X. PHENOL

X.1. Định nghĩa

Phenol là một loại hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa **nhóm hiđroxyl** (–OH) **liên kết trực tiếp vào nhân benzen** (nhân thơm).

X.2. Công thức tổng quát

Phenol đơn chức, chứa **một nhân thơm**, gốc hiđrocacbon liên kết vào nhân thơm không có hay nếu có là **gốc no mạch hở**:

$C_nH_{2n+2-8-1}OH \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n-7}OH}$ $n \geq 6$

Phenol đơn chức:

$C_nH_{2n+2-8-m-1}OH \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n-7-m}OH}$ $n \geq 6$

m : nguyên, dương, chẵn, có thể bằng 0 (m = 0; 2; 4; 6; 8;…)

$C_nH_{2n+2-8-2k-1}OH \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n-7-2k}OH}$ $n \geq 6$; k = 0, 1, 2, 3, 4,…

k = 0: 1 nhân thơm, no, mạch hở

k = 1: ngoài nhân thơm, còn có 1 liên kết đôi hoặc 1 vòng

k = 2: ngoài nhân thơm, còn có 2 liên kết đôi, hoặc 1 liên kết ba hoặc 1 vòng và 1 liên kết đôi hoặc 2 vòng

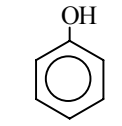
Chú ý

G.1. Trong chương trình phổ thông, khi nói **phenol** thì hiểu là **phenol đơn chức**. Nên có thể dùng công thức tổng quát $\mathbf{C_nH_{2n-7-2k}OH}$ để đặt cho **mọi phenol** (đơn chức, một nhân thơm hay nhiều nhân thơm, gốc hiđrocacbon liên kết vào nhân thơm no hay không no, có vòng hay không có vòng). Còn công thức $\mathbf{C_nH_{2n-7}OH}$ chỉ áp dụng đúng cho **phenol đơn chức**, **một nhân thơm**, gốc hiđrocacbon liên kết vào nhân thơm là gốc **no mạch hở**.

Tổng quát có phenol đơn chức, đa chức, một hay nhiều nhân thơm, gốc hiđrocacbon liên kết vào nhân thơm có thể no hay không no, mạch hở hay vòng.

G.2. Phenol đơn giản nhất là $\mathbf{C_6H_5}$**-OH**. Chất này cũng có tên là **phenol** hay **phenol thường.** Phenol đơn giản nhất còn có các tên: **Hiđroxi benzen**; **Axit phenic**; **Axit cacbolic**. Chất này là chất rắn, tinh thể không màu, có mùi đặc trưng, nóng chảy ở 43°C. Sôi ở 182°C. Để lâu trong không khí phenol tự chảy rữa (vì nó hút ẩm tạo thành hiđrat, nóng chảy ở 18°C) và nhuốm màu hồng (vì bị oxi hóa một phần bởi oxi). Mặt dù có khả năng tạo liên kết hiđro với nước, nhưng phenol **tan ít trong nước lạnh** (9,5 gam/100 gam nước ở 25°C), do gốc hiđrocacbon phenyl (C_6H_5–) khá lớn nên kỵ nước. Tuy nhiên phenol **tan vô hạn trong nước nóng có nhiệt độ ≥**

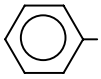
70^0C. Phenol có tỉ khối 1,072 (khối lượng riêng 1,072g/ml). Phenol có tính axit yếu $K_a = 1.10^{-10}$ (pKa = 10). Phenol có tính sát trùng, **rất độc**, gây phỏng nặng khi rơi vào da (làm phồng da).



(C_6H_5OH)

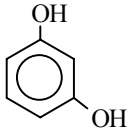
Phenol
Axit phenic
Axit cacbolic
Hidroxi benzen

G.3.

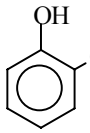


CH_2OH khoâng phaûi laømoät phenol maø laømoät röôïu thôm, vì nhoùm -OH khoâng lieân keát tröïc tieáp vaøo nhaân thôm. Röôïu thôm naøy coùteân laøröôïu benzylic

G.4.



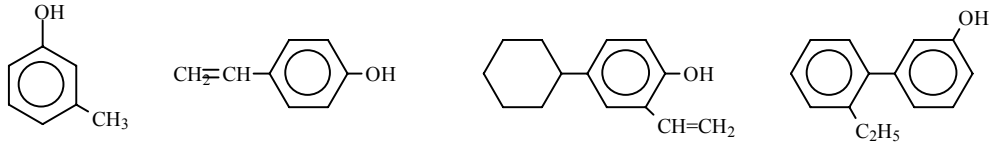
laømoät phenol ñachöùc (hai chöùc phenol). Chaátnaøy coùteân laøResorcinol hay 1,3-ñihiñroxi benzen



CH_2OH laømoät hôïp chaáthöõu cô taïp chöùc, vöøa coùnhoùm chöùc phenol vöøa coùnhoùm chöùc röôïu. Chaátnaøy coùteân laøo-hiñroximetyl phenol.

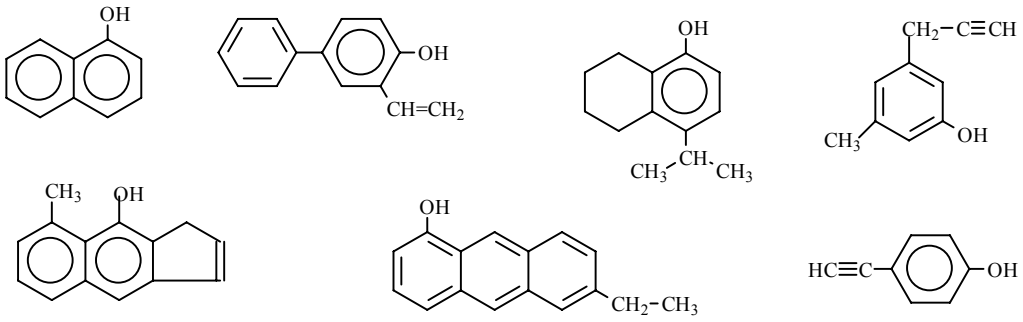
Bài tập 78

Tìm CCTPT của các chất có CTCT sau đây:



Bài tập 78'

Tính khối lượng phân tử của các chất sau đây:

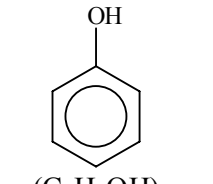


(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

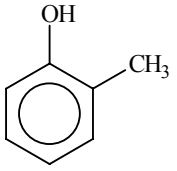
X.3. Cách đọc tên (Chủ yếu là tên của phenol đơn chức)

- Coi các gốc hiđrocacbon liên kết vào nhân thơm như là nhóm thế gắn vào phenol thường (C_6H_5OH), C có nhóm –OH liên kết vào được đánh số 1.
- Một số phenol có tên thông thường nên thuộc.

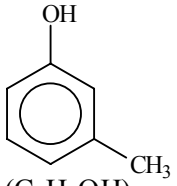
Thí dụ:



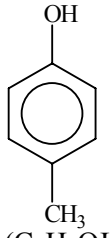
(C_6H_5OH)
Phenol
Hiñroxi benzen
Axit phenic



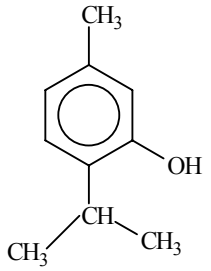
(C_7H_7OH)
2-Metyl phenol
o-Metyl phenol
o-Cresol



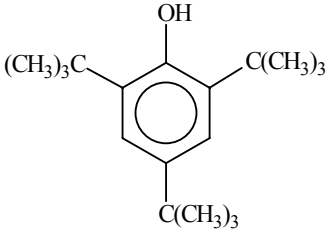
(C_7H_7OH)
3-Metyl phenol
m-Metyl phenol
m - Cresol



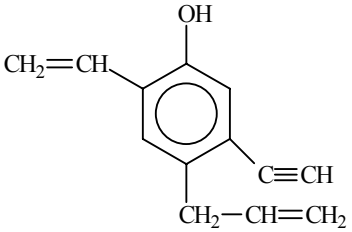
(C_7H_7OH)
4-Metyl phenol
p-Metyl phenol
p- Cresol



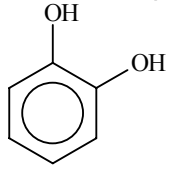
($C_{10}H_{13}OH$)
2-Isopropyl-5-metylphenol
3-hiñroxi-4-isopropyl toluen



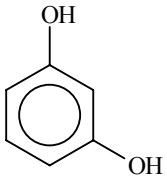
($C_{18}H_{29}OH$)
2, 4, 6-Tritertbutyl phenol



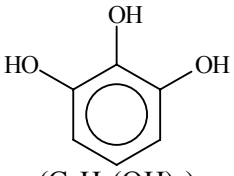
($C_{13}H_{11}OH$)
2-Vinyl-4-alyl-5-etinyl phenol



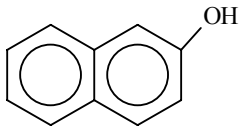
($C_6H_4(OH)_2$)
Catechol
1, 2-Ñihñroxibenzen



Resorcinol
1, 3-Ñihiñroxi benzen



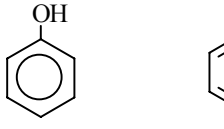
($C_6H_3(OH)_3$)
Pirogalol
1, 2, 3-Trihiñroxi benzen

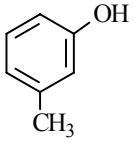


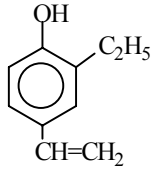
($C_{10}H_7OH$)
2- Naptol

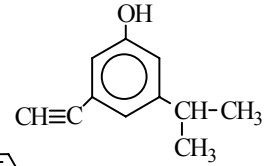
Bài tập 79

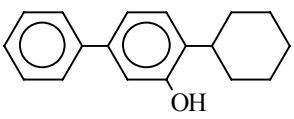
Đọc tên, viết CTPT và tính khối lượng phân tử các chất sau đây:

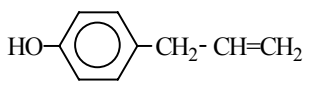


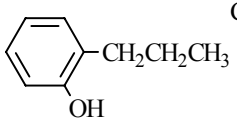












(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

Bài tập 79'
Viết CTCT các chất có tên sau đây:
a. orto-Cresol; m-Cresol; p- Cresol
b. Axit picric (2,4,6-trinitrophenol)
c. 2,4,6-Tribromphenol
d. Phenetol (Etyl phenyl ete; Etyl phenyl eter)
e. o-Alylphenol
f. p-Hiđroxibenzyl ancol
g. Axit salixilic (Axit o-hiđroxibenzoic; Acid salicilic)
h. Anisol (Metyl phenyl ete)
i. Axit phenic; Axit cacbolic; Phenol; Hiđroxi benzen
j. m-Aminophenol

X.4. Tính chất hóa học

X.4.1. Phản ứng cháy

$$C_nH_{2n-7}OH + (\frac{3n-4}{2})O_2 \xrightarrow{t^0} nCO_2 + (n-3)H_2O$$

Đồng đẳng phenol thường
(Phenol đơn chức, 1 nhân thơm, "no")

$$C_nH_{2n-7-2k}OH + (\frac{3n}{2} - 2 - \frac{k}{2})O_2 \xrightarrow{t^0} nCO_2 + (n-3-k)H_2O$$

Phenol đơn chức

X.4.2. Tác dụng với kim loại kiềm (Li, Na, K, Rb, Cs)

Giống như rượu, phenol tác dụng được với kim loại kiềm để tạo muối phenolat kim loại kiềm và khí hiđro.

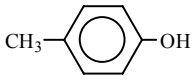
$$C_nH_{2n-7}OH + M \longrightarrow C_nH_{2n-7}OM + \frac{1}{2}H_2$$

Đồng đẳng phenol thường — Kim loại kiềm — Muối phenolat KL kiềm — Khí hiđro

Thí dụ:

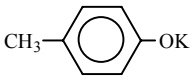
$$C_6H_5OH + Na \longrightarrow C_6H_5ONa + \frac{1}{2}H_2$$

Phenol (Axit phenic) — Natri — Natri phenolat (Natri phenat) — Hiđro



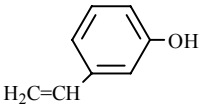
p-Metylphenol
p-Cresol

+ K (Kali) ⟶



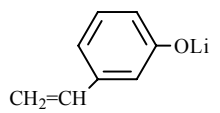
Kali p-metylphenolat
Kali p-cresolat

+ $\frac{1}{2}H_2$ (Hidro)



m-Vinylphenol

+ Li (Liti) ⟶

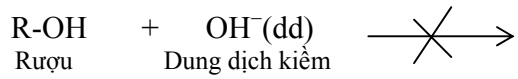


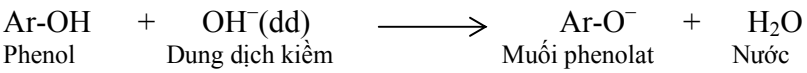
Liti m-vinylphenolat

+ $\frac{1}{2}H_2$

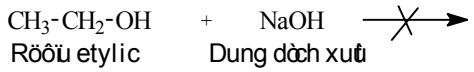
X.4.3. Phản ứng với dung dịch kiềm (Dung dịch bazơ tan trong nước)

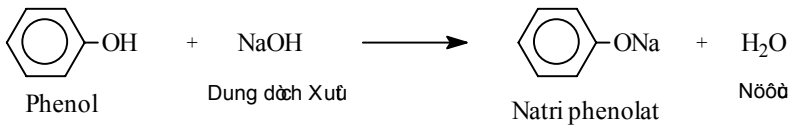
Rượu không tác dụng với dung dịch kiềm, nhưng **phenol tác dụng được với dung dịch kiềm** tạo muối phenolat và nước, giống như một axit. Nguyên nhân của tính chất hóa học này là do nhân thơm (nhóm phenyl, nếu là phenol thường) rút điện tử, khiến cho liên kết giữa O và H trong nhóm hiđroxyl (–O–H) tăng thêm phân cực, H trong nhóm –OH của phenol càng thêm linh động, tức làm tăng tính axit. Nhân thơm rút điện tử nhóm –OH là do hiệu ứng cộng hưởng, hiệu ứng mũi tên cong, p – π tiếp cách, chứ không phải do hiệu ứng cảm. Vì vậy mặc dù độ âm điện của O (3,5) lớn hơn độ âm điện của C (2,5), điện tử p của O vẫn bị kéo về phía nhân thơm. Trong khi gốc hiđrocacbon ankyl R– mạch hở trong rượu đẩy điện tử về phía –OH (do hiệu ứng cảm), làm giảm sự linh động của H (trong nhóm –OH) của rượu. Nói cách khác, phenol có tính axit mạnh hơn rượu. Do đó phenol tác dụng được với dung dịch bazơ tạo muối và nước giống như một axit, còn rượu không tác dụng được với dung dịch bazơ.

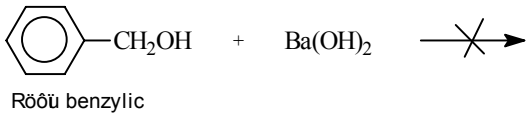


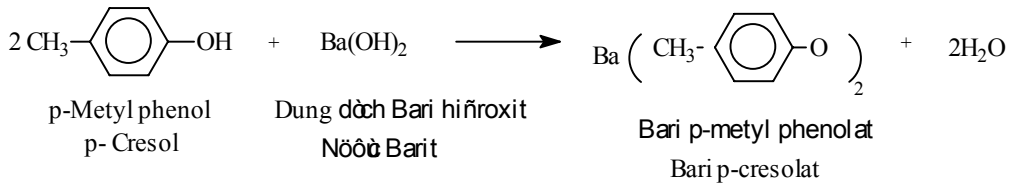


Thí dụ:









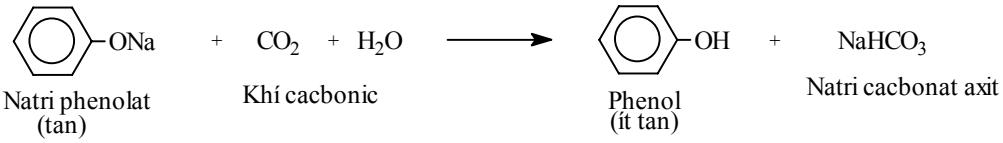
Lưu ý

L.1. Tuy phenol có tính axit nhưng rất yếu, nó **yếu hơn chức axit thứ nhất của axit cacbonic** (H_2CO_3). Do đó khi sục khí CO_2 vào dung dịch muối phenolat thì phenol bị đẩy ra khỏi muối phenolat, đồng thời có sự tạo muối cacbonat axit (HCO_3^-).

H_2CO_3 có $Ka_1 = 4{,}3.10^{-7}$; $Ka_2 = 5{,}6.10^{-11}$ (Hay HCO_3^- có $Ka = 5{,}6.10^{-11}$)

C_6H_5OH có $Ka = 1{,}3.10^{-10}$

Thí dụ:



L.2. Khi cho phenol vào nước thì thấy đục (vì phenol ít tan trong nước ở nhiệt độ thường), nếu cho tiếp dung dịch xút vào thì thấy tạo dung dịch trong (do có sự tạo muối natri phenolat tan). Nếu sục tiếp khí CO_2 vào thì đục (vì có sự tái tạo phenol). Có thể căn cứ hiện tượng đặc trưng này để nhận biết phenol, cũng như tách lấy riêng phenol ra khỏi hỗn hợp các chất hữu cơ.

$$\underset{\text{Phenol (Ítan, dd đục)}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Dung dịch xút}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{Natri phenolat (Tan, dd trong)}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Nước}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Natri phenolat (dd trong)}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Khí cacbonic}}{CO_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Phenol (dd đục)}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Natri cacbonat axit Natri bicacbonat ; Natri hiđrocacbonat}}{NaHCO_3}$$

L.3. Phenol tác dụng được dung dịch kiềm trong khi rượu không tác dụng được với dung dịch kiềm cho thấy **ảnh hưởng của nhóm phenyl (C_6H_5–) đến nhóm hiđroxyl (–OH)**: nhóm phenyl rút điện tử làm tăng sự phân cực của liên kết O–H,….như đã giải thích ở trên.

Bài tập 80

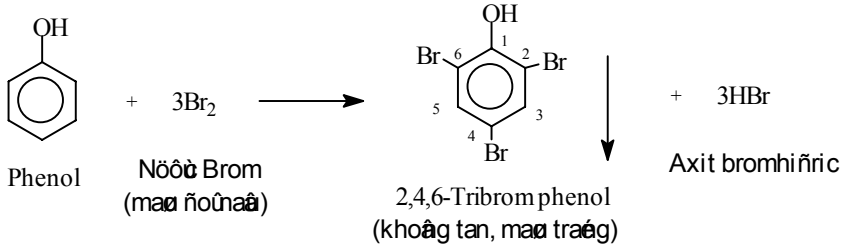
Hỗn hợp gồm ba chất lỏng: Rượu benzylic, benzen và phenol. Hãy tách lấy riêng từng chất ra khỏi hỗn hợp bằng phương pháp hóa học. Cho rượu benzylic tan trong nước không đáng kể, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ.

Bài tập 80'

Tách lấy riêng ra khỏi hỗn hợp gồm các chất lỏng: Toluen, m-Cresol và Stiren.

X.4.5. Phản ứng với nước brom (Dung dịch Br_2)

Phenol **làm mất màu đỏ nâu của nước brom** đồng thời **tạo kết tủa màu trắng** với nước brom. Nguyên nhân là do tham gia phản ứng thế dễ dàng vào nhân thơm của phenol và tạo sản phẩm thế 2,4,6-tribromphenol không tan có màu trắng.



Phenol tác dụng dễ dàng với nước brom, trong khi benzen không tác dụng được với nước brom. Điều này cho thấy **ảnh hưởng của nhóm hiđroxyl (–OH) đến nhóm phenyl (C_6H_5–) trong phân tử phenol**. Nhóm –OH đẩy điện tử vào nhóm phenyl (do hiệu ứng cộng hưởng), làm cho các vị trí 2,4,6 đối với nhóm hiđroxyl (vị trí orto, para) tương đối tập trung mật độ điện tích âm nhiều hơn so với các vị trí 3,5 (vị trí meta). Do đó các nhóm thế ái điện tử (thân điện tử) $-Br^{\delta+}$ (của Br_2) dễ thế vào các vị trí 2,4,6 của nhóm phenyl trong phân tử phenol, trong khi nước brom không tham được phản ứng thế thân điện tử vào nhân thơm của benzen.

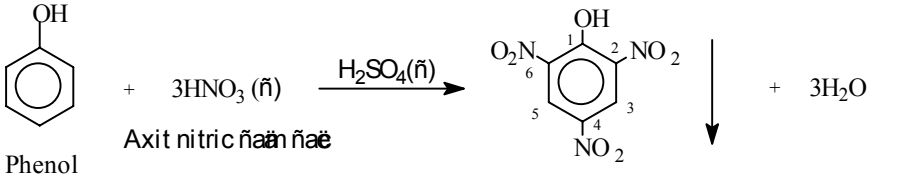
Có thể căn cứ phản ứng đặc trưng này để nhận biết phenol. (Nếu là phenol thì sẽ cho được phản ứng thế ái điện tử với nước brom, nó làm mất màu đỏ nâu của nước brom, đồng thời có tạo kết tủa màu trắng).

Bài tập 81
Bằng phương pháp hóa học, nhận biết các hóa chất dạng lỏng đựng trong các lọ mất nhãn: Phenol, Benzen, Rượu benzylic, Glixerin, Heptin-1, Hepten-1.

Bài tập 81'
Phân biệt các chất dạng lỏng không màu sau đây chứa trong các bình không nhãn: Toluen, Xiclohexan, Etylenglicol, Isopren, n-Butylaxetilen, Phenol, Rượu isopropylic.

X.4.6. Phản ứng nitro hóa phenol (Phenol tác dụng axit nitric)

Phenol tác dụng axit nitric đậm đặc, có axit sunfuric (acid sulfuric) đậm đặc làm xúc tác, thu được chất 2,4,6-trinitrophenol hay **axit picric**. Axit picric tạo ra là một chất ít tan có màu vàng. Axit picric hiện diện ở dạng tinh thể **màu vàng**, không mùi, có vị rất đắng, ít tan trong nước. Khi đập mạnh axit picric hay đốt nóng nhanh (> 300°C) nó sẽ nổ. Do đó axit picriclà một loại **thuốc nổ**. Axit picric còn được dùng để **chữa phỏng**.



Phản ứng nitro hóa phenol cũng cho thấy ảnh hưởng của nhóm hiđroxyl đến nhóm phenyl trong phân tử phenol. Nhóm hiđroxyl đẩy điện tử vào nhân thơm khiến cho các vị trí được đánh số 2,4,6 (vị trí orto, para) đối với nhóm –OH tương đối tập trung mật độ điện tích âm nhiều hơn so với các vị trí 3,5 (vị trí meta), nên các nhóm thế ái điện tử $O_2N^{\delta+}$- (của HNO_3) dễ thế vào các vị trí 2,4,6 tập trung mật độ điện tích âm này.

Bài tập 82
Đốt cháy hoàn toàn 11,6 gam chất hữu cơ A thì thu được 24,2 gam CO_2; 4,5 gam H_2O và 5,3 gam xôđa (soda).

a. Xác định CTPT của A. Biết rằng A có chứa 1 nguyên tử O trong phân tử.
b. Sục khí CO_2 vào dung dịch có hòa tan A thì thu được một dẫn xuất benzen B. Viết phương trình phản ứng và xác định CTCT của A, B. Đọc tên A, B.
c. Hỗn hợp X gồm hai chất kế tiếp trong dãy đồng đẳng của B. 7,14 gam hỗn hợp X tác dụng vừa đủ 100 ml dung dịch NaOH 0,7M. Xác định CTCT và tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X.
d. Nitro hóa B bằng dung dịch HNO_3 đậm đặc có dư trong H_2SO_4 đậm đặc thì thu được chất D.
   α. Viết phương trình phản ứng và đọc tên D.
   β. Cho 4,58 gam D vào một bình thép chịu được áp suất cao có thể tích không đổi 500 cm^3 rồi thực hiện phản ứng nổ D ở 2000^0C. Tính áp suất trong bình sau phản ứng nổ ở nhiệt độ trên. Biết rằng D nổ tạo các khí CO, CO_2, N_2 và H_2. Áp suất thực tế thấp hơn so với lý thuyết là 10%.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Na = 23 ; N = 14)

ĐS: A: C_6H_5Ona; B: C_6H_5OH; hh X: 39,50% C_6H_5OH; 60,50% C_7H_7OH;
D: Axit picric; 60,427 atm

Bài tập 82'

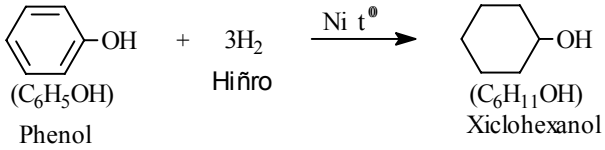
Đốt cháy hoàn toàn 3,48 gam chất hữu cơ X thì thu được 7,26 gam CO_2; 1,35 gam H_2O và 1,59 gam natri cacbonat.

a. Xác định CTPT của X. Cho biết phân tử X chứa 5 nguyên tử hiđro.
b. Khi cho X tác dụng với dung dịch HCl thì thu được một chất dẫn xuất benzen Y. Viết phương trình phản ứng và xác định CTCT của Y. Đọc tên X, Y.
c. Hỗn hợp A gồm hai chất trong dãy đồng đẳng của Y. Cho 4,04 gam hỗn hợp A tác dụng với dung dịch KOH 0,8M thì cần dùng 50 ml dung dịch KOH. Xác định CTPT và tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp A. Biết rằng hai chất trong hỗn hợp A hơn kém nhau 28 đvC trong phân tử.
d. Cho chất Y tác dụng với dung dịch HNO_3 đặc có dư, có H_2SO_4 đặc xúc tác, thì thu được chất hữu cơ Z.
   - Viết phương trình phản ứng và đọc tên Z.
   - Lấy 11,45 gam chất Z cho vào một bình chịu được áp suất cao có thể tích 1 lít rồi thực hiện phản ứng nổ Z ở 1800°C. Tính áp suất trong bình sau phản ứng nổ ở nhiệt độ trên. Cho biết Z nổ tạo ra các khí CO, CO_2, N_2, H_2. Áp suất thực tế thấp hơn 5% so với lý thuyết.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; N = 14 ; Na = 23)

ĐS: C_6H_5ONa; C_6H_5OH; 69,8% C_6H_5OH; 30,2% C_8H_9OH; 72,713 atm

X.4.7. Phản ứng cộng hiđro



(C_6H_5OH) Phenol — ($C_6H_{11}OH$) Xiclohexanol

Chú ý

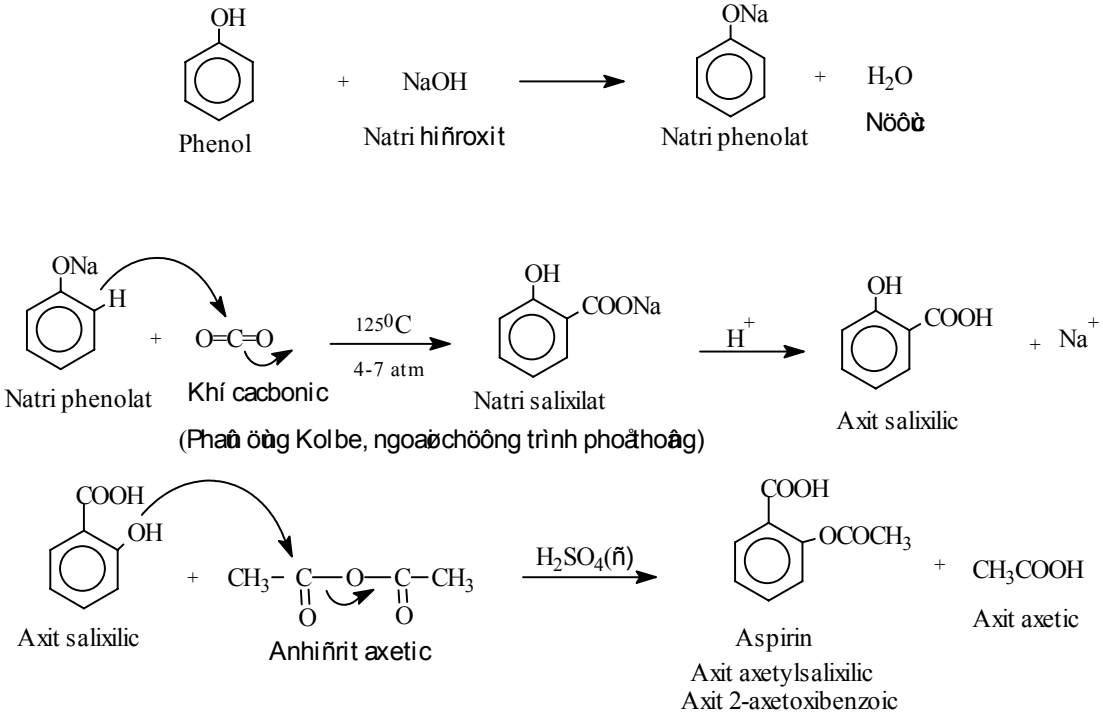
C.1. Phenol có tính axit rất yếu, nó **không làm đổi màu quì tím** (quì xanh) hóa đỏ.

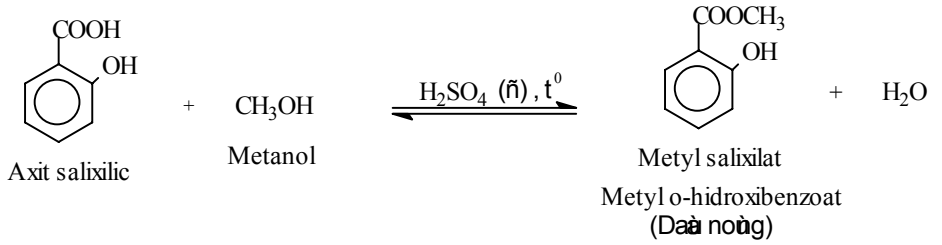
C.2. Phenol có thể tác dụng trực tiếp với axit hữu cơ để tạo este, nhưng hiệu suất đạt rất thấp, nên người **không điều chế este của phenol bằng cách cho phenol tác dụng với axit hữu cơ**. Để điều chế este của phenol thường người ta cho phenol tác dụng với clorua axit (clorur acid, R-CO-Cl) hay với anhiđrit axit (anhidrid acid, RCO-O-CO-R) trong dung dịch kiềm hoặc trong piriđin (C_5H_5N).

C.3. Khác với rượu, **phenol không tham gia phản ứng thế nhóm –OH khi cho tác dụng với HCl, HBr, H_2SO_4**,….(Không tạo este vô cơ khi cho phản ứng với các axit vô cơ)

X.5. Ứng dụng

Phenol được dùng để điều chế nhiều dược phẩm như **Aspirin** (hay axit acetylsalicilic, hay axit 2- acetoxi benzoic, hay o-CH_3CO-O-C_6H_4-COOH, làm giảm đau, hạ nhiệt, phòng và chữa huyết khối); **Axit salicilic** (Axit 2-hidroxi benzoic, o- HO-C_6H_4-COOH, thuốc giảm đau, hạ nhiệt, chống viêm), **Metyl salicilat** (dầu nóng, làm giảm đau trong các chứng viêm thấp khớp, đau cơ, o-HO-C_6H_4-$COOCH_3$). Từ phenol điều chế được phẩm nhuộm, chất dẻo (**Nhựa phenolfomanđehit**….), tơ tổng hợp (**Nilon-6,6**…), thuốc diệt cỏ và cũng là chất kích thích tố thực vật (**2,4-D**, là muối natri của axit 2,4-điclophenonoxiaxetic, 2,4-$Cl_2C_6H_3O$-CH_2COONa…), thuốc nổ (**Axit picric),** thuốc diệt nấm mốc (orto- và para-nitrophenol, o- và p-O_2N-C_6H_4-OH…). Phenol có thể dùng trực tiếp làm **Chất sát trùng**, **tẩy uế**….(như phenol được cho và hồ tinh bột làm keo dán giấy để bảo quản hồ tinh bột lâu hư, nhờ tính sát trùng của phenol).

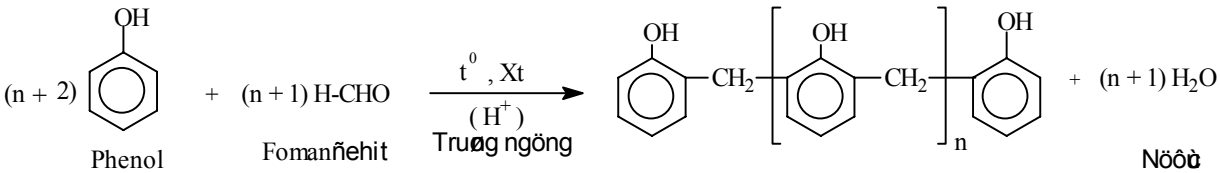




Axit salixilic — Metanol — Metyl salixilat

Metyl o-hidroxibenzoat

(Daàu noùng)

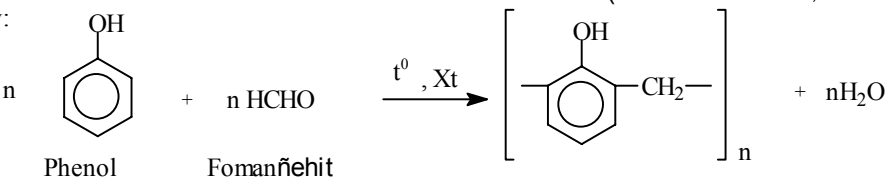


Phenol — Fomanñehit — Truøng ngöng — Nöôùc

Nhöïa phenolfomanñehit (maïch thaúng)

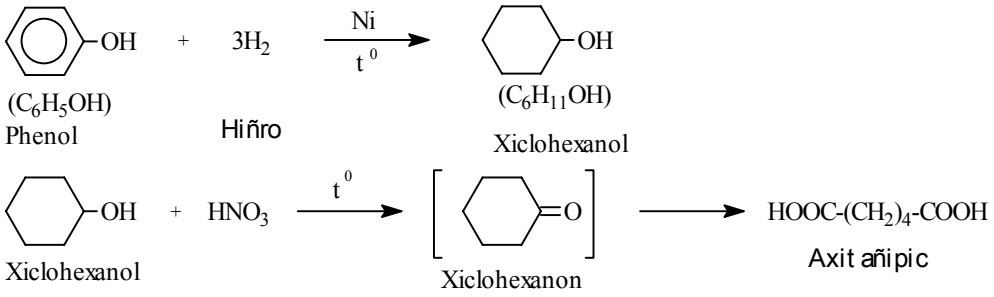
(Moätloaïi chaátdeûo, keo daùn goã)

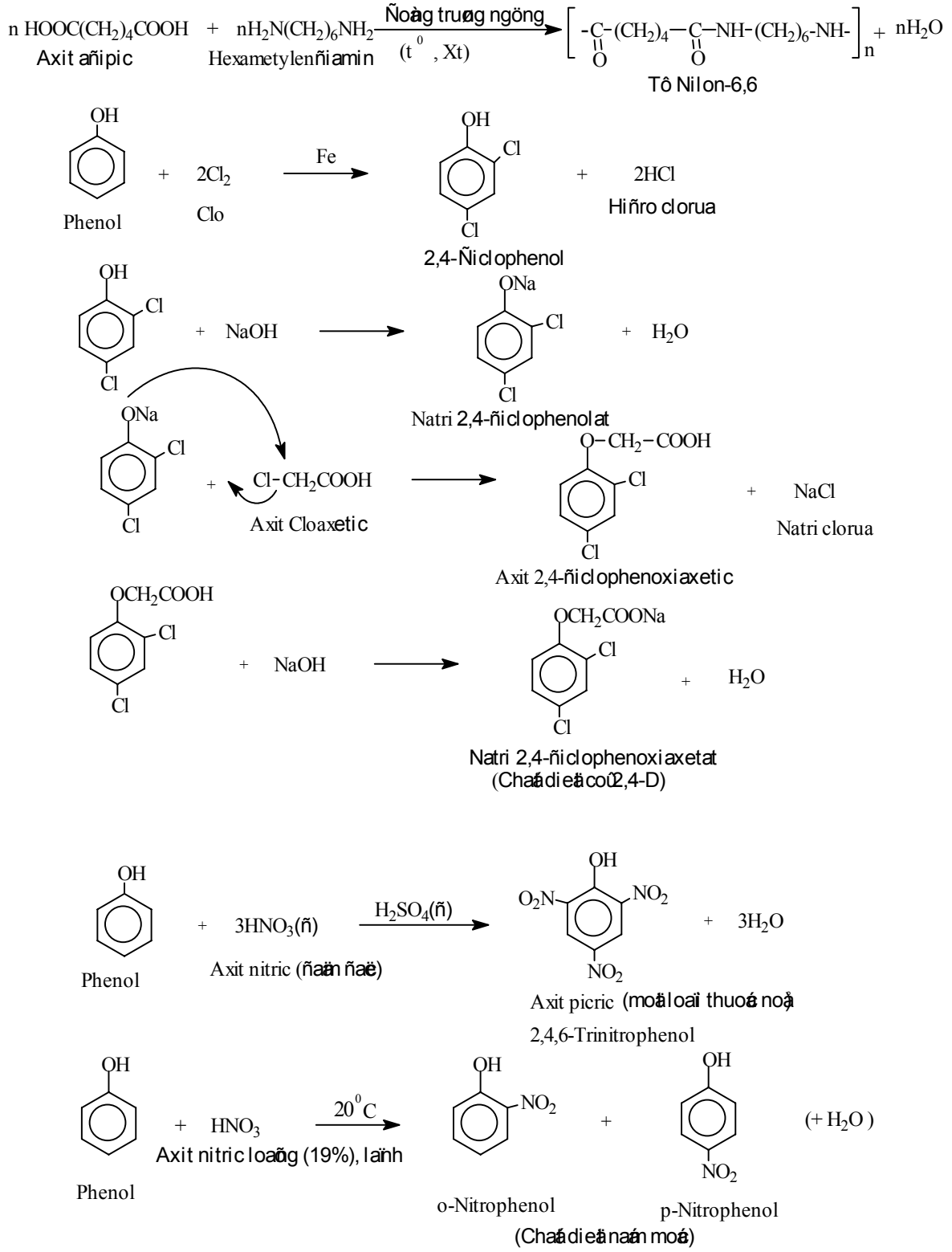
Hay:



Phenol — Fomanñehit

Nhöïa phenolfomanñehit (maïch thaúng)




n HOOC(CH2)4COOH + nH2N(CH2)6NH2
Axit añipic
Hexametylenñiamin
Ñoàng truøng ngöng
(t0, Xt)
nH2O
Tô Nilon-6,6
Phenol
2Cl2
Clo
Fe
2HCl
Hiñro clorua
2,4-Ñiclophenol
NaOH
H2O
Natri 2,4-ñiclophenolat
Cl-CH2COOH
Axit Cloaxetic
NaCl
Natri clorua
Axit 2,4-ñiclophenoxiaxetic
Natri 2,4-ñiclophenoxiaxetat
(Chaát dieät coû 2,4-D)
3HNO3(ñ)
H2SO4(ñ)
3H2O
Axit nitric (ñaëm ñaëc)
Axit picric (moät loaïi thuoác noå)
2,4,6-Trinitrophenol
HNO3
20°C
Axit nitric loaõng (19%), laïnh
(+ H2O)
o-Nitrophenol
p-Nitrophenol
(Chaát dieät naám moác)

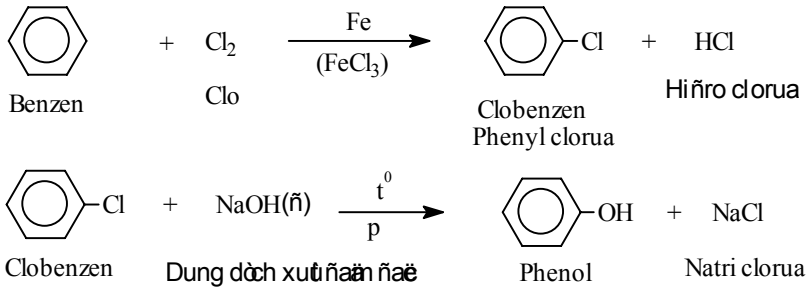
Chú ý: Trong các phản ứng ứng dụng của phenol trên, có một số phản ứng ngoài chương trình phổ thông. Khi đầu bài yêu cầu điều chế một số chất mà trong đó có một số phản ứng ngoài chương trình thì đề bài sẽ cho biết các phản ứng này.

Bài tập 83
Từ đá vôi, than đá, viết các phương trình phản ứng điều chế chất diệt cỏ 2,4-D. Cho biết 2,4-D là tên thương mại của Natri 2,4-điclophenoxiaxetat và đầu muối phenolat của phenol có thể đẩy halogen clo ra khỏi axit monocloaxetic. Các chất vô cơ, xúc tác có sẵn.

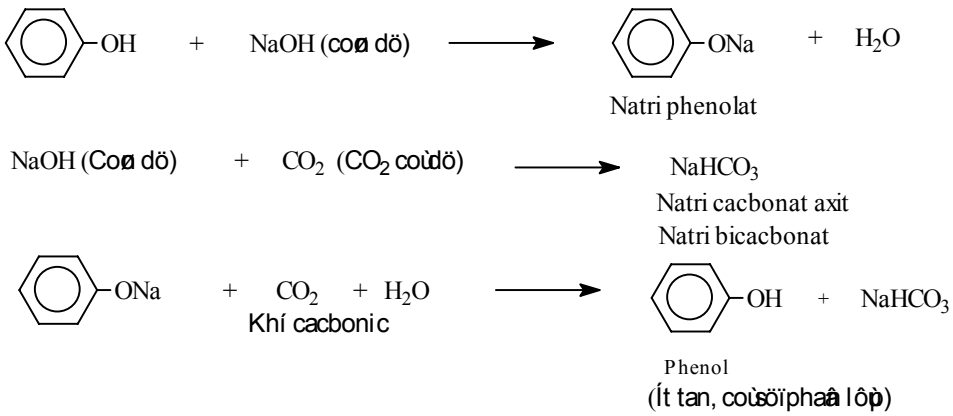
Bài tập 83'
Từ metan lấy từ khí thiên nhiên, người ta có thể điều chế được: Nhựa phenolfomanđehit ; Axit picric và Chất diệt nấm (Hỗn hợp o-, p-nitrophenol). Viết phương trình phản ứng cho sự điều chế này. Các chất vô cơ cũng như xúc tác coi như có sẵn.

X.6. Điều chế (Chủ yếu là điều chế phenol thường)
X.6.1. Từ benzen điều chế phenol

Benzen ⟶ Clobenzen ⟶ Phenol



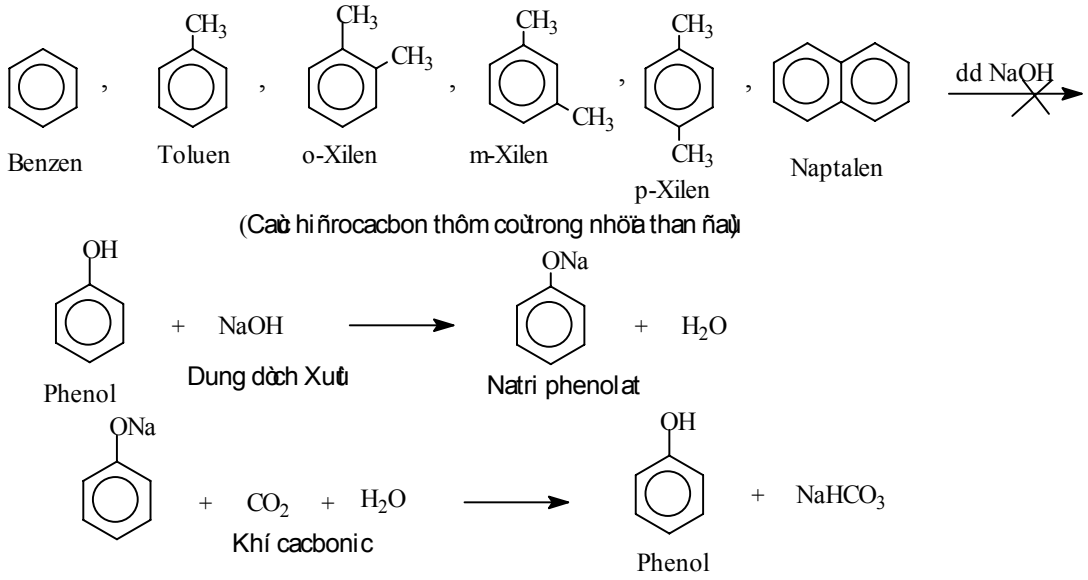
Phenol taùc ra trong dung dòch kieàm coùdö (NaOH dö) seõ phaûn öùng tieáp vôùi muoái. Caàn sục khí CO_2 vaøo dung dòch natri phenolat seõ taùch taùc ñöôïc phenol.



X.6.2. Từ nhựa than đá điều chế được phenol

Than đá ⟶ Nhựa than đá ⟶ Dung dịch Natri phenolat ⟶ Phenol

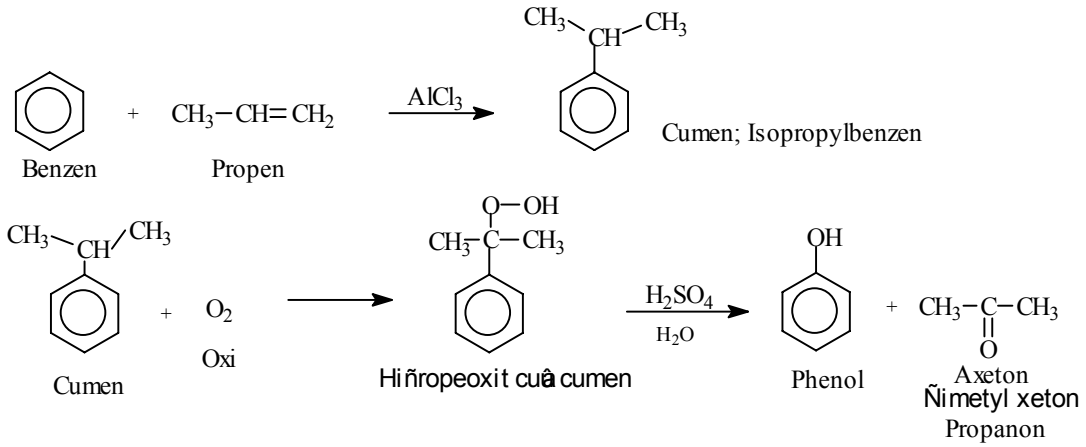
Nhựa than đá là sản phẩm của công nghiệp luyện cốc. Nhựa than đá hiện diện dạng lỏng có chứa nhiều hiđrocacbon thơm và phenol. Khi chưng cất nhựa than đá người ta tách được nhiều hợp chất hữu cơ quan trọng như benzen, toluen, các đồng phân xilen, naptalen, phenol. Khi chưng cất nhựa than đá, phân đoạn có chứa nhiều phenol là dầu trung bình (sôi ở 170 –230°C). Cho dầu trung bình tác dụng với dung dịch xút để phenol chuyển thành natri phenolat tan trong dung dịch. Phần hiđrocacbon thơm không tan trong lớp dung dịch nước, được chiết lấy riêng. Tách lấy dung dịch natri phenolat rồi sục khí CO_2 vào, sẽ tái tạo được phenol. Phenol ít tan, có sự phân lớp, được chiết lấy riêng.



X.6.3. Từ benzen và propilen

Phương pháp tổng hợp phenol có ý nghĩa thực tiễn quan trọng là đi từ benzen và propilen điều chế cumen (isopropyl benzen). Cumen được oxi hóa bằng oxi của không khí thành dạng hiđropeoxit của cumen, sau đó thủy phân hiđropeoxit của cumen bằng dung dịch axit sunfuric (acid sulfuric) sẽ thu được phenol và axeton (aceton). Các sản phẩm thu được là phenol và axeton cho hiệu suất cao và đều quan trọng cho công nghiệp hóa học. (Các phản ứng này ngoài chương trình phổ thông)

Bezen, Propilen → Cumen → Hiđropeoxit của cumen → Phenol, Axeton



Bài tập 84

Cho phenol vào một ống nghiệm chứa nước lạnh thấy dung dịch vẩn đục. Đem ngâm ống nghiệm này vào một cốc nước nóng thì thấy dung dịch trở lại trong suốt. Nếu lấy ống nghiệm đem ngâm trong cốc đựng nước lạnh thì lại thấy dung dịch trong ống nghiệm đục. Nếu cho tiếp vào đó dung dịch $Ba(OH)_2$, dung dịch trở lại trong suốt. Nếu sục tiếp khí CO_2 cho đến khi có sủi bọt khí. Thấy dung dịch đục. Để yên một lúc thấy có sự phân lớp. Chiết lấy phần dung dịch nằm bên trên, đem đun nóng dung dịch này, thấy dung dịch đục. Giải thích và viết các phản ứng xảy ra.

Bài tập 84'

Cho phenol vào một cốc có chứa sẵn nước, thấy nước đục. Đem đun nóng cốc này, dung dịch trong cốc trở lại trong. Ngừng đun, để cốc nguội từ từ, thấy nước trong cốc trở lại đục. Cho tiếp vào cốc một lượng nước vôi trong, lắc nhẹ, nước trong cốc trở lại trong suốt. Bây giờ thổi khí sunfurơ lượng dư vào cốc, nước trong cốc trở lại đục. Chiết lấy phần dung dịch nằm ở lớp trên rồi đem đun nhẹ, thấy dung dịch trở nên đục. Nếu sục tiếp khí SO_2 vào, dung dịch trở nên trong. Giải thích và viết các phản ứng xảy ra.

Bài tập 85

A là một chất hữu cơ. Đốt cháy hoàn toàn 1,62 gam A. Cho sản phẩm cháy (chỉ gồm CO_2 và H_2O) hấp thụ vào bình chứa 1,6 lít dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,06M, thu được kết tủa và khối lượng bình tăng 5,7 gam. Nếu cũng cho lượng sản phẩm cháy trên hấp thụ vào 2,1 lít dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,06M thì thu được lượng kết tủa lớn nhất.

a. Xác định CTPT của A. Cho biết hơi chất A nặng hơn khí oxi 3,375 lần.
b. Viết các CTCT có thể có của A và đọc tên các chất này, biết rằng A là hợp chất thơm. Hãy so sánh độ mạnh tính axit giữa các chất (khác nhóm chức) các đồng phân trên của A.
c. Xác định CTCT đúng của A. Biết rằng từ A và khí metan bằng bốn phản ứng có thể điều chế được dầu nóng (metyl salixilat). Viết phương trình phản ứng.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

ĐS: C_7H_8O; 5 CTCT

Bài tập 85'

X là một chất hữu cơ được tạo bởi ba nguyên tố C, H, O. Đốt cháy hết 0,366 gam X rồi cho sản phẩm cháy hấp thụ vào bình đựng 2,2 lít dung dịch $Ca(OH)_2$ 0,01M, khối lượng bình tăng thêm 1,326 gam và trong bình có xuất hiện kết tủa. Nếu cũng cho cùng lượng sản phẩm cháy trên hấp thụ vào 2,6 lít cùng dung dịch nước vôi trong trên thì thu được lượng kết tủa cực đại.

a. Xác định CTPT của X. Cho biết một thể tích hơi X với 1,525 thể tích hơi SO_3 có cùng khối lượng (các thể tích hơi này đo trong cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất).
b. Xác định các CTCT có thể có của X và đọc tên các chất này. Cho biết X có chứa nhân thơm trong phân tử và X tác dụng được với dung dịch xút.
c. Xác định CTCT đúng của X. Cho biết X tác dụng dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường axit H_2SO_4, tạo ra axit salixilic, đồng thời có tạo ra khí CO_2. Viết các phản ứng xảy ra.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; S = 32)

ĐS: $C_8H_{10}O$; 9 CTCT; o-Etylphenol

Bài tập 86 (Sách Bài tập Hóa học lớp 12)

a. Viết đầy đủ các phương trình phản ứng theo dãy chuyển hóa sau:

$$A \xrightarrow[(1)]{Cl_2,\ Fe} B \xrightarrow[t^0 \text{ cao, p cao}]{\text{dd NaOH ñaë, dö}} C \xrightarrow[(3)]{\text{dd HCl}} C_6H_5OH$$

b. Từ 1 tấn nhựa than đá tách ra được 20 kg phenol và 1,6 kg benzen. Lượng benzen vừa tách ra được đem điều chế phenol theo sơ đồ chuyển hóa trên (phần a).
Tính tổng số khối lượng phenol thu được từ 10 tấn nhựa than đá, giả sử hiệu suất các quá trình (1), (2) và (3) lần lượt là 70%, 60% và 100%.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

ĐS: 208,098 kg phenol

Bài tập 86' (Sách Bài tập Hóa học lớp 12)

Một hỗn hợp gồm rượu metylic, rượu etylic và phenol có khối lượng 28,9 gam. Chia hỗn hợp thành hai phần bằng nhau để làm thí nghiệm.

Phần thứ nhất phản ứng hoàn toàn với Na cho 2,809 lít hiđro ở nhiệt độ 27°C, áp suất 750 mmHg.

Phần thứ hai phản ứng vừa hết với 100 ml dung dịch NaOH 1M.

a. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
b. Tính thành phần % các chất trong hỗn hợp.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

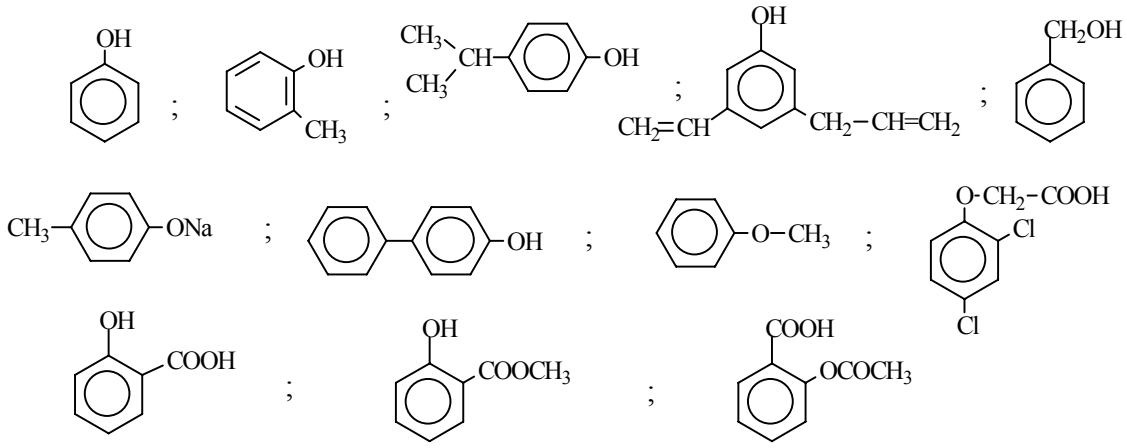
ĐS: 11,07% CH_3OH; 23,88% C_2H_5OH; 65,05% C_6H_5OH

CÂU HỎI ÔN PHẦN X

1. Phenol là gì? Lấy hai ví dụ để minh họa.

2. Đặt công thức tổng quát của phenol đơn chức. Lấy hai ví dụ cụ thể để minh họa công thức tổng quát vừa đặt.

3. Đọc tên và tính khối lượng phân của các chất sau:



(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Cl = 35,5; Na = 23)

4. Từ n-heptan (lấy từ dầu mỏ), viết các phương trình phản ứng điều chế ba loại thuốc nổ: TNT; Nitroglixerin và Axit picric. Các chất vô cơ, xúc tác có sẵn.

5. Phenol và rượu thơm khác nhau như thế nào về cấu tạo? Cho thí dụ minh họa.

6. Giải thích và minh họa bằng phản ứng cho thấy ảnh hưởng qua lại giữa nhóm phenyl và nhóm hiđroxyl trong phenol.

7. Tại sao benzen không tác dụng được với nước brom, trong khi phenol tác dụng dễ dàng với nước brom? Viết phản ứng.

8. Tại sao rượu không tác dụng với dung dịch kiềm, trong khi phenol tác dụng được với dung dịch kiềm? Viết phản ứng minh họa.

9. Tại sao khi sục khí CO_2 vào dung dịch natri phenolat, thu được phenol và muối natri cacbonat axit? Tại sao không thu được muối cacbonat trung tính?

10. Nhận biết các chất lỏng sau đây đựng trong các bình không nhãn: Phenol; Rượu bezylic; Toluen và Stiren.

11. Tại sao rượu etylic tan vô hạn trong nước, phenol tan ít trong nước (ở nhiệt độ thường), còn toluen không tan trong nước?

12. Hỗn hợp A gồm hai chất kế tiếp trong dãy đồng đẳng cresol. Cho biết 3,1 gam hỗn hợp A tác dụng vừa đủ 9,74 ml dung dịch NaOH 11% (khối lượng riêng 1,12g/ml).
a. Xác định CTPT hai chất trong hỗn hợp A.

b. Tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp A.

c. Viết các CTCT có thể có của các chất trong hỗn hợp A. Đọc tên các chất này. Từ các chất của hỗn hợp A, viết các phản ứng điều chế: Axit salixilic; Metyl salixilat; Axit picric; Tơ Nilon-6,6; Nhựa phenolfomanđehit; Anisol (Phenyl metyl ete); 2,4-D (Natri 2,4-điclophenoxiaxetat). Cho biết có sẵn chất hexametylen điamin, $H_2N\text{-}(CH_2)_6NH_2$, và có phản ứng:

$ArO^- + X\text{-}R \longrightarrow Ar\text{-}OR + X^-$; Xiclohexanol + $HNO_3 \longrightarrow$ Axit ađipic

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

ĐS: 30,32% C_6H_5OH; 69,68% C_7H_7OH

13. 1. Trong các chất: Rượu etylic, phenol và axit axetic, chất nào có phản ứng với Na, với dung dịch NaOH, và với $CaCO_3$? Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

2. a) Từ axit metacrilic ($CH_2=C(CH_3)COOH$) và rượu metylic, viết các phương trình phản ứng điều chế polimetyl metacrilat.

b) Để điều chế 120 kg polimetyl metacrilat cần bao nhiêu kg rượu và axit tương ứng? Biết hiệu suất của cả quá trình là 75%.

(C = 12; H = 1; O = 16)

ĐS: 137,6 kg axit; 51,2 kg rượu

(TSĐH khối A, năm 2004)

14. 1. Một số hợp chất có công thức CxHyOz có M = 60.

a) Hãy viết CTCT mạch hở của các hợp chất trên.

b) Trong các hợp chất trên, chất nào phản ứng được với KOH, CuO? Viết phương trình phản ứng minh họa.

2. So sánh và giải thích độ linh động của các nguyên tử H trong nhóm –OH của nước, etanol và phenol. Viết phương trình phản ứng minh họa.

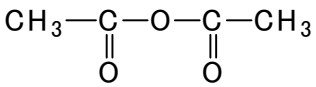
3. Lấy hỗn hợp khí thu được khi cracking n-Butan cho cộng hợp với nước được hỗn hợp các rượu. Đun nóng hỗn hợp rượu với H_2SO_4 đặc ở 140°C được 6 ete. Viết tất cả các phản ứng và gọi tên các ete.

(C = 12; H = 1; O = 16)

ĐS: 1. C_3H_8O; $C_2H_4O_2$, 6 CTCT

(TSĐH ĐH Thủy Sản Nha Trang 2001, có sửa đổi)

15. Trong hồ dán giấy có mùi đặc trưng, đó là mùi của phenol. Tại sao người ta cho phenol vào hồ dán này?

16. Tại sao phenol có tính axit mạnh hơn rượu, nhưng có tính axit yếu hơn axit hữu cơ? Bằng các phản ứng minh họa phenol có tính axit mạnh hơn rượu etylic, nhưng yếu hơn axit axetic cũng như yếu chức axit thứ nhất của axit cacbonic. Tại sao phenol không cho phản ứng este hóa với axetic, nhưng cho được phản ứng este hóa với anhiđrit axetic (anhidrid acetic, )?