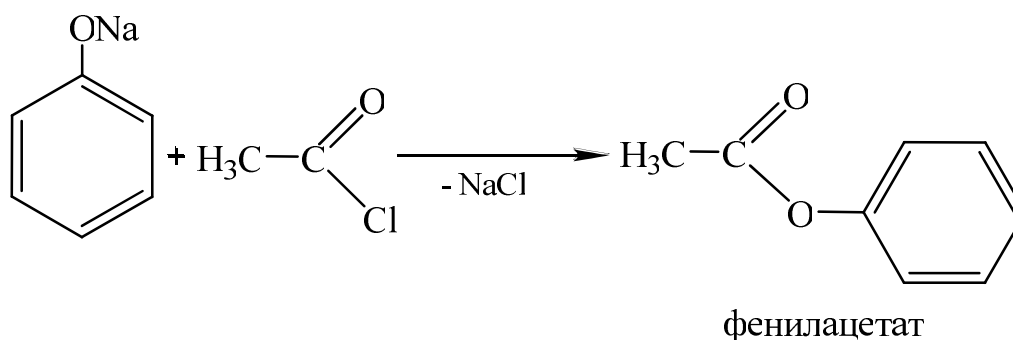
Каждый фенол дает в подобной реакции свою окраску, например, пирокатехин – изумрудно-зеленую, пирогаллол – красную и т. д. Поэтому данная реакция является аналитической на фенолы.

**Реакции фенолят-аниона.** В отличие от спиртов фенолы труднее образуют простые и сложные эфиры. Простые эфиры нельзя получить простой межмолекулярной дегидратацией. Их получают из фенолятов, действуя на них алкилгалогенидами или арилгалогенидами:

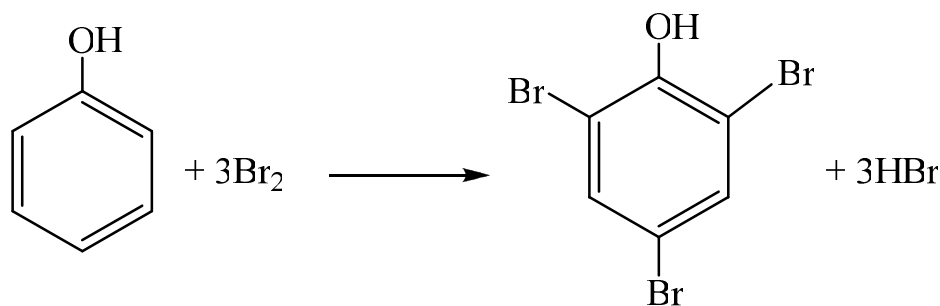


В последнем случае, ввиду малой подвижности галогена, реакцию ведут в присутствии порошкообразной меди.

Ацилирование осуществляется действием ангидридов или галогенангидридов кислот.

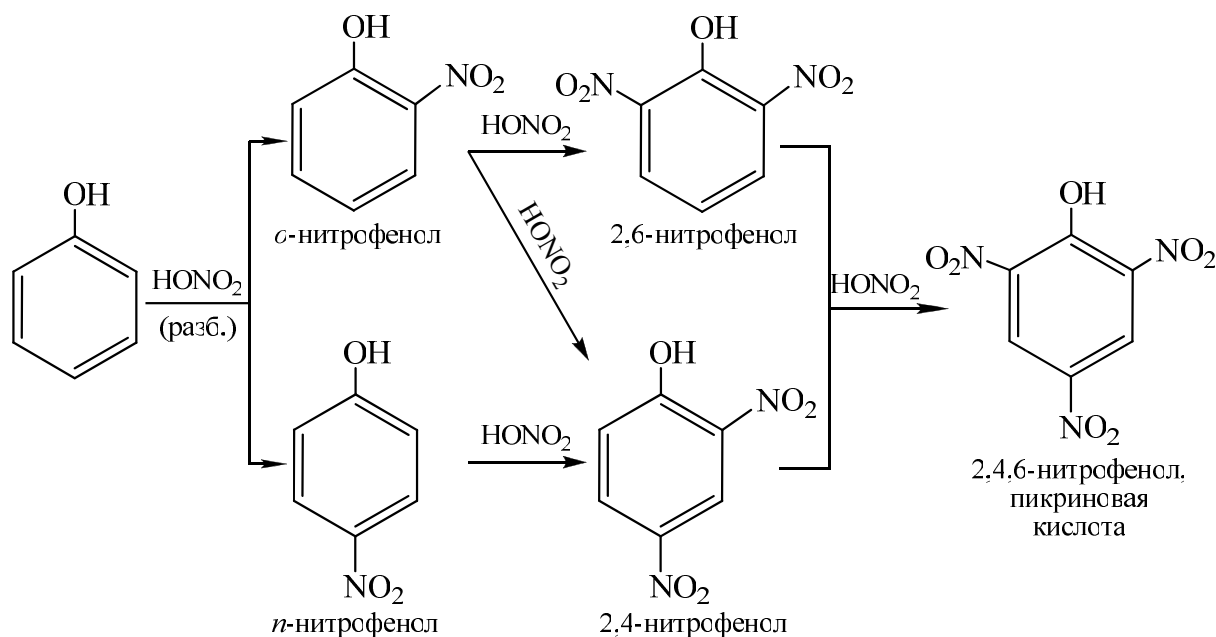


**Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце.** Влияние гидроксогруппы на ароматическое кольцо проявляется в увеличении его реакционной способности по отношению к реакциям электрофильного замещения, которые протекают в более мягких условиях, чем в случае бензола. Вследствие *n,π*-сопряжения электронная плотность концентрируется преимущественно в *o*- и *p*-положениях, что приводит к образованию в основном *o*- и *p*-замещенных продуктов. При этом С-Н связь расщепляется с удалением протона. Реакции идут почти мгновенно. Например, фенол с бромной водой образует трибромфенол без всяких катализаторов, которые необходимы в подобных реакциях с бензолом:



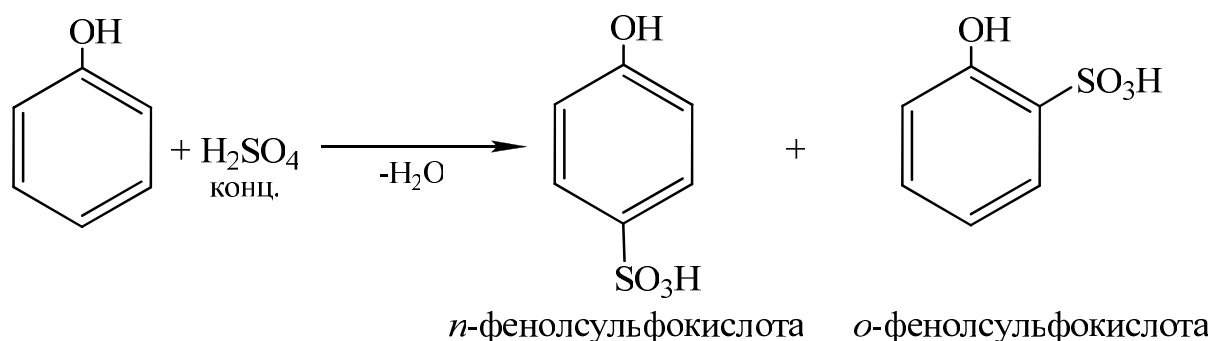
2,4,6-трибромфенол

Фенол нитруется разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре (нитрование бензола происходит смесью концентрированных азотной и серной кислот). Получается смесь *o*- и *p*-нитрофенолов. При дальнейшем нитровании, но уже концентрированной азотной кислотой, образуется тринитрофенол. Изначальное нитрование фенола концентрированной кислотой ведет к заметному «осмолению» реакционной смеси.

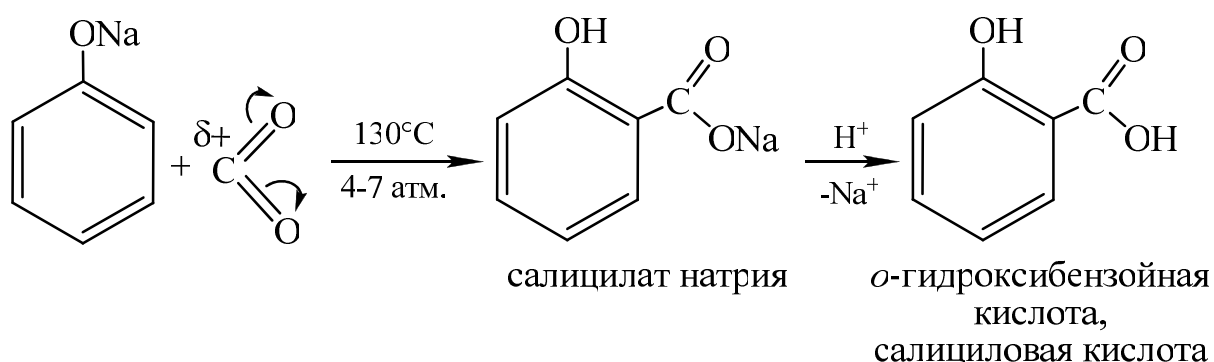




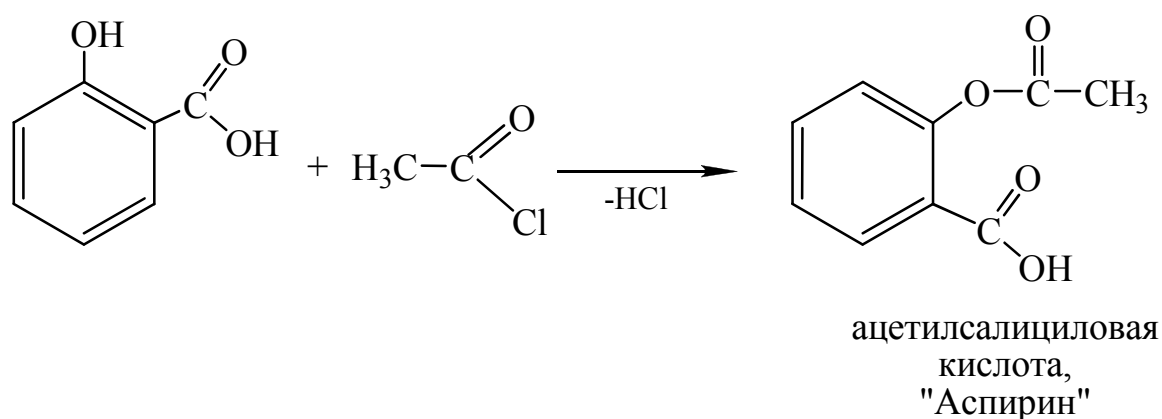
Фенолы легко подвергаются реакции сульфирования с образованием *орто*- и *пара*-фенолсульфокислот:



Обработка солей фенола двуокисью углерода приводит к замещению водорода в кольце на карбоксильную группу  $-\text{COOH}$  (карбоксилированию). Эта реакция известна под названием *реакции Кольбе*. Ее наиболее важное применение – превращение самого фенола в *o*-гидроксibenзойную кислоту, называемую салициловой кислотой.



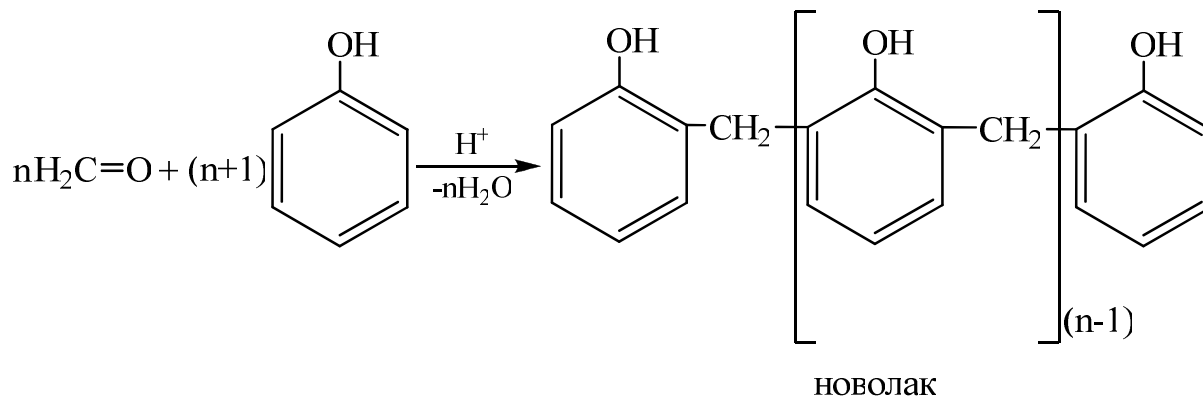
При последующем ацилировании салициловой кислоты образуется *o*-ацетилсалициловая кислота:



**Конденсация с альдегидами.** Атомы водорода бензольного кольца в молекулах фенолов настолько активны, что легко вступают в различные реакции конденсации с оксосоединениями (альдегидами и кетонами). Конденсация фенола с формальдегидом в кислой или щелочной среде лежит в

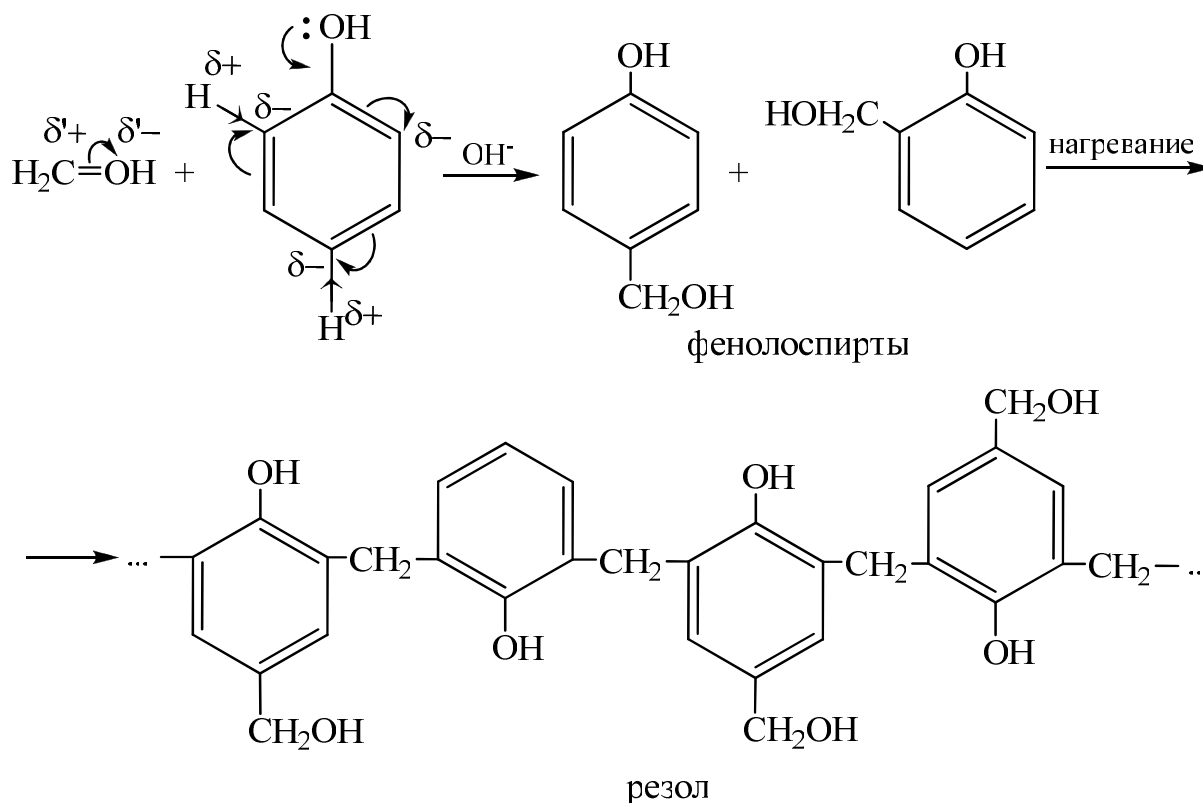
основе получения фенолформальдегидных смол, широко используемых в различных отраслях народного хозяйства.

При действии кислых катализаторов и избытке фенола образуется линейный полимер – *новолак*, цепь которого содержит приблизительно десять фенольных остатков, соединенных метиленовыми мостиками.

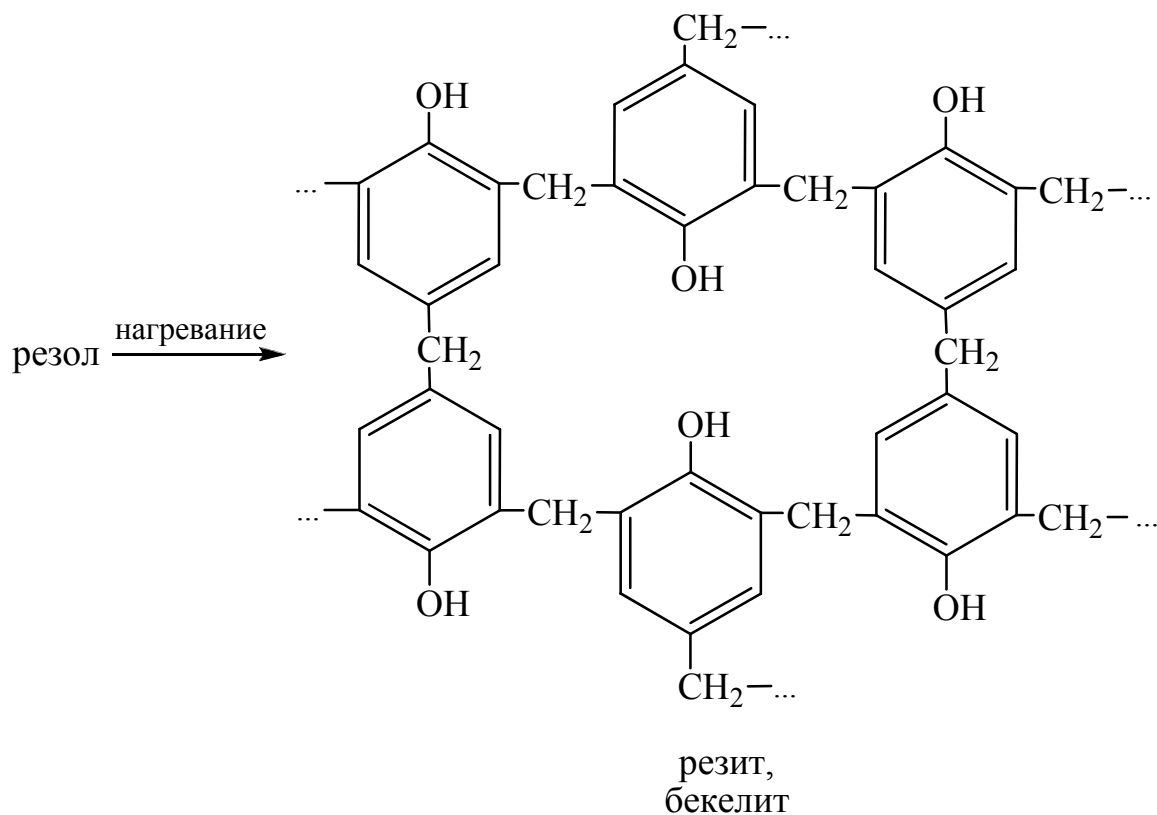


Новолаки представляют собой термопластичные смолы, неспособные сами по себе переходить в неплавкое состояние, растворимые в спиртах, кетонах, сложных эфирах, растворах щелочей.

При использовании щелочного катализатора сначала образуется смесь изомерных фенолоспиртов, которые при дальнейшем нагревании конденсируются друг с другом с образованием линейного растворимого полимера – *резол*, содержащего гидроксиметильные группы:

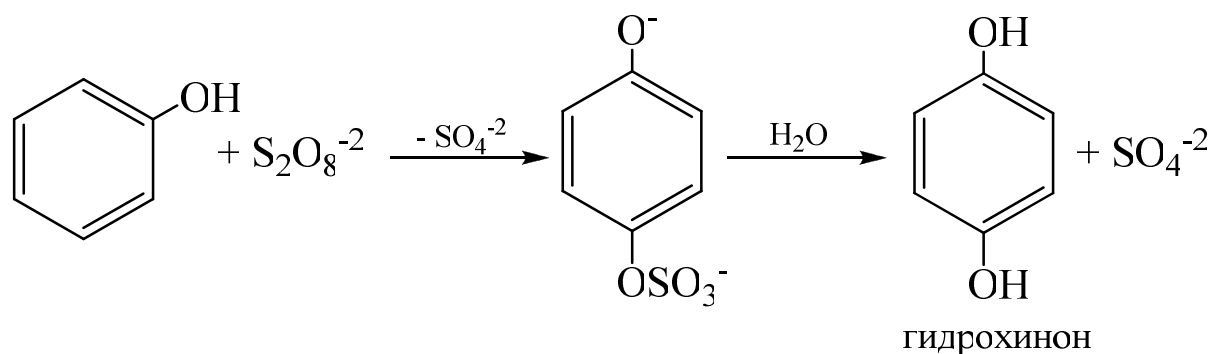


Резол – твердая хрупкая прозрачная масса, напоминающая янтарь, легко растворимая в органических растворителях. Из его растворов получают клеи, краски. При повышении температуры до 60–90 °С резол плавится, что используется в изготовлении пресс-порошков. Смолу смешивают с наполнителями (древесная мука, каолин, графит, кварц, волокнистые материалы), красителями и другими технологическими добавками. В горячей пресс-форме из этой смеси формуют различные изделия, которые приобретают красивую гладкую поверхность, высокую механическую и химическую прочность. В процессе прессования происходит дальнейшая конденсация молекул резольной смолы, линейные цепи которой «сшиваются» между собой за счет свободных групп  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , находящихся в *n*-положении относительно гидроксигруппы при бензольном кольце. В ходе этого вначале образуется пластичная легко формующаяся нерастворимая в органических растворителях смола – *резитол*. А затем, при дальнейшем нагревании при 150 °С, – устойчивая к действию химических реагентов и температур (до 300 °С) и механически очень прочная пластмасса – *резит* или *бекелит* – трехмерный сетчатый полимер, который не плавится и не растворяется.

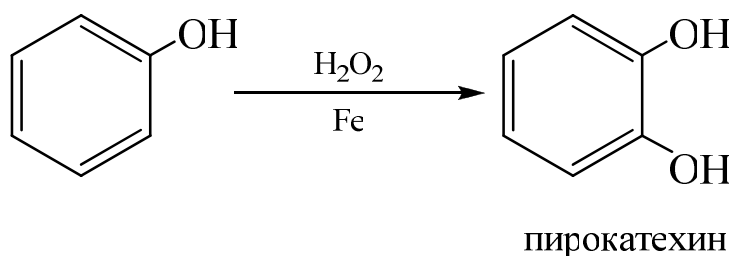


Все три стадии получения последнего называются бекелитизацией. С момента открытия в 1909 году и до настоящего времени этот вид пластмасс (с различными наполнителями) не потерял своего значения.

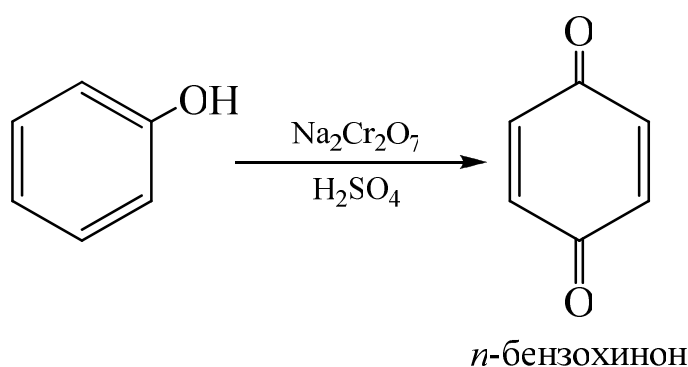
**Реакции окисления.** Бензольное кольцо в фенолах чрезвычайно чувствительно к окислителям. Поэтому бесцветный фенол на воздухе быстро темнеет. Окисление в щелочной и нейтральной среде приводит к образованию двухатомных фенолов, дальнейшее окисление которых получают хиноны.



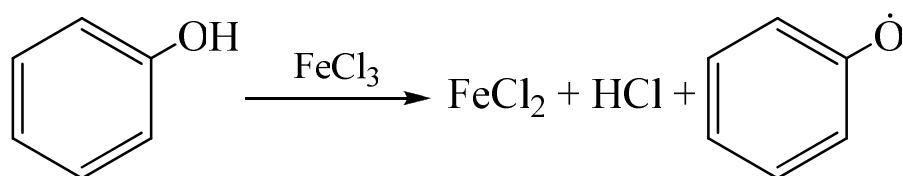
При действии на фенол пероксида водорода в присутствии железного катализатора образуется пирокатехин:



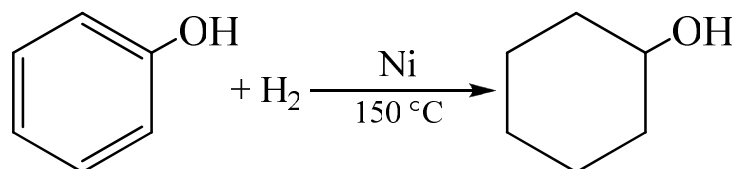
При окислении двухэлектронным окислителем – дихроматом натрия или калия в серной кислоте (хромовой смесью) или  $\text{MnO}_2$  в кислой среде – образуется с удовлетворительным выходом *n*-бензохинон.



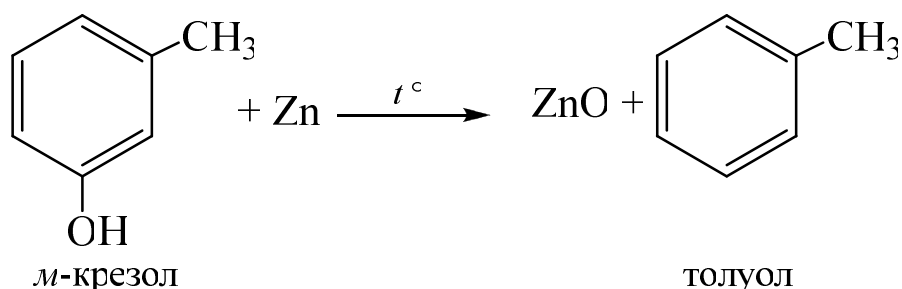
Даже такие слабые окислители, как  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , окисляют фенолы. При этом образуются феноксирадикалы (редкий случай окисления OH-группы):



**Специфические реакции фенолов.** К данным реакциям можно отнести гидрирование фенолов до циклогексанолов

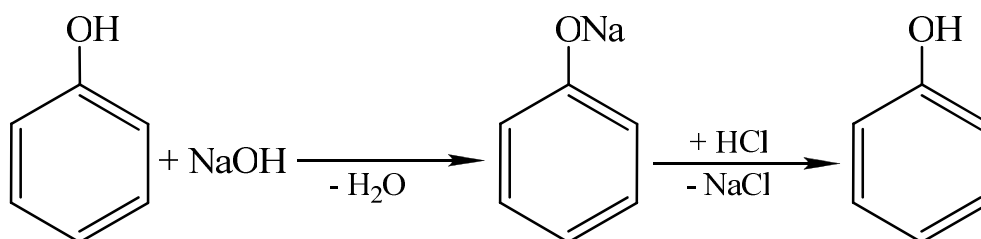


Кроме того, к специфическим относятся реакции замещение фенольного гидроксила на атом водорода при перегонке с цинковой пылью.



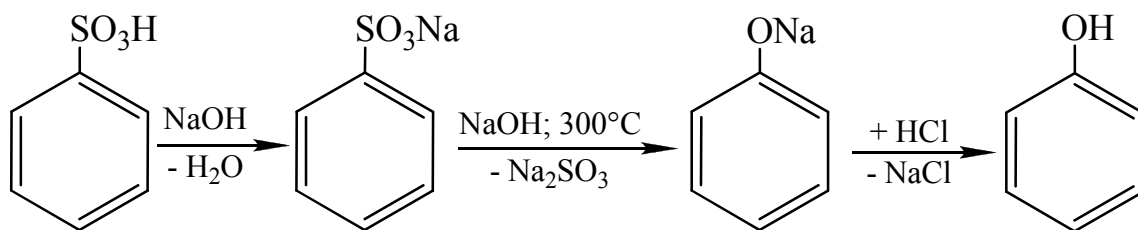
## 5. Получение фенолов

**Получение из каменноугольной смолы.** В процессе коксования каменного угля образуется каменноугольная смола, откуда фенол и его гомологи извлекаются обработкой раствором гидроксида натрия в виде фенолятов, а затем осаждают кислотами.

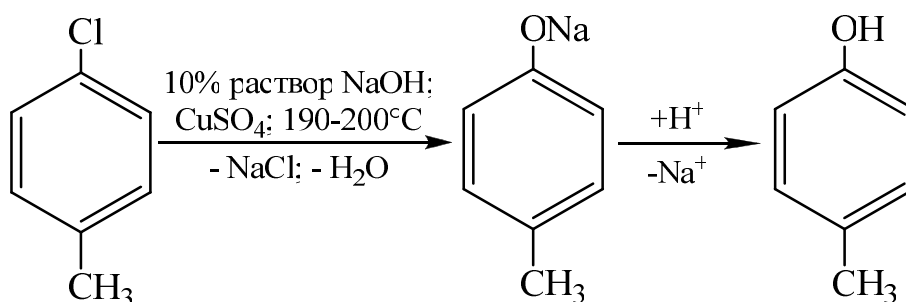


Однако коксохимическое производство не может удовлетворить потребности химической промышленности в феноле и его производных, поэтому используют ряд других методов.

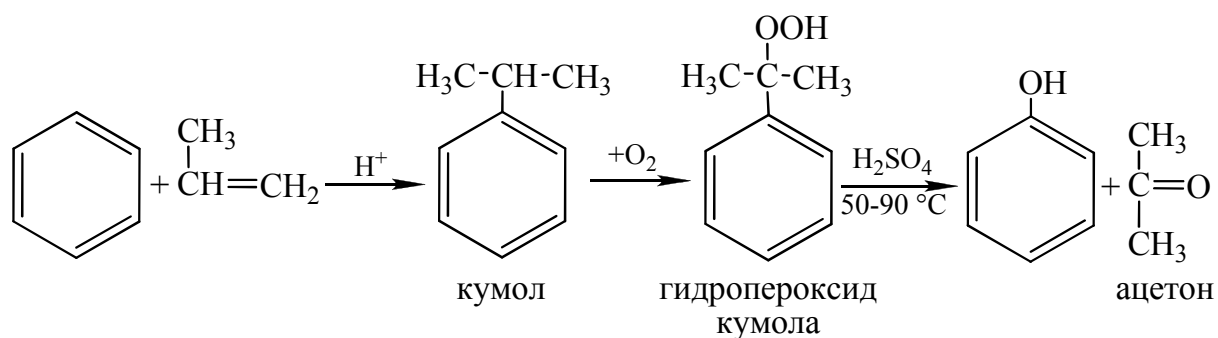
**Замещение сульфогруппы на гидроксил.** Наиболее старый промышленный метод заключается в сплавлении щелочных арилсульфонатов с твердым гидроксидом натрия или гидроксидом калия при 300–350 °С:



**Замещение галогена на гидроксил.** Арилгалогениды, не содержащие активирующих электроноакцепторных группировок, вступают в реакции обмена в очень жестких условиях. Хлорбензол же с 15-20%-ным водным раствором гидроксида натрия при 360–390 °С и давлении 280–300 атм. образует фенол. Однако в данном случае реакция сопровождается изомеризацией промежуточного дегидробензола. Избежать этого позволяет применение солей меди (II), в присутствии которых реакция протекает региоселективно и при более низких температурах.



**Кумольный способ.** Кумол (изопропилбензол) при окислении кислородом воздуха превращается в гидропероксид, который под действием 1%-ного водного раствора серной кислоты при 50–90°С расщепляется на фенол и ацетон. В целом, очень экономичный способ получения одновременно этих двух важнейших продуктов.



Данный метод был открыт в 1942 году Р. Ю. Удрисом, П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым, М. Е. Немцовым и был внедрен на одном из предприятий г. Дзержинска. Его можно использовать для получения различных гомологов фенола.

## ***Лабораторная работа «Исследование свойств фенолов»***

*Осторожно! Фенолы вызывают ожоги кожи!*

### **Опыт №1. Образование фенолята натрия.**

К 0,1–0,3 г фенола прибавьте 1–2 мл раствора гидроксида натрия. Постепенно происходит растворение фенола. Смесь нагрейте до получения однородной жидкости. Через полученный охлажденный раствор пропустите углекислый газ из аппарата Киппа (или прилейте разбавленную серную кислоту – по заданию преподавателя). Наблюдается помутнение раствора.

Напишите уравнение образования фенолята натрия. Объясните причину помутнения смеси при взаимодействии с серной кислотой.

### **Опыт №2. Реакция фенола с хлоридом железа (III).**

В пробирку налейте 1 мл раствора фенола и прибавьте каплю хлорида железа.

Появляется интенсивное фиолетовое окрашивание

### **Опыт №3. Бромирование фенола.**

В пробирку поместите 1 мл водного раствора фенола и при встряхивании по каплям прибавьте бромную воду. Раствор обесцвечивается, и выпадает белый осадок. При добавлении избытка бромной воды осадок превращается в желтый.

Напишите уравнение реакции бромирования фенола и рассмотрите механизм данного процесса. Сравните легкость бромирования фенола с бензолом и толуолом. Какой продукт образуется при действии избытка бромной воды на трибромфенол?

### **Опыт №4. Окисление фенола.**

В пробирке растворите 0,1 г фенола в растворе карбоната натрия. Затем, при взбалтывании по каплям, добавьте раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается, выпадает бурый осадок.

Объясните наблюдаемое изменение окраски.

**Контрольные вопросы.**

1. Какие соединения относятся к классу фенолов?
2. Из перечисленных ниже соединений к ароматическому спирту относится:
  - а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ;
  - б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$ ;
  - в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ;
  - г)  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ .
3. Какие реакции в отличие от алифатических спиртов нехарактерны для фенолов?
4. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров дигидроксибензола.
5. Объясните, чем обусловлены кислотные свойства фенола? Сравните константы кислотности фенола ( $\text{pK}_a=10,0$ ) и угольной кислоты ( $\text{pK}_a=6,36$ ). Какое из этих соединений является более сильной кислотой?
6. Какое соединение образуется при пропускании оксида углерода (IV) через водный раствор фенолята натрия? Напишите уравнение реакции.
7. При помощи каких качественных реакций можно различить фенол и циклогексанол?
8. При получении фенола из хлорбензола побочным продуктом реакции является дифениловый эфир. В результате какой реакции он образуется? Напишите уравнения и рассмотрите механизм основной и побочной реакций.
9. Как осуществить следующее превращение:
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$$
10. Какие соединения образуются при действии на *m*-крезол:
  - а) избытком бромной воды;
  - б) разбавленной азотной кислоты при комнатной температуре;
  - в) серной кислоты при температуре 20 и 100 °С?
11. При бромировании 9,4 г фенола получен осадок массой 26,48 г. Чему равен практический выход продукта реакции (в процентах)?
12. Чему равно количество мл 22,4%-ного раствора гидроксида калия (плотностью 1,25 г/мл), которое потребуется для нейтрализации 28,2 г фенола?



13. Изобразите структурные модели молекул фенола и бензилового спирта, сравните их и сформулируйте определения понятий «ароматические спирты» и «фенолы».
14. Чем отличается реакция бромирования фенола от реакции бромирования бензола?
15. Даны водные растворы этанола, глицерина и фенола. Как экспериментально их отличить?
16. Объясните, почему фенол более сильная кислота, чем этанол, а 2,4,6-тринитрофенол – еще более сильная кислота.
17. Как из фенола можно получить:
  - а) 4-этилфенол;
  - б) 2,4,6-тринитрофенол;
  - в) 4-бромфенол.
18. Осуществите последовательность превращений:
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$$
19. Какой объем раствора фенола в бензоле с массовой долей 0,094 ( $\rho=0,9$  г/мл) должен прореагировать с натрием, чтобы выделившегося водорода хватило на полное каталитическое гидрирование ацетилена объемом 1,12 л (н. у.).
20. Имеется смесь фенола с этанолом. К одной половине смеси добавили избыток натрия и получили 672 мл водорода (н. у.). К другой половине смеси добавили избыток раствора брома, при этом образовался осадок массой 6,62 г. Определите массовые доли фенола и этанола в смеси.

*Литература*

1. Березин Б. Д., Березин Д. Б. Курс современной органической химии / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М.: Высш. шк., 2001. – 768 с.
2. Иванов В. Г., Гева О. Н., Гаверова Ю. Г. Сборник задач и упражнений по органической химии / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М.: Академия, 2007. – 320 с.
3. Ким А. М. Органическая химия: Учеб. пособие / А. М. Ким. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 544 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. / А. Терней. – М.: Мир, 1981. – 678 с.
6. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. В. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. В. Бауков. – М.: Дрофа, 2008. – 542 с.
7. Химия функциональных производных углеводов: Учебное пособие / С. Ф. Жильцов, И. С. Тишкова, О. Н. Дружкова, В. М. Макаров. – Н. Новгород: Изд-во НГПУ, 1999. – 278 с.
8. Шабаров Ю. С. Органическая химия: В 2-х кн.: Учебник для вузов / Ю. С. Шабаров. – М.: Химия, 1994. 848 с.

Шубников Игорь Александрович

Пестова Ирина Ивановна

Захарова Ольга Михайловна

Фенолы.

Методические указания к выполнению лабораторных работ по органической химии для студентов направлений 280101-Безопасность жизнедеятельности в техносфере и 270100 – Строительство

Подписано к печати.

Бумага газетная. Печать трафаретная.

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. \_\_\_\_\_

Уч.изд. л. \_\_\_\_\_ Тираж 200 экз. \_\_\_\_\_ Заказ

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет  
603600, Н.Новгород, Ильинская,65

Полиграфический центр НГАСУ. 603600, Н.Новгород, Ильинская, 65.