ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Органічна хімія. Аліциклічні і ароматичні сполуки. Частина IV.

Ольга Чигвінцева, Ірина Рула, Юлія Бойко

Навчальний посібник

Дніпро, 2026

УДК 54(075)
Ч-58

Рекомендовано до друку вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 7 від 26.03.2026 р.)

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Варгалюк В. Ф. - д.х.н., професор кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії (Дніпровський національний університет ім. О. Гончара);

Штамбург В. Г. - д.х.н., професор кафедри органічної хімії (ННІ "Український державний хіміко-технологічний університет" Українського державного університету науки і технологій);

Крамарьов С. М. - д.с.-г.н., професор, завідувач кафедри агрохімії (Дніпровський державний аграрно-економічний університет)

Чигвінцева О., Рула І., Бойко Ю. Органічна хімія. Аліциклічні і ароматичні сполуки. Частина IV: навчальний посібник. Дніпро, 2026. 340 с.

ISBN 978-617-8540-82-1

© Ольга Чигвінцева, Ірина Рула, Юлія Бойко, 2026

ВСТУП

Органічна хімія посідає провідне місце серед навчальних дисциплін, які опановують майбутні фахівці агрономічного напряму. Це зумовлено тим, що переважна більшість процесів, які відбуваються в живих організмах рослинного і тваринного походження, ґрунтуються на взаємодії органічних сполук, зокрема в межах енергетичного та пластичного обміну речовин. Окрім цього, знання з органічної хімії є важливою складовою загальнонаукового світогляду сучасної людини, адже значна частина речовин, з якими людина стикається у повсякденному житті, має органічну природу. Саме тому опанування органічної хімії є необхідною основою для подальшого вивчення фахових дисциплін та формування професійних компетентностей.

У посібнику послідовно викладено дванадцять тем. Розкрито хімічні властивості таких класів органічних циклічних сполук: нітросполук, циклоалканів, аренів, фенолів та ароматичних спиртів, альдегідів і кетонів, а також ароматичних амінів. Таке змістовне викладання матеріалу сприяє ґрунтовному засвоєнню навчального змісту та формуванню необхідних компетентностей під час вивчення дисципліни «Хімія» здобувачами першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності Н1 “Агрономія” ОПП “Агрономія”.

Кожна тема подана за уніфікованою структурою, що включає огляд літературних джерел, класифікацію, питання ізомерії та номенклатури, фізичні й хімічні властивості, способи добування, напрями практичного застосування, а також характеристику окремих представників. Наявність QR-кодів у кожному розділі дає змогу здобувачам вищої освіти отримати додаткову корисну та пізнавальну інформацію, необхідну для подальшого навчання. Усі теми також містять тестові завдання для самоконтролю та QR-коди з посиланнями на інтерактивні вправи, що сприяє більш ефективному засвоєнню матеріалу.

Авторський колектив доклав значних зусиль для того, щоб процес навчання був не лише результативним, а й цікавим та комфортним для здобувачів вищої освіти.

Бажаємо успіхів у навчанні!

Тема 1.
Нітросполуки



План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Види ізомерії
4. Номенклатура
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Електронна будова нітрогрупи
8. Хімічні властивості
9. Окремі представники
10. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 221-233.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С.423-428.
3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 322-323.
4. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 355-356.
5. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2005). Органічна хімія. Ірпінь: ВТФ Перун. С. 441-446.
6. Іващенко О., Копанцева Л. (2023). Органічна хімія. Полтава: ПДМУ. С. 61-65.

Теоретичні основи

В органічних сполуках Нітроген може бути тривалентним, двовалентним негативно зарядженим і чотиривалентним позитивно зарядженим (сполуки амонію) (рис. 1).

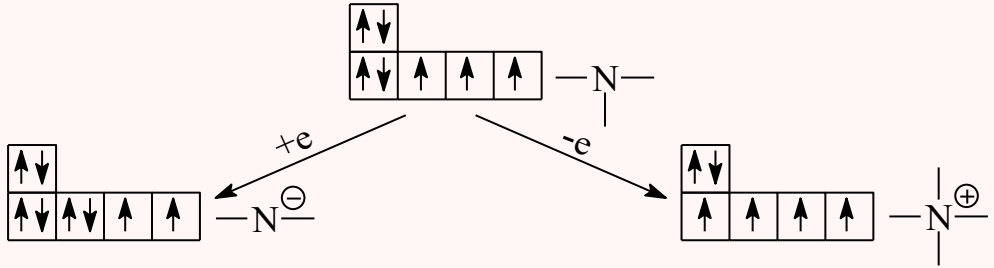
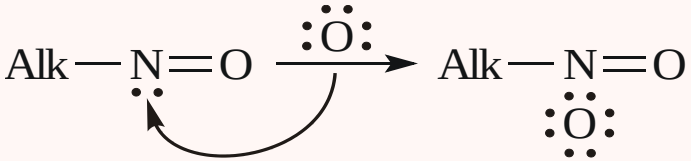


Рис. 1. Валентні стани атома Нітрогену

Утворення сполук п’ятивалентного Нітрогену енергетично невигідне, оскільки воно пов’язане зі зміною головного квантового числа внаслідок переходу електрона на нову d-орбіту.

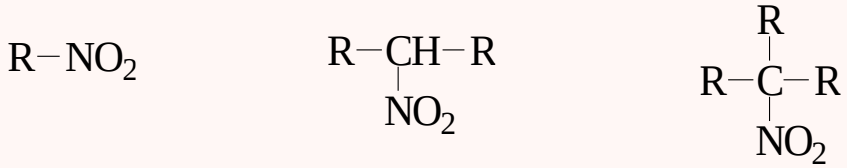


Класифікація

Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, у молекулі яких атоми Гідрогену заміщені на одну або декілька нітрогруп $-NO_2$.

Їх класифікують за декількома ознаками:

- в залежності від будови вуглеводневого радикалу, з яким з'єднана нітрогрупа, розрізняють ***аліфатичні, ациклічні та ароматичні нітросполуки***;
- в залежності від того, з яким атомом Карбону (первинним, вторинним чи третинним) з'єднана нітрогрупа, розрізняють відповідно ***первинні, вторинні і третинні нітросполуки:***

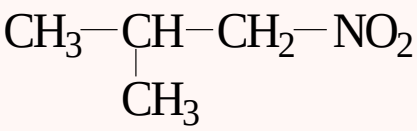


- залежно від кількості нітрогруп у молекулі розрізняють ***моно-, ди-, три- і т.ін. нітропохідні вуглеводнів.*** Крім того, нітрогрупи можуть міститися в молекулах багатофункціональних сполук – галогенонітросполук, нітрофенолів тощо.

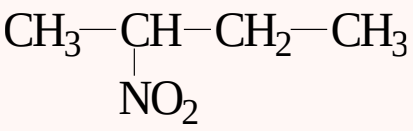
Види ізомерії

Насичені нітросполуки мають загальну формулу $\mathbf{C_nH_{2n+1}NO_2}$ або $\mathbf{R–NO_2}$. Вони ізомерні з алкілнітрилами (ефірами нітритної кислоти) із загальною формулою R–N–NO. Але, на відміну від нітросполук, алкілнітрили киплять при більш низькій температурі; вони значно поляризовані і мають високий дипольний момент; легко омилюються лугами і мінеральними кислотами з утворенням відповідних спиртів і нітратної кислоти чи її солі. Крім того, відновлення нітросполук призводить до утворення амінів, а алкіл нітрилів – до спиртів і гідроксиламіну.

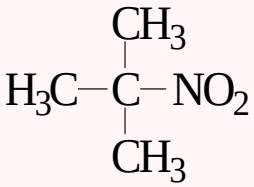
Для нітросполук характерна ***структурна ізомерія*** та ***ізомерія положення нітрогрупи у карбоновому радикалі (табл.1)***:



1-нітро-2-метилпропан



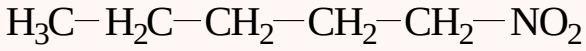
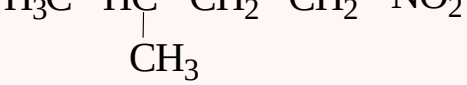
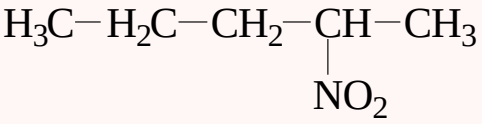
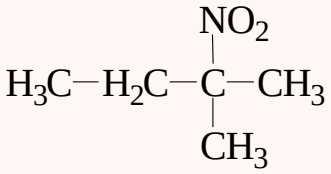
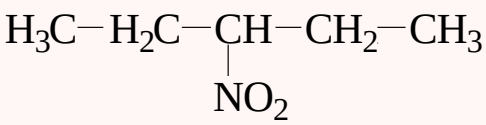
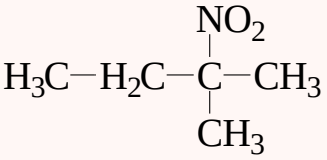
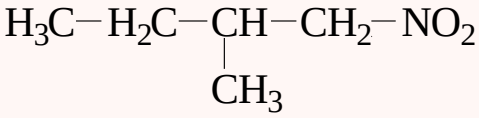
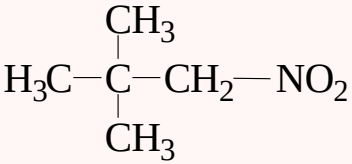
2-нітробутан



2-нітро-2-метилпропан

Види ізомерії

Таблиця 1. Види ізомерії нітросполук

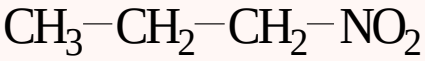
	1-нітропентан		3-метил-1-нітробутан
	2-нітропентан		2-метил-2-нітробутан
	3-нітропентан		2-метил-3-нітробутан
	2-метил-1-нітробутан		2,2-диметил-1-нітропропан

Номенклатура

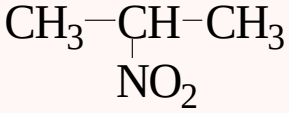
Нітропохідні називають за вуглеводнем, додаючи префікс ***нітро-*** перед назвою органічного залишку. Згідно з номенклатурою IUPAC, нітросполуки називають, враховуючи "*старшинство*" заміщувачів. Нижче наведені формули і назви деяких нітросполук:



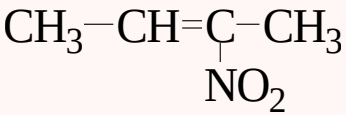
нітрометан



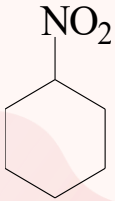
1-нітропропан



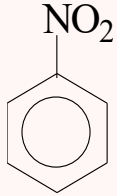
2-нітропропан



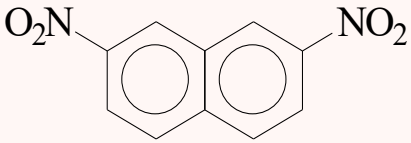
2-нітробутен-2



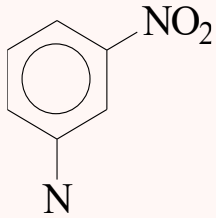
нітроциклогексан



нітробензен



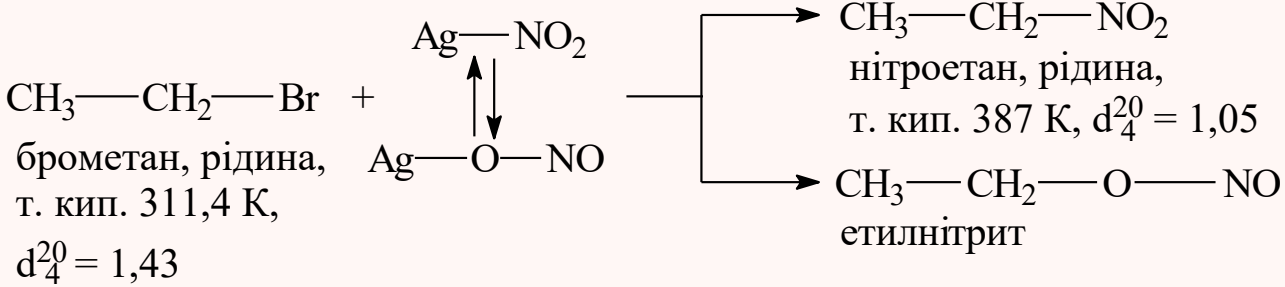
2,7-динітронафтален



3-нітропіридин

Способи утворення

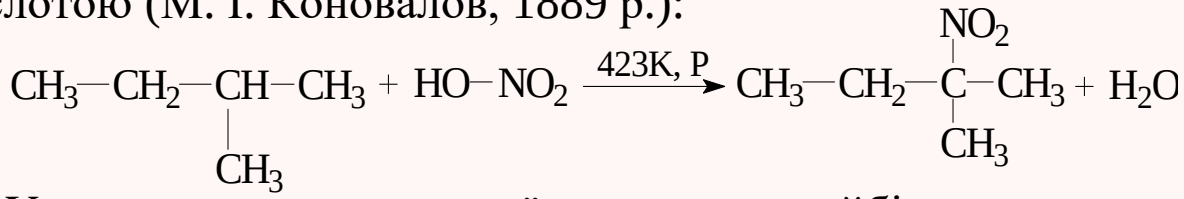
1. Взаємодія галогенопохідних вуглеводнів з аргентум нітритом. Цей спосіб отримання нітросполук базується на обмінній реакції між галогенопохідними вуглеводнів і аргентум нітритом (Е. В. Мейер, 1832 р.):



На прикладі цієї реакції добре помітний взаємний вплив атомів на властивості речовин. Заміна атома Брому в бромметані на нітрогрупу призвела до отримання рідини з більш високою температурою кипіння і з меншою густиною внаслідок більшої асоціації молекул нітроетану за рахунок водневого зв'язку, ніж у випадку молекул бромметану. Отримані нітрогенвмісні сполуки нерозчинні у воді і вельми отруйні речовини.

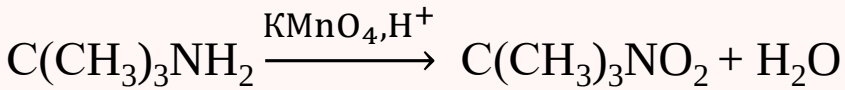
Способи утворення

2. Реакція Коновалова. Класичним способом отримання нітросполук є реакція нітрування вуглеводнів розбавленою нітратною кислотою (М. І. Коновалов, 1889 р.):



У випадку розгалуженої молекули найбільш легко заміщується Гідроген біля третинного атома Карбону, більш складно – біля вторинного і найважче – біля первинного Карбону (***правило Зайцева***).

3. Окиснення трет-алкіламінів. Первинні аміни, що містять трет-алкільний вуглеводневий залишок, при дії окисників перетворюються на нітроалкани:

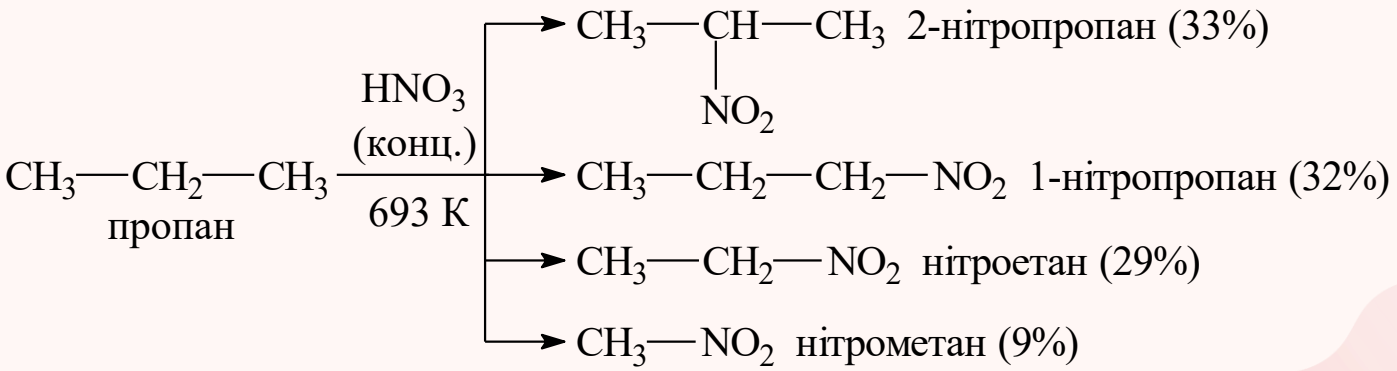




Михайло Іванович Коновалов (01.11.1858 – 12.12.1906 рр.) хімік-органік, педагог

Способи утворення

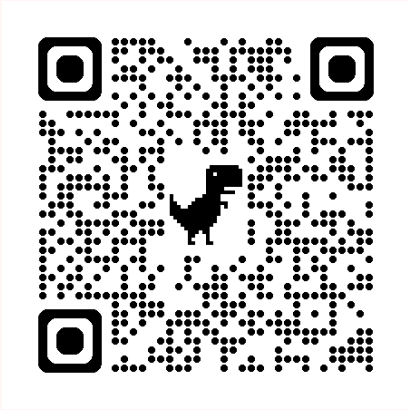
3. Нітрування алканів. В останній час використовується дещо інший спосіб нітрування, що дозволяє отримати нітросполуки навіть із найбільш інертних вуглеводнів – метану та етану. Нітрування проводять при підвищеній температурі (близько 673 К) концентрованою нітратною кислотою, тобто в присутності нітроген оксидів. Нітратна кислота пасивна в реакції нітрування і є джерелом нітроген (IV) оксиду. При нітруванні вуглеводнів проходять також реакції деструктивного нітрування з розривом (крекінгом) ланцюга і утворенням нижчих нітросполук. Із пропану при нітруванні у газовій фазі утворюється суміш нітроалканів:



Фізичні властивості

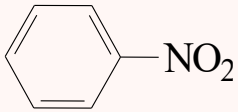
Нітросполуки насиченого ряду – рідини зі специфічним запахом, мають високі температури кипіння, отруйні; ароматичні нітросполуки мають запах гіркого мигдалю. Вони погано розчиняються у воді, але добре – в органічних розчинниках і самі вони є гарними розчинниками багатьох органічних речовин. Водні розчини їх мають нейтральну реакцію і не викликають корозії металів.

Густину, більшу за одиницю, мають усі нітросполуки ароматичного ряду, з аліфатичних – лише чотири перші гомологи; зі зростанням молекулярної маси густина нітропохідних зменшується. Усі нітросполуки мають великі значення електричного моменту диполя, високі температури кипіння і плавлення (порівняно з ізомерними їм естерами нітритної кислоти), що пояснюється наявністю в їхніх молекулах координаційного зв’язку (табл. 2).



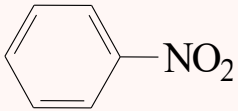
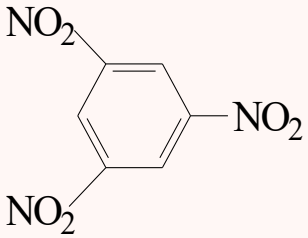
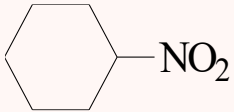
Фізичні властивості

Таблиця 2. Фізичні властивості деяких нітросполук

Назва	Формула	Температура, К		Густина, г/см^3
		плавлення	кипіння	
Нітрометан	$CH_3—NO_2$	244,4	283	1,3819
Нітроетан	$C_2H_5—NO_2$	183	387,8	1,3919
1-нітробутан	$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	191,7	425,8	1,4102
2-нітробутан		141	412,5	1,4041

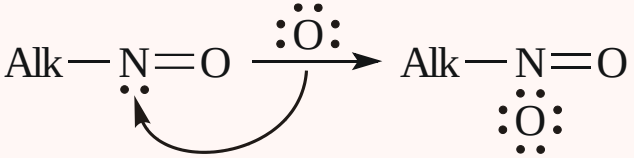
Фізичні властивості

Таблиця 2. Фізичні властивості деяких нітросполук

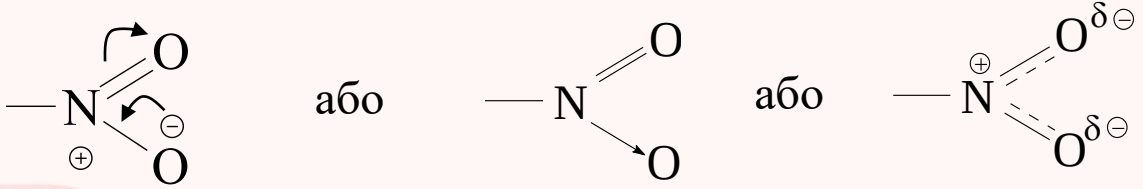
Назва	Формула	Температура, К		Густина, г/см^3
		плавлення	кипіння	
Нітробензен		278,7	483,9	1,2030
1,3,5- тринітробензен		395	розкл.	1,6880
Нітроциклогексан		239	478	1,4607

Електронна будова нітрогрупи

Нітросполуки містяті групу $–NO_2$, пов'язану з атомом Карбону. Природу зв'язків атома Нітрогену з атомами Оксигену легко зрозуміти, розглянувши реакцію окиснення нітрозосполук у нітросполуку. Зв'язок Нітроген – Оксиген утворюється за рахунок неподіленої пари електронів Нітрогену нітрозогрупи, тому Нітроген, віддаючи електронну пару, заряджається позитивно, а Оксиген, приєднуючи її, стає електронегативним:



Внаслідок більшої спорідненості до електронів Оксигену, ніж Нітрогену, подвійний зв'язок –N=O поляризується і знаходиться у супряженні з негативним зарядом іншого атома Оксигену нітрогрупи, що може бути зображено за допомогою формул I, II, III:



Хімічні властивості

Дослідження міжядерних відстаней нітрогрупи показало рівність відстаней N–O (1,2Å) і, відповідно, вирівнюваність оксигенових зв'язків; тому більш точніша будова нітросполуки зображається структурою III, у якій негативний заряд розподілений рівномірно між атомами Оксигену; кут O–N–O дорівнює 130°.

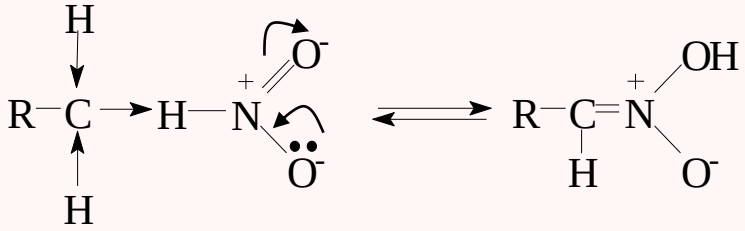


Нітрогрупа має значну спорідненість до електрона, електрофільні властивості і є одним із найбільш сильних заміщувачів.

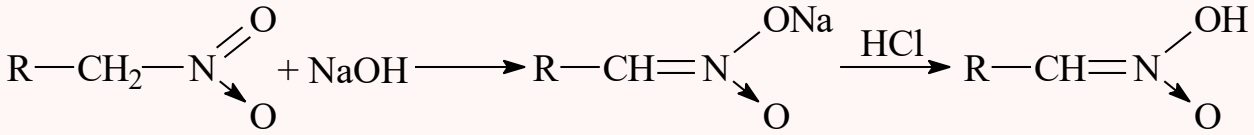
Хімічна поведінка нітросполук зумовлюється будовою не тільки нітрогрупи, а й вуглеводневого залишку, а також їх взаємним впливом.

Хімічні властивості

1. Дія лугів. Нітрогрупа за рахунок свого сильного -*I*-ефекту спричиняє рухливість атомів Гідрогену біля карбонового атома, внаслідок чого первинні та вторинні нітросполуки можуть існувати у двох таутомерних формах:



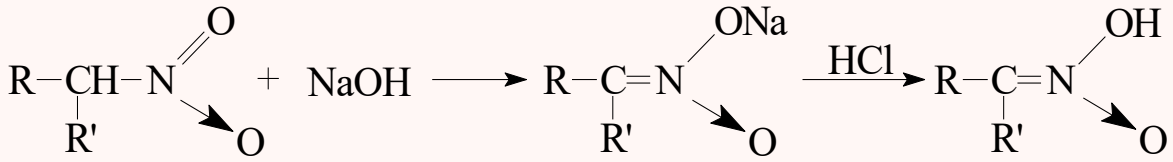
Завдяки цьому первинні і вторинні нітросполуки здатні розчинюватись у лугах з утворенням солей. Треба мати на увазі, що це солі не власне нітросполук, а ізомерних їм ізонітросполук, так званих ацинітро-форм. Ацинітро-форми мають сильно виражені кислотні властивості:



сіль ацинітроформи ацинітроформа

Хімічні властивості

Аналогічно для вторинних нітросполук:

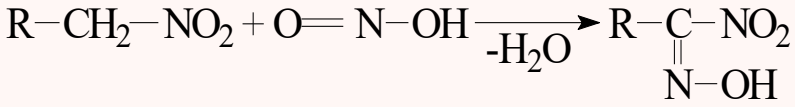


Утворена при підкисленні розчину її солі ацинітроформа швидко ізомеризується в нітроформу. Отже, аліфатичні нітросполуки є псевдокислотами, оскільки вони самі нейтральні, не мають електропровідності, однак утворюють солі лужних металів.

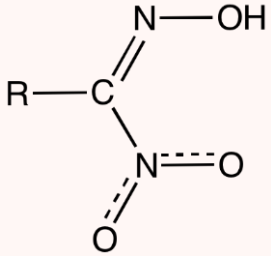
2. Взаємодія з нітритною кислотою. Дія нітритної кислоти є характерною (якісною) реакцією, що дає змогу розрізнити первинні, вторинні, третинні нітросполуки. Вона також зумовлена рухливістю атомів Гідрогену в α-положенні до нітрогрупи.

Хімічні властивості

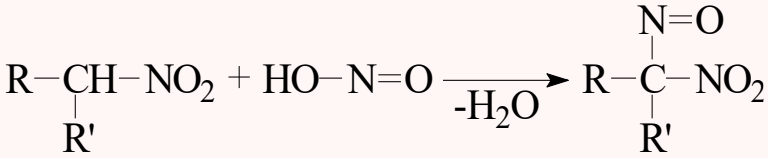
Первинні нітросполуки з нітритною кислотою утворюють нітролові кислоти:



нітролова кислота



При дії нітритної кислоти на вторинні нітросполуки утворюються псевдонітроли:

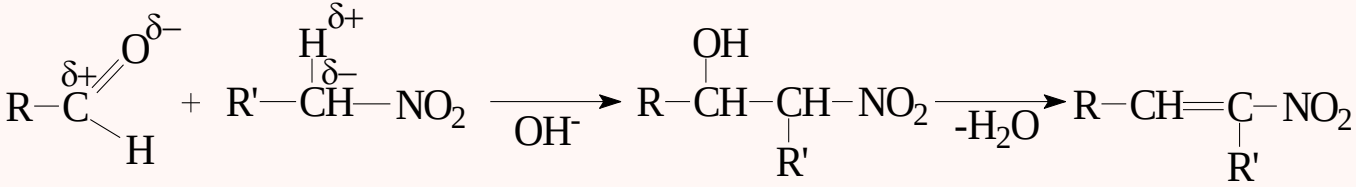


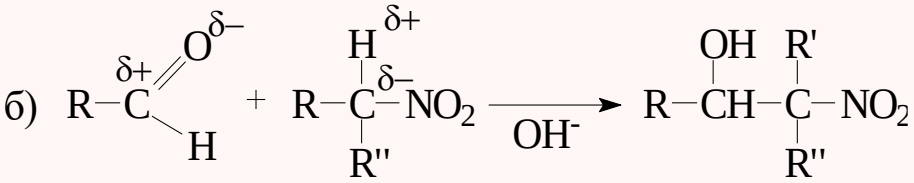
Водні розчини лужних солей нітролових кислот мають червоний колір, а псевдонітроли забарвлені у зеленувато-синій чи синій колір.

Третинні нітросполуки з нітритною кислотою не реагують.

Хімічні властивості

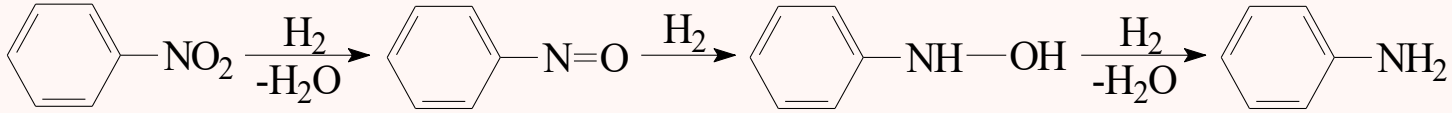
3. Реакція альдольно-кротонової конденсації. Конденсація з альдегідами, відбувається за рахунок рухливих атомів Гідрогену в α-положенні і здійснюється за альдольно-кротоновим типом:

а) 

б) 

Хімічні властивості

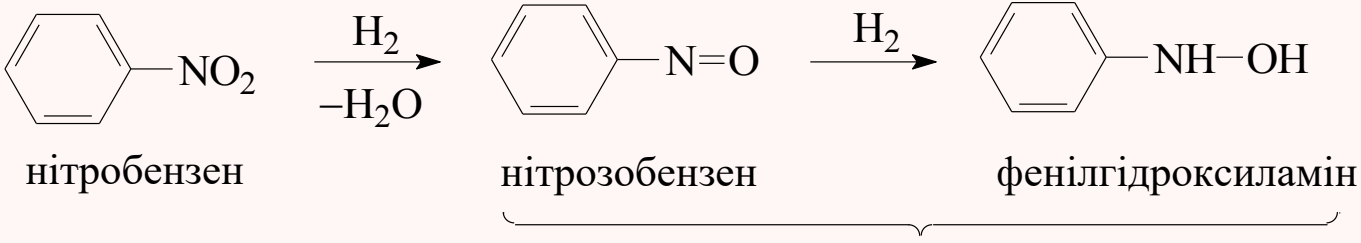
4. Відновлення нітросполук призводить до утворення первинних амінів. Змінюючи тип відновника та умови проведення реакції отримують різні продукти відновлення. Якщо проводити реакцію у нейтральному чи кислому середовищі, вона здійснюється за схемою:



нітробензен нітробензен фенілгідроксиламін анілін

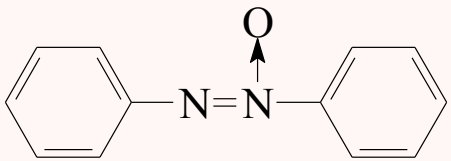
Значно більше проміжних продуктів утворюється при проведенні реакції у лужному середовищі:

Хімічні властивості

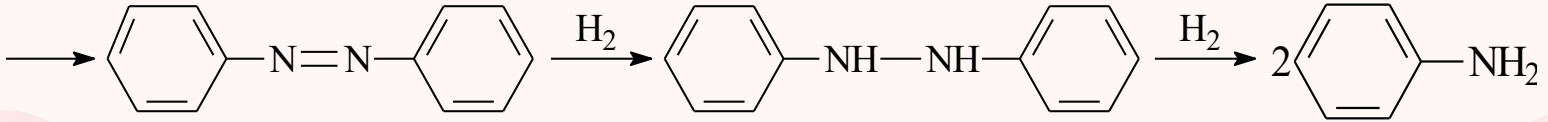


нітробензен — нітрозобензен — фенілгідроксиламін

конденсація



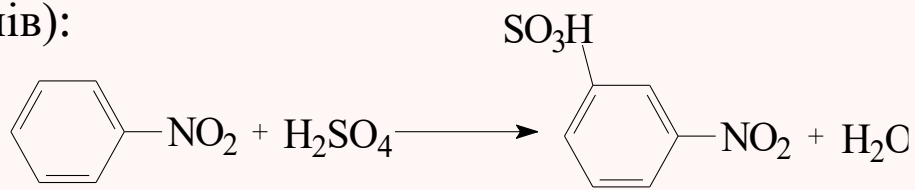
азоксибензен

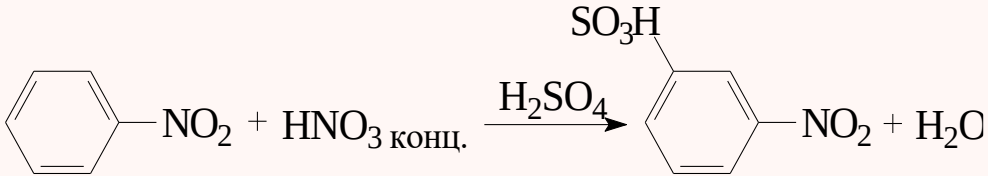


гідробензен — анілін

Хімічні властивості

5. Реакції заміщення у бензеновому кільці ароматичних нітросполук. В реакціях електрофільного заміщення в бензеновому кільці (S_E) нітрогрупа є орієнтантом другого роду (-*M*) і в реакціях галогенування, сульфування, алкілування, ацилювання, нітрування орієнтує відповідні заміщувачі в мета-положення у той самий час ускладнюючи їх перебіг (тому ці реакції здійснюються за жорсткіших умов, ніж для відповідних ароматичних вуглеводнів):

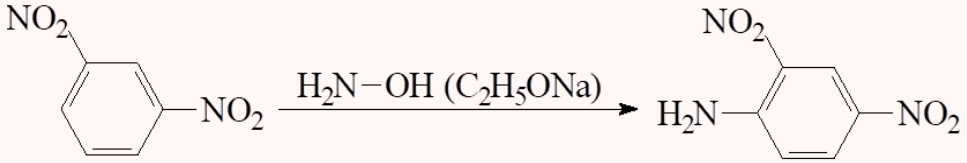




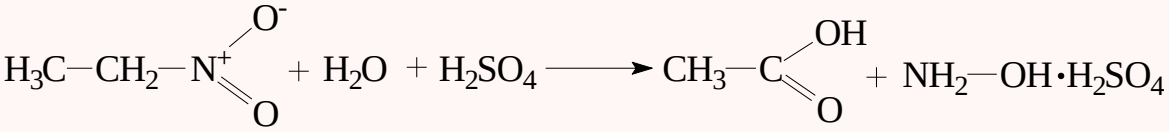
Для ароматичних динітросполук електрофільне заміщення в кільці перебігає при більш жорстких умовах, ніж для монопохідних.

Хімічні властивості

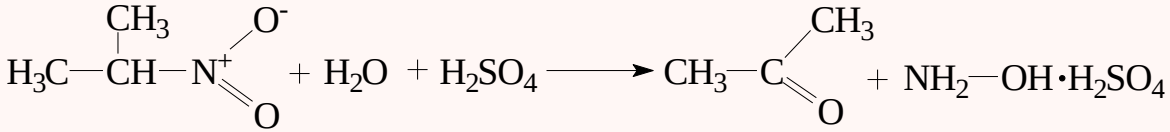
Наявність у сполуці двох чи трьох нітрогруп полегшує перебіг реакцій нуклеофільного заміщення (S_N), при цьому нуклеофіл входить в орто- або пара-положення:



6. Окиснювальний гідроліз. Первинні і вторинні нітросполуки при нагріванні з 85%-вою сульфатною кислотою підлягають гідролізу з утворенням карбонових кислот або кетонів і солі гідроксиламіну:



нітроетан оцтова кислота



2-нітропропан ацетон

Окремі представники

Нітрометан застосовується як розчинник, а також для синтезу хлоропікрину (трихлоронітрометану CCl_3NO_2), який використовується як напівпродукт у синтезах і як родентицид (речовина, що знищує гризунів) у хлібосховищах і на складах.

Нітроциклогексан застосовується як напівпродукт у синтезі капролактаму.

Нітробензен – вихідний продукт у виробництві аніліну, широко використовується в анілінофарбовій, фармацевтичній, парфумерній промисловості.

Тринітробензен (тротил, ТНТ) – одна з найпоширеніших детонуючих речовин. Потужності ядерних зарядів перераховуються на ТНТ. Ядерна бомба, яку було скинуто на Хіросіму, була еквівалентна 20 тис. т ТНТ.

Полінітросполуки – нітроформ $CH(NO_2)_3$ і тетранітрометан $C(NO_2)_4$ також мають вибухові властивості і дають вибухові суміші з легко окисними речовинами.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Третинна нітросполука має загальну формулу:

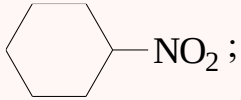
A $R-NO_2$;

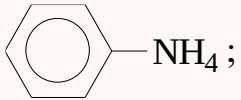
B $(R)_3C-NO_2$;

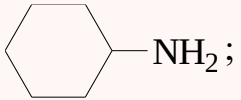
C $R-\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-R$;

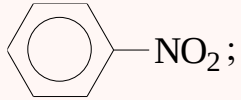
D $(CH_3)_2-CH-NO_2$.

2. Нітроциклогексан має наступну формулу:

A 

B 

C 

D 

3. При аргентум нітриту на хлористий на хлористий ізопропіл утвориться:

A 2-нітропропан;

B ізопропанол;

C 2-амінопропан;

D ці сполуки не реагують.

Тестові завдання

4. Продуктом реакції нітрування ізопентану за реакцією Коновалова є сполука:

A 2-нітро-2-метилбутан;

B 1-нітробутан;

C 1-нітропентан;

D 2-нітро-2-метилпантан.

5. Первинні аміни, що містять трет-алкільний вуглеводневий радикал під дією окисників перетворюються на:

A нітрозаміни;

B нітробензен;

C нітроалкани;

D анілін.

6. Первинні і вторинні нітросполуки при нагріванні з сульфатною кислотою утворюють:

A карбонові кислоти або кетони;

B альдегіди;

C кетокислоти;

D альдокислоти.

Тестові завдання

7. В реакцію альдольно-кротонової конденсації приймає участь атом Карбону:

A в α-положенні; **B** в β-положенні;

C в γ-положенні; **D** реакція не відбувається.

8. Нітрогрупа належить до:

A заміщувачів II роду; **B** заміщуачів I роду;

C орто-, пара-орієнтантів; **D** не приймає участі в реакціях електрофільного заміщення.

9. Нітролові кислоти – це продукт взаємодії первинних нітросполук з:

A нітритною кислотою; **B** нітратною кислотою;

C гідроксиламіном; **D** гідразином.

10. Нітробензен за реакцією Зініна перетворюється на:

A анілін; **B** оксим;

C нітрозамін; **D** фенілгідразин.

Тема 2.
Циклоалкани



План

1. Теоретичні основи
2. Номенклатура
3. Класифікація
4. Види ізомерії
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Теорія напруження циклів Байера
8. Хімічні властивості
9. Окремі представники
10. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 385-394.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 567-594.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 130-139.

Список використаних та рекомендованих джерел

4. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпроперовськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 123-134.

5. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2005). Органічна хімія. Ірпінь: ВТФ Перун. С. 179-182.

6. Іващенко О., Копанцева Л. (2023). Органічна хімія. Полтава: ПДМУ. С. 48-51.

7. Величко Л. П. (2018). Хімія: підруч. Київ: Школяр. С. 51-54.

Теоретичні основи

Багато важливих вуглеводнів мають кільця, які складаються з атомів Карбону, з'єднаних між собою простими зв'язками, вони відомі під назвою циклоалканів. Прості незаміщені циклоалкани загальної формули $(CH_2)_n$ є особливо важливим гомологічним рядом, у якому хімічні властивості змінюються значно різкіше, ніж для вуглеводнів з відкритим ланцюгом $CH_3(CH_2)_{n-2}CH_3$.

У дослідженні циклічних вуглеводнів відома роль вчених: В. В. Марковникова, Г. Г. Густавсона, М. Д. Зелінського, М. Я. Дем'янова, М. М. Кіжнера, С. С. Наметкіна, Б. О. Казанського та інших. Важливе значення мають роботи закордонних вчених А. Байера (Німеччина), Л. Ружички (Швейцарія), К. Неніцеску (Румунія) та інших.

Кількість атомів Карбону в циклах може бути різна – від трьох до декількох десятків (Л. Ружичка отримав кетон, який містить 34 атоми Карбону у циклі).

Відомі насичені вуглеводні – циклоалкани (емпірична формула C_nH_{2n}) і ненасичені циклічні вуглеводні – циклоалкени (емпірична формула C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}).

Теоретичні основи

Насичені циклічні вуглеводні ще називаються поліметиленовими вуглеводнями (складаються із зв'язаних у кільце метиленових груп -CH_2-) або нафтенами. Останню назву було присвоєно циклопарафінам з п'ятьма й шостьма атомами Карбону у циклі В.В. Марковниковим, який знайшов, що кавказька нафта складається саме з вуглеводнів цього типу.

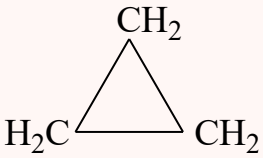
Поряд із циклопарафінами існують також циклоолефіни, циклодіолефіни, циклоацетилени і т.ін.

Аліциклічним вуглеводням відповідають аліциклічні галогенопохідні, спирти, карбонілвмісні сполуки, кислоти, аміни і т. ін. Між усіма цими класами існують взаємні переходи, аналогічні переходам між сполуками з відкритим ланцюгом.

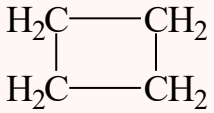
Ми ж більш або менш детально розглядаємо тільки властивості циклопарафінів з метою виявлення їх особливостей у порівнянні з насиченими вуглеводнями жирного ряду.

Номенклатура

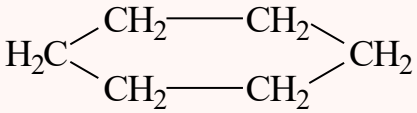
Аліциклічні вуглеводні нагадують відповідні аліфатичні в багатьох відношеннях, у тому числі і в назвах. Вони утворені від систематичних назв аліфатичних вуглеводнів з тією ж кількістю атомів Карбону з додаванням префікса *цикло*-. Ось декілька прикладів:



циклопропан

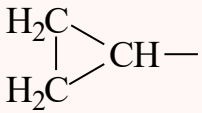


циклобутан

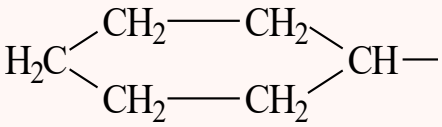


циклогексан

Одновалентні групи, похідні від циклоалканів, одержують назви, в яких закінчення -*ан* змінені на -*іл*. Атом Карбону з вільною валентністю одержує номер один. Наприклад:



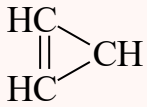
циклопропільна група



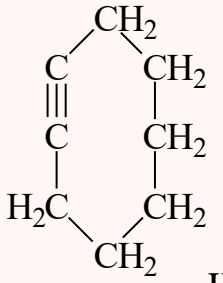
циклогексильна група

Номенклатура

Ненасичені аліциклічні вуглеводні називають, додаючи префікс *цикло-* до назви відповідного алкену або алкіну. Наприклад:



циклопропен



циклооктин

Циклооктин – найменш стійкий серед циклічних вуглеводнів із потрійним зв’язком.

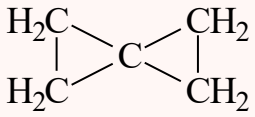
Моноциклічні вуглеводні

Загальні формули	Назви
C_nH_{2n} $(n \geq 3)$	*цикло . . . ан*
C_nH_{2n-2} $(n \geq 3)$	*цикло . . . ен*
C_nH_{2n-4} $(n \geq 8)$	*цикло . . . ин*

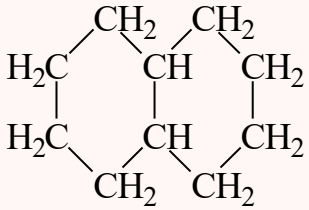
Номенклатура

Спіранові, конденсовані і місткові вуглеводні. Ансамблі циклів

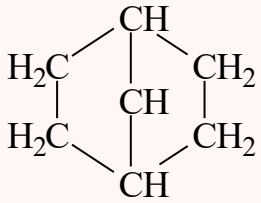
Коли два цикли мають один загальний атом, виникає ***спіранова*** система. Коли два цикли мають два загальних сусідніх атоми, ми маємо справу з ***конденсованою*** системою. Якщо загальними для двох кілець є несуміжні атоми, виникає ***місткова*** система. Кільця, пов'язані простим зв'язком, називаються ансамблями циклів:



спіран



конденсована система



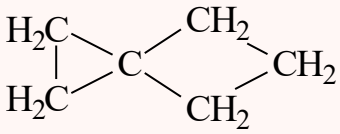
місткова система



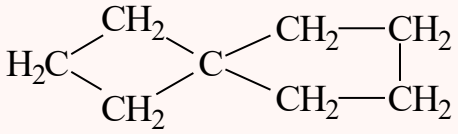
ансамбль циклів

Номенклатура

Спірани, які мають тільки два аліциклічні кільця, називають, ставлячи префікс *спіро-* перед назвою вуглеводню, який має відповідну кількість атомів Карбону. Число атомів Карбону, які пов'язані з спірановим атомом у кожному з кілець, вказують цифрами, які розміщують у квадратних дужках між префіксом *спіро-* і назвою вуглеводню. Цифри розміщують у порядку зростання і розділяють крапкою. Наприклад:



спіро[2.3]гексан



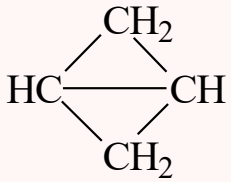
спіро[3.4]октан

Зверніть увагу на те, що сума цифр в дужках на одиницю менша, ніж загальне число атомів Карбону.

Як вказувалось вище, система, в якій загальними для двох або більшого числа атомів є несуміжні атоми, називають містковими. Найпростішими системами такого типу є структури, в яких два цикли мають два загальних атоми Карбону.

Номенклатура

Наприклад:

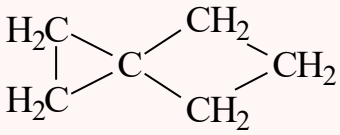


Містковими є ланцюги атомів або валентності, які з'єднують різні частини молекули. Два третинних атоми Карбону на кінцях містка називають вузловими атомами. В наведеному вище прикладі вузловими є дві СН-групи. Містковими є дві метиленові групи й зв'язок між вузловими атомами. Цей зв'язок безпосередньо зв'язує вузлові атоми, але на шляху через два інших містки ці атоми не є сусідніми.

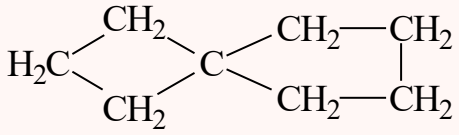
Насичені місткові карбоциклічні сполуки, що складаються тільки з двох циклів, називають так, як і алкани, з тією ж загальною кількістю атомів Карбону, додаючи префікс *біцикло*-. Кількість атомів Карбону у кожному з трьох містків вказують в квадратних дужках між префіксом *біцикло*- і назвою вуглеводню. Цифри розміщують у порядку зменшення і відокремлюють одну від другої крапками.

Номенклатура

Прикладами можуть бути:



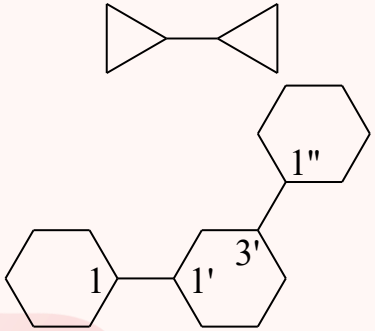
спіро[2.3]гексан



спіро[3.4]октан

Зверніть увагу на те, що сума цифр у дужках на два менша, ніж загальна кількість атомів Карбону, вказана в назві біциклічної структури.

Системи (ансамблі) з трьох та більшої кількості циклів називають за допомогою того ж префіксу *бі-*, який розташовують перед назвою даного вуглеводню:



1,1'-біциклопропан

1,1',3',1"-терциклогексан

Номенклатура. Класифікація

Спіранові вуглеводні. Загальна назва: *спіро* [ ] . . .

Містkові вуглеводні. Загальна назва: *біцикло* [ ] . . .

Ансамблі циклів. Загальна назва: *бі-*, *тер-*, *кватер-* й т.ін.

За пропозицією Брауна, Ілієла і Прелога в залежності від розміру циклу циклоалкани підрозділяються таким чином:

малі цикли – 3- й 4-членні;

нормальні цикли – від 5 до 7-членних;

середні цикли – від 8 до 11-членних;

великі (макро-) цикли – від 12 й більше циклів.

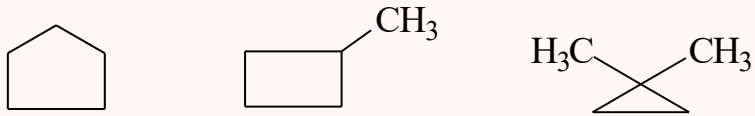
В основі цієї класифікації, яка спочатку здається довільною, лежить залежність між розміром кільця й існуючими в ньому напруженнями, які впливають на стабільність.

Види ізомерії

Для циклоалканів характерні такі види ізомерії:

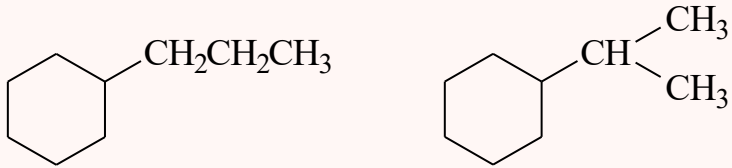
1. ***Ізомерія за величиною циклу:***

C_5H_{10}



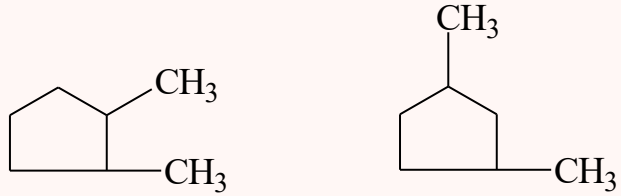
2. ***Ізомерія за знаходженням заміщувачів у циклі:***

C_7H_{14}



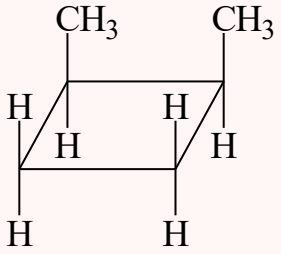
3. ***Ізомерія у бокових ланцюгах:***

C_9H_{18}

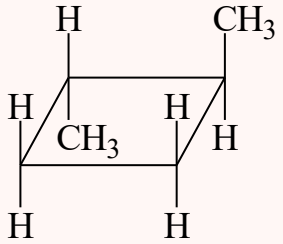


Види ізомерії

4. Цис-трас-ізомерія. У зв'язку з тим, що в циклах вільне обертання навколо простих зв'язків С-С неможливе, при наявності різних заміщувачів у різних атомів Карбону циклу можливе існування цис-транс-ізомерів. Замісники можуть бути розташовані з одного боку площини циклу (цис-) або з різних боків (транс-), що призводить до відмінностей у фізичних та хімічних властивостях.



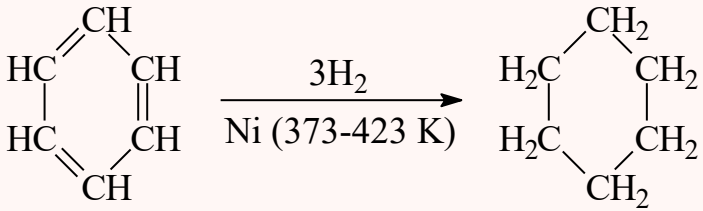
цис-1,2-
диметилциклобутан



транс-1,2-
диметилциклобутан

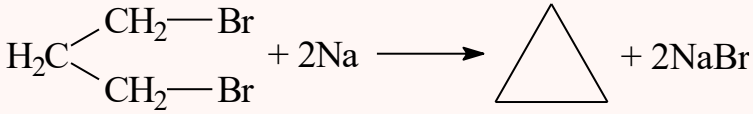
Способи утворення

1. Гідрування ненасичених вуглеводнів. Вуглеводні з чотиричленними і більше циклами можуть бути утворені гідруванням ненасичених вуглеводнів з тією ж кількістю атомів Карбону у циклі. Особливо велике значення має цей метод у синтезі циклогексану і його гомологів: вихідними речовинами у більшості є ароматичні вуглеводні:



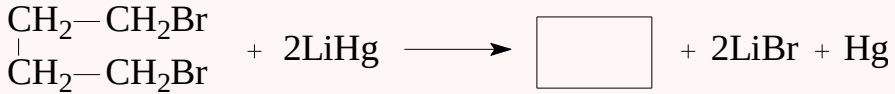
бензен циклогексан

2. Внутрішньомолекулярна реакція Вюрца дозволяє отримувати три-, чотири- і п’ятичленні цикли:

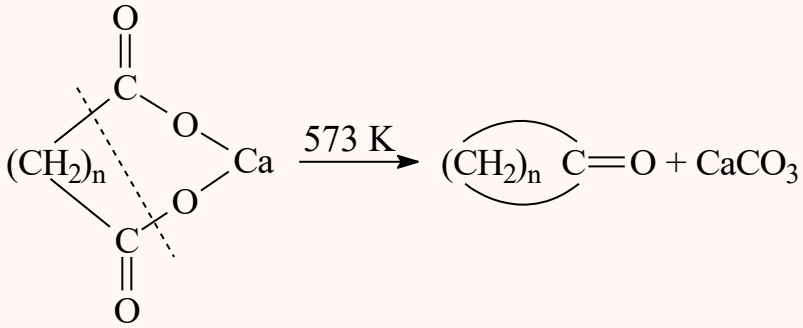


Способи утворення

Для отримання чотири- і п’ятичленних циклів реакцію можна проводити з амальгамою літію:



3. Піроліз кальцієвих або торієвих солей двохосновних кислот є загальним методом синтезу циклів, які мають п’ять або більше атомів Карбону (цикли з кількістю атомів більше семи утворюються з низькими виходами):



Отриманий за цією реакцією кетон може бути відновлений у відповідний вуглеводень.

Фізичні властивості

Циклоалкани подібні за фізичними властивостями до відповідних алканів, проте мають дещо вищі температури плавлення та кипіння, більші густини (табл. 3). Цим вони завдячують міцнішим силам Лондона, оскільки циклічна форма сприяє більшій поверхні міжмолекулярних контактів. Циклоалкани мають практично таку ж хімічну пасивність, що й алкани (містять стійкі С-С та С-Н зв'язки). Однак, циклічне напруження може сприяти підвищеній реактивності.

Таблиця 3. Фізичні властивості циклоалканів

Назва	$T_{плав.}$, °С	$T_{кип.}$, °С	Відносна густина (20 °С)
Циклопропан	-127	-33	–
Циклобутан	-80	13	–
Циклопентан	-94	49	0,746
Циклогексан	6,5	89	0,778
Циклогептан	-12	118	0,810
Циклооктан	14	149	0,830

Теорія напруження циклів Байєра

Розглянемо будову молекули циклопропану, що має трикутну форму (рис. 3). Оскільки кути у правильному трикутнику дорівнюють 60°, тобто менші від тетраедричного кута 109,5°, електронні орбіталі атомів Карбону, що перебувають у стані sp^3-гібридизації, не здатні перекриватися максимально й утворювати міцні С–С-зв'язки (рис. 2). Відхилення від тетраедричного кута створює в молекулі певне напруження, унаслідок чого молекула циклопропану нестійка. Це напруження дістало назву кутового, або байєрівського, напруження за іменем німецького хіміка А. Байєра, який створив так звану ***теорію напруження циклів*** (1885 р.).

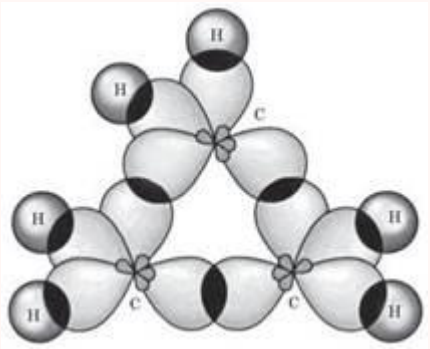


Рис. 2. Схема утворення σ-зв'язків у молекулі циклопропану

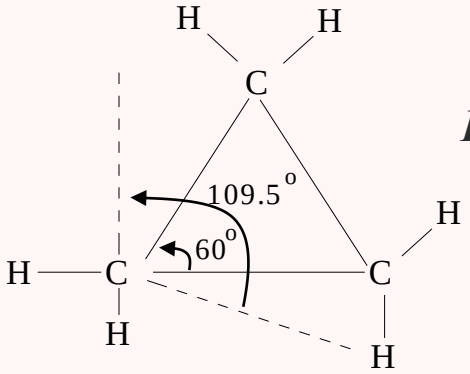


Рис. 3. Геометрія молекули циклопропану

Теорія напруження циклів Байєра

У правильному п’ятикутнику кути дорівнюють 105°, тобто вони близькі до тетраедричних. Отже, можна припустити, що циклопентан – стійкіша сполука.

За теорією Байєра, молекули циклопарафінів з великими циклами мають бути менш стійкими, оскільки в них збільшується відхилення від тетраедричного кута. Проте експериментальні дані суперечать теоретичним передбаченням, і великі цикли виявляються достатньо міцними.

Виходить, що вчений помилявся? Так, і помилка полягала в тому, що Байєр уважав усі цикли плоскими. Сучасна наука довела, що плоскою є лише молекула циклопропану, інші ж циклоалкани існують у різних неплоских конформаціях. При цьому зберігаються валентні кути 109,5° і довжини зв’язків 0,154 нм.



Йоганн Фрідріх Вільгельм Адольф фон Баєр (31.10.1835 – 20.08.1917 рр.) німецький хімік

Теорія напруження циклів Байєра

Якщо ми спробуємо сконструювати молекулу циклогексану з типових моделей тетраедричних атомів Карбону, то виявиться, що молекула циклогексану може мати дві геометричні форми – «човна» і «крісла». Такі назви вони отримали через подібність до цих предметів. Теоретичні обчислення засвідчують, що форма «човен» має більшу енергетичну напруженість порівняно з формою «крісло», тому маємо усі підстави стверджувати, що для циклогексану переважною є саме конформація «крісло» (рис. 4).

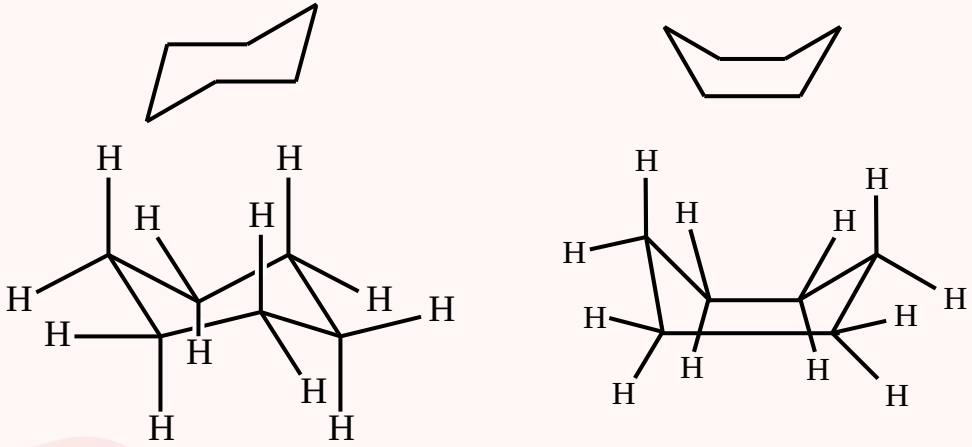
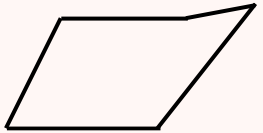


Рис. 4. Конформації циклогексану: а – «крісло»; б – «човен»

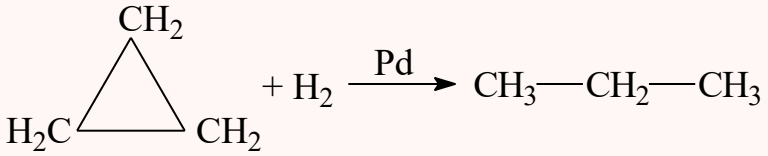


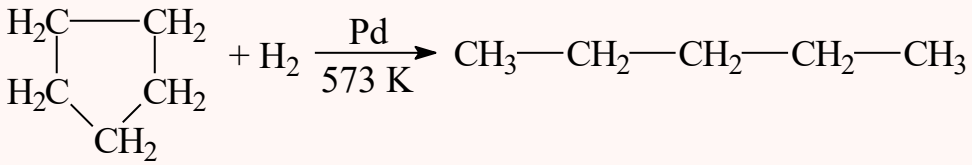
Для циклопентану енергетично найвигіднішою є форма «конверт»

Хімічні властивості

Різні циклопарафіни дуже відрізняються між собою за стійкістю циклу. Найменш стійкі тричленні і найбільш стійкі п’яти- і шестичленні цикли. Останні не розриваються при дії на холоді калій перманганату, озону, брому, гідроген броміду.

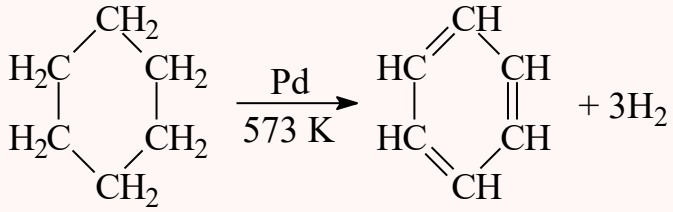
1. Гідрування. При каталітичному гідруванні три-, чотири- й п’ятичленні цикли розриваються з утворенням парафінових вуглеводнів. Особливо легко відбувається ця реакція у випадку циклопропану і його гомологів. П’ятичленний цикл розривається тільки в процесі гідрування в умовах високих температур:



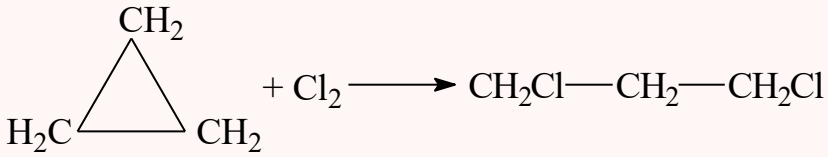


Хімічні властивості

Сполуки з шестичленними циклами при нагріванні з каталізаторами гідрування дегідруються й перетворюються в ароматичні:



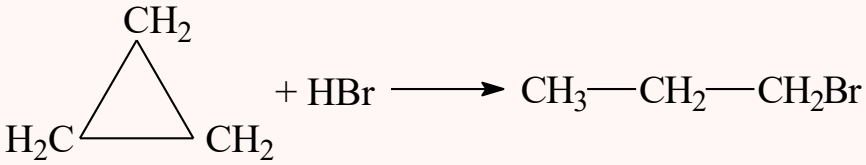
2. Галогенування. Реакція циклопарафінів з галогенами іде в різних напрямках у залежності від величини циклів. Тричленний цикл при дії галогенів розривається:



Циклобутани реагують в обох напрямках.

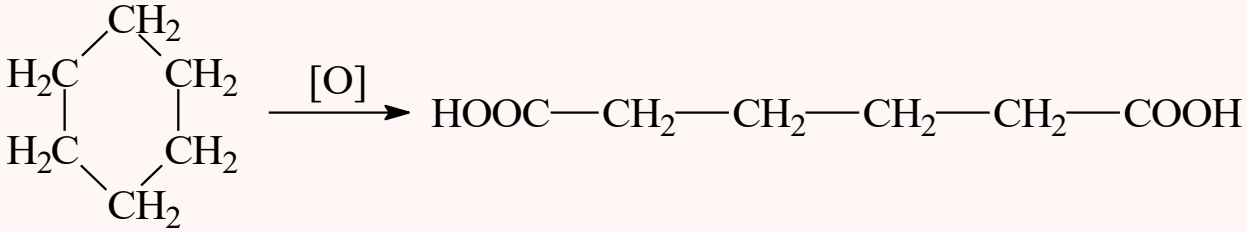
Хімічні властивості

3. Дія галогеноводнів. Циклопропан і його гомологи реагують з галогеноводнями з розривом циклу:



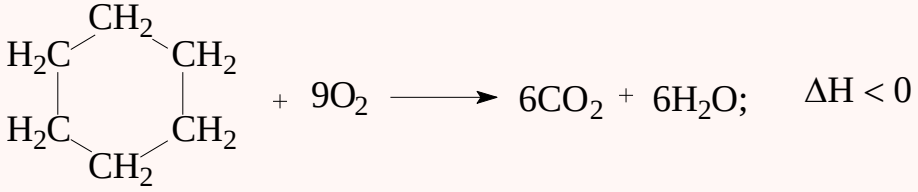
Циклопарафіни з великою кількістю карбонових атомів у циклі з галогеноводнями не реагують.

4. Неповне окиснення. При дії сильних окисників циклопарафіни з розривом циклу утворюють двоосновні карбонові кислоти із тією ж кількістю атомів Карбону. Цим вони відрізняються від ізомерних олефінів, які окиснюються з утворенням кислот або карбонільних сполук з меншою кількістю атомів Карбону:

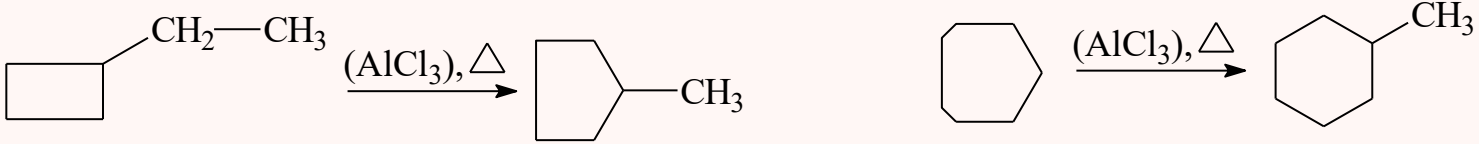


Хімічні властивості

4. Реакція повного окиснення (горіння)



5. Перегрупування зі зменшенням або збільшенням розміру циклу є характерними для циклоалканів і, перш за все, для їх різноманітних похідних. Зокрема, при нагріванні етилциклобутану з алюміній хлоридом утворюються метилциклопентан, а циклогептан у подібних умовах перетворюється у метилциклогексан:

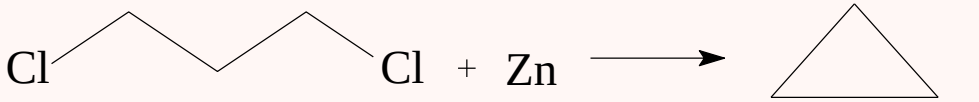


У ряді циклоалканів із середніми циклами через наявність у них незв'язаних трансанулярних взаємодій часто спостерігаються трансанулярні реакції.

Окремі представники

Циклопропан – найпростіша органічна речовина класу циклоалканів. Хімічна формула – C_3H_6. Це безбарвний горючий газ з характерним запахом, що нагадує запах петролейного ефіру, їдкого на смак. Відносна густина 1,879. За температур 4-20°С і тиску 5 атм. переходить у рідкий стан; температура плавлення −127 °С, температура кипіння циклопропану при атмосферному тиску −33 °С. Малорозчинний у воді (один об'єм газу при + 20°С розчинний в 2,85 об'єму води). Легкорозчинний у спирті, петролейному ефірі, хлороформі та жирних оліях. Легко загоряється. Суміші з повітрям, киснем або нітроген(I) оксидом вибухонебезпечні.

Циклопропан (як і циклобутан) можна отримати за допомогою внутрішньомолекулярної реакції Вюрца з α, ω-дигалогеналканів при нагріванні з металами (Na, Mg, Zn):



1,3-дихлорпропан циклопропан

Окремі представники

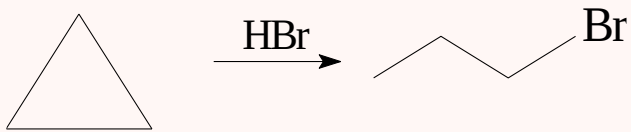
Циклопропан вступає у реакцію із воднем з утворенням пропану:

$$(CH_2)_3 + H_2 \xrightarrow{t,\ Pt} CH_3-CH_2-CH_3$$

Реагує з кислотами. При цьому протон приєднується до третього атома Карбону, а кислотний залишок до першого.

З галогеноводневими кислотами утворює галогенопропан:

$$(CH_2)_3 + HCl \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2Cl$$



З сульфатною кислотою утворює пропілсульфатну кислоту:

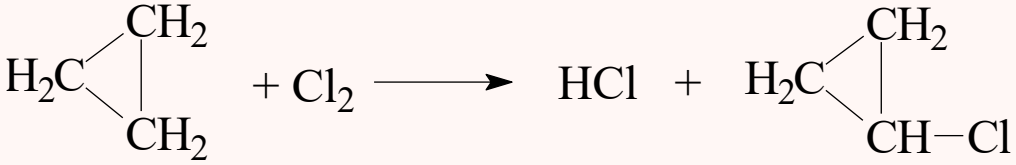
$$(CH_2)_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-O-SO_3H$$

Окремі представники

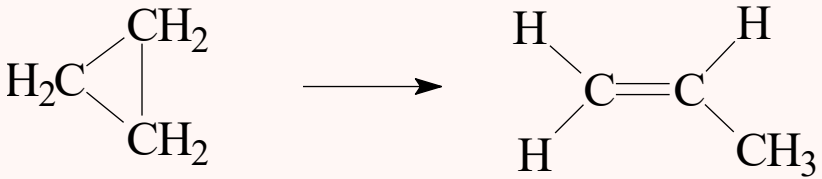
Реагує з галогенами, утворюючи 1,3-дигалогенпропан:



При низькій температурі <100 ºС та дії світла, хлор може витісняти один з атомів Гідрогену:

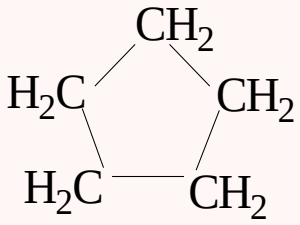


За високої температури у присутності заліза або платини перетворюється у пропілен:

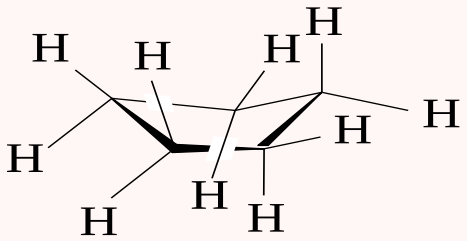


Окремі представники

Циклопентан (пентаметилен) – органічна речовина класу циклоалканів. Хімічна формула – C_5H_{10}. Міститься у нафті. Вперше його синтезував у 1893 р. німецький хімік Йоганнес Вісліценус. Циклопентан – безбарвна рідина з характерним запахом гасу, $T_{кип.}$= +49,3°C, $T_{пл.}$= – 93,9°C, густина становить 0,745 г/см^3 (+20°C), нерозчинна у воді, змішується з органічними розчинниками (етанолом, ацетоном, діетиловим ефіром).

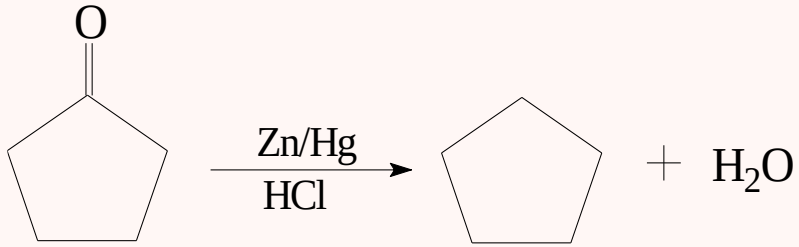


Карбонові атоми не розташовуються у одній площині, а утворюють конформацію конверт:

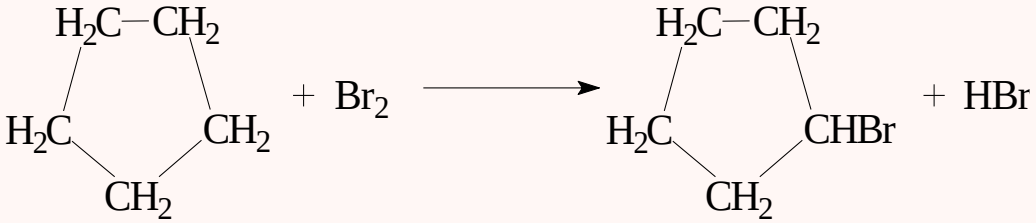


Окремі представники

Циклопентан може приєднувати водень, перетворюючись у пентан:



Він також може вступати у реакції заміщення з галогенами. Спочатку молекула галогену поляризується та позитивно заряджений атом прикріплюється до циклопентану, утворюючи катіон. Потім протон відривається, залишаючи галогенциклопентан, та приєднується до атома галогену з негативним зарядом, утворюючи галогеноводень.

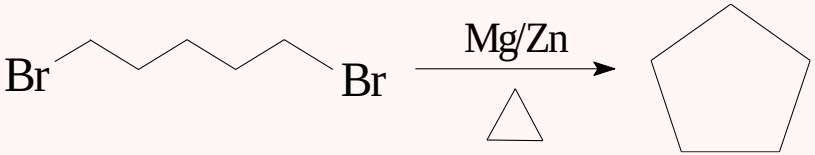


циклопентан

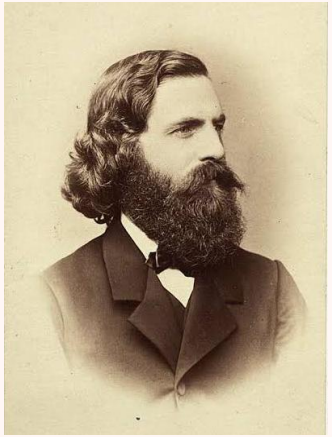
бромциклопентан

Окремі представники

Циклопентан отримують піролізом солей гександіової кислоти чи нагріванням 1,5-дибромпентану з металевим магнієм (цинком):



Циклопентан застосовується як розчинник етерів, холодоагент в холодильному обладнанні та піноутворювач при виробництві поліуретанів. Він також використовується у виробництві синтетичних смол і гумових клеїв та є другорядним компонентом автомобільного палива. Він може бути використаний як замінник фреону, як ізоляційний матеріал у холодильниках та морозильних камерах, а також піноутворювач для інших твердих пінопластів. Крім того, циклопентан використовується як стандартна речовина для хроматографічного аналізу, розчинник, паливо для двигунів, агент азеотропної дистиляції.



Йоханнес Адольф Вісліценус (24.06.1835 – 05.12.1902 рр.) німецький хімік-органік

Окремі представники

Циклогексан – органічна речовина класу циклоалканів. Хімічна формула – C_6H_{12}. Отримують гідруванням бензену у рідкій фазі за температур 150–250° С і тиску 1-2,5 МПа, а також виділяють ректифікацією із нафтопродуктів. Циклогексан – гарний розчинник ефірних олій, восків, лаків, фарб. Застосовується як сировина для синтезу поліамідних волокон (капрону, нейлону), адипінової кислоти і циклогексанону.

Існує у декількох конформаційних формах (рис. 5).

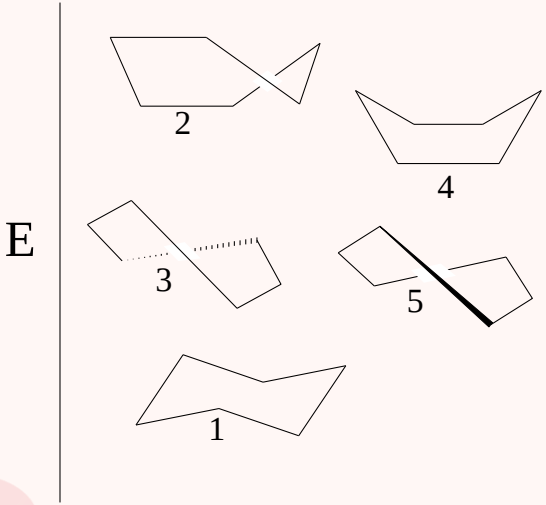


Рис. 5. Конформації циклогексану:
1 – «крісло»; 2 – «півкрісло», або «конверт»;
3, 5 – «твіст»-конформація;
4 – «ванна» або «човник»

Окремі представники

Три циклогексанові кільця у формі «крісла» утворюють молекулу адамантану (рис. 6а). Просторове розташування атомів Карбону в молекулі адамантану повторює розташування атомів у кристалічній ґратці алмазу. Цим фактом пояснюється походження назви сполуки, тому що слово *ἀδάμας* «незламний» – є також грецькою назвою алмазу. Похідні цієї сполуки мають противірусну дію, тому їх використовують у фармації. Зокрема, це відомий протигрипозний засіб ремантадин (рис. 6б). В його промисловій розробці брали участь українські вчені-хіміки.

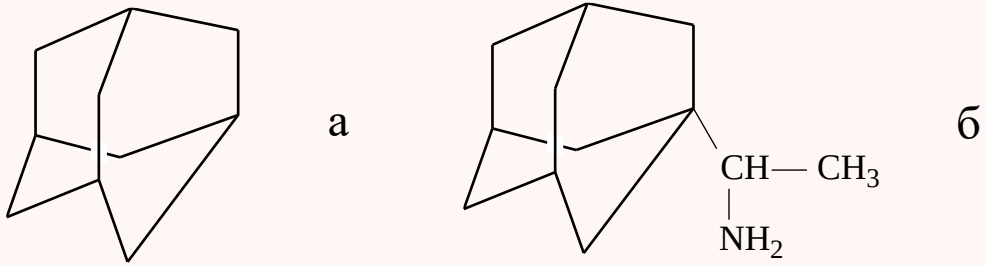


Рис. 6. Структури адаманьану (а) і ремантадину (б)

Тестові завдання

1. Яка сполука утворюється при дії цинку на 1,3-дибромпропан:

A пропен; **B** циклопропан;

C пропан; **D** пропін.

2. Позначте загальну формулу гомологічного ряду циклоалканів:

A CnH2n+2; **B** CnH2n-2;

C CnH2n; **D** CnH2n-6.

3. За допомогою якої реакції можна перетворити бензен на циклогексан:

A гідрування; **B** дегідрування;

C гідратації; **D** гідратації.

Тестові завдання

4. У яку реакцію, на відміну пропану, може вступати циклопропан:

A заміщення; **B** дегідрування;

C приєднання; **D** окисно-відновна.

5. Нагріванням 1,5-дибромпентану з металевим магнієм можна отримати:

A циклопентан; **B** пентан;

C пентен; **D** пентанову кислоту.

6. Тип гібридизації атомних орбіталей атомів Карбону у молекулах циклоалканів:

A sp; **B** sp^2;

C sp^3; **D** sp^4.

Тестові завдання

7. Встановіть послідовність типів реакцій для здійснення перетворень:

спирт → алкен → алкін → арен → циклоалкан

1) гідрування; 2) дегідратація; 3) дегідрування; 4) тримеризація; 5) гідратація

A 1, 2, 3, 5;

B 2, 3, 4, 1;

C 1, 4, 3, 2;

D 5, 2, 4, 1.

8. Укажіть спосіб добування циклобутану:

A гідроліз хлорбензену;

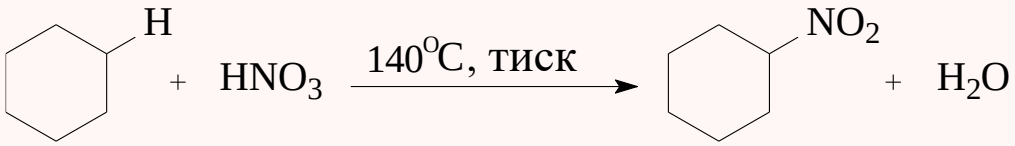
B гідратація ацетилену;

C відновлення нітробутану;

D дегалогенування дигалогенпохідних.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. Укажіть тип реакції та назву:



A заміщення;

B приєднання;

C амінування;

D нітрування.

10. Які твердження щодо циклоалканів вірні:

A циклогексан утворюється внаслідок приєднання водню до бензену;

B утворюються внаслідок дегідратації спиртів;

C вступають в реакцію нітрування як і алкани;

D знебарвлюють бромну воду.

Тема 3. Арени



План

1. Поняття про ароматичність
2. Отримання бензену. Формула Кекуле
Будова молекули бензену
3. Ознаки ароматичності сполук
4. Номенклатура. Види ізомерії
5. Промислові і синтетичні способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Правила орієнтації у бензеновому ядрі. Заміщувачі I і II роду
9. Багатоядерні арени
10. Застосування бензену і його сполук. Окремі представники
11. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 395-417.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 595-630.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 138-155.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 185-208.

Поняття про ароматичність

На ранній стадії розвитку органічної хімії серед відомих на той час органічних сполук виділялась група речовин, які на відміну від аліфатичних сполук або самі мали приємний запах або ж виділялись із природних сполук, наприклад, ванілін, бензальдегід. До останніх можна віднести, наприклад, толуен, виділений із толубальзаму, або бензойну кислоту, отриману із бензойної смоли. Тому такі речовини одержали назву ***ароматичних сполук***.

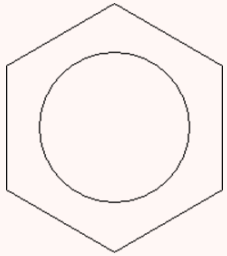
До ароматичних сполук або аренів, як зазначено у науковій літературі, відноситься велика група сполук карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угрупування (бензольне кільце), якому притаманні особливі фізичні та хімічні властивості. До класу ароматичних вуглеводнів найпростішого типу з загальною формулою C_nH_{2n-6} (при $n \geq 6$) належать бензен (бензол) та велика кількість його похідних, а також похідні нафталену, антрацену і т.ін.

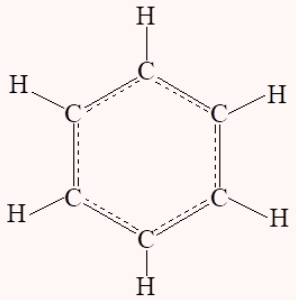
Отримання бензену. Формула Кекуле

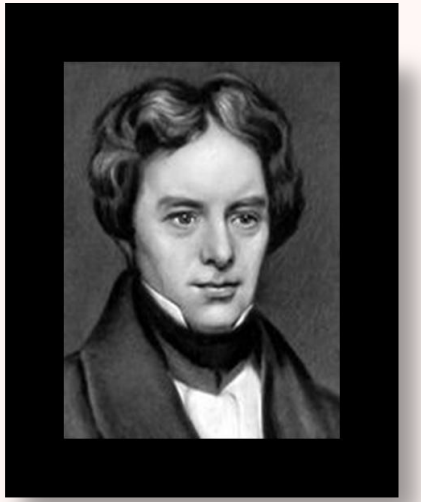
Бензен був вперше відкритий М. Фарадеєм (1825 р.), який його виділив з рідкого конденсату світильного газу; у чистому вигляді бензен був отриманий у 1833 р. Е. Мітчерліхом сухою перегонкою кальцієвої солі бензенової кислоти (звідси і назва).

Перше тлумачення будови молекули бензену було запропоновано німецьким хіміком Фрідріхом Августом Кекуле у 1865 р.

Кекуле запропонував зображати структуру бензену у вигляді циклічно розташованих шести атомів Карбону з простими С–С та подвійними С=С зв'язками, що чергуються. Усі шість атомів Карбону є абсолютно рівноцінними.







Фрідріх Август Кекуле (1829 – 1896 рр.) німецький науковець і хімік

Будова молекули бензену

Атом Карбону в молекулі бензену знаходяться в стані sp^2-гібридизації за рахунок наявності трьох гібридних орбіталей (рис. 7). Четверта орбіталь кожного атома Карбону негібридизована і розташовується перпендикулярно до площини шестикутника (рис. 8). Негібридизовані орбіталі перекриваються із сусідніми орбіталями над і під площиною шестикутника, утворюючи таким чином замкнену ***π-електронну супряжену систему***.

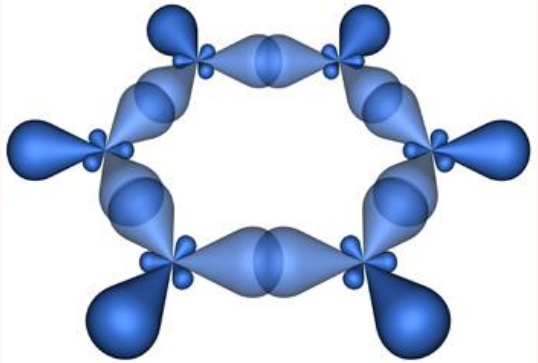


Рис. 7. Утворення σ-зв'язків між атомами Карбону

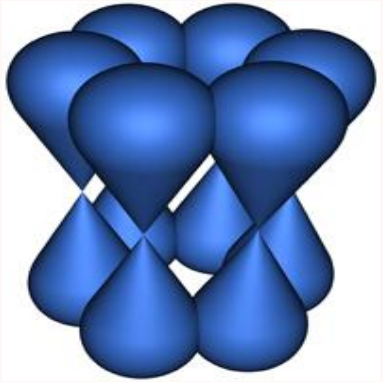
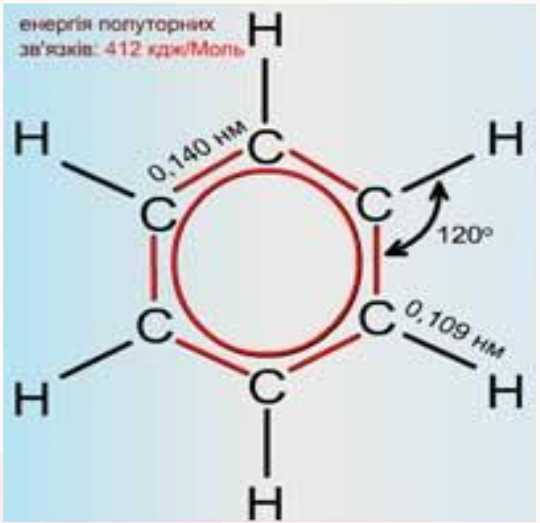


Рис. 8. Утворення π-електронної хмари в молекулі бензену

Будова молекули бензену

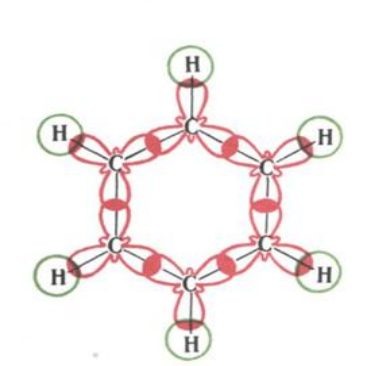
Відповідно до сучасних уявлень молекула бензену має будову плоского шестикутника, сторони якого рівні між собою і складають 1,4 Å. Ця відстань є середнім значенням між величинами 1,54 Å (довжина одинарного зв'язку) і 1,34 Å (довжина подвійного зв'язку). Не тільки атоми Карбону, але й пов'язані з ними шість атомів Гідрогену знаходяться у одній площині. Кути, утворені зв'язками H–C–C та C–C–C, дорівнюють 120°C:



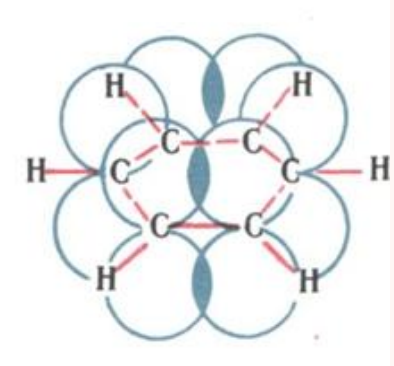
Енергія утворення молекули бензену, розрахована виходячи з наявності трьох простих C–C зв'язків, трьох подвійних та шести зв'язків C–H дорівнює: 3·81 + 3 · 147 + 6 · 99 = 1278 ккал/моль. Однак реальна теплота утворення бензену дорівнює 1314 ккал/моль. Різниця між цими значеннями складає 36 ккал/моль і є ***енергією супряження***, або енергією резонансу бензенового ядра. Саме таку кількість енергії необхідно витратити, щоб порушити супряження в бензеновому ядрі – цим пояснюється його стійкість.

Будова молекули бензену

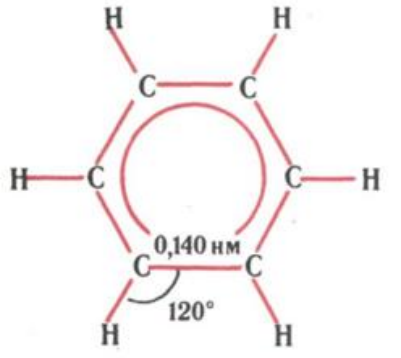
Утворення σ-зв'язків



Перекривання хмар p-електронів



Геометрія молекули



π-електронна хмара

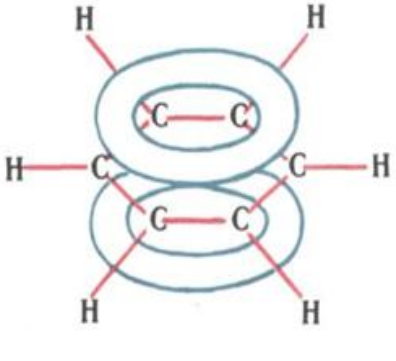


Рис. 9. Будова молекули бензену

Ознаки ароматичності сполук

Ароматичність – це сукупність властивостей, які повинні мати органічні речовини, якщо вони є ароматичними. Бензен та його багаточисленні похідні відносяться до ароматичних сполук і проявляють особливі властивості:

1. Схильність до реакцій заміщення, а не приєднання (незважаючи на формальну ненасиченість).

2. Висока стійкість ароматичних сполук.

3. Делокалізація π-електронів в системі. Саме наявність єдиної замкнутої системи шести π-електронів в молекулі ароматичної сполуки – головна ознака ароматичності. Це обумовлює всі найважливіші фізичні та хімічні властивості сполук бензену та його гомологів.

Якщо молекула має неплоску будову (некомпланарна), то в ній порушена паралельність між осями р-електронних орбіталей, а це призводить до усунення супряження. Наприклад, молекула циклооктатетраєну має неплоску будову (рис. 10).

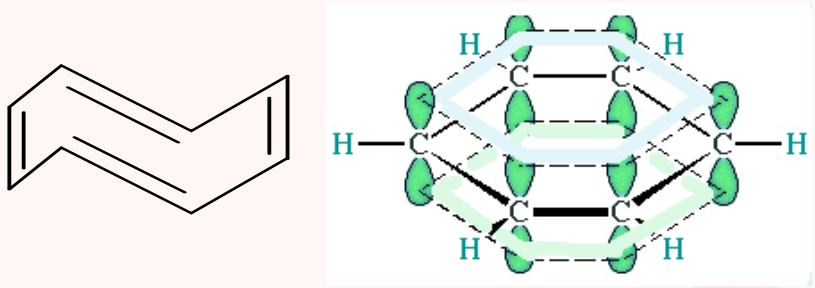
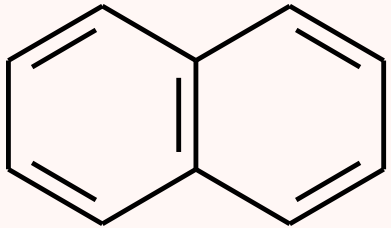


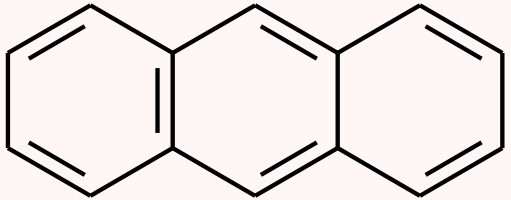
Рис. 10. Будова молекули циклооктатетраєну

Ознаки ароматичності сполук

4. Підлеглість правилу Е. Хюккеля. Ще в 1931 р. Ерік Хюккель на основі квантово-механічних розрахунків сформулював правило, яке говорить, що сполука повинна виявляти ароматичні властивості, якщо в молекулі є плоске кільце з (4n + 2) спорідненими електронами, де n може приймати значення 1, 2, 3..., і т. ін.. Відповідно до цього правила системи, що містять 6, 10, 14 і т. ін. узагальнених електронів, є ароматичними. Прикладами таких вуглеводів можуть бути вже розглянутий бензен (n = 1), а також нафтален (n = 2) і антрацен (n = 3).



Нафтален (n = 2; 4 ·2 + 2 = 10)

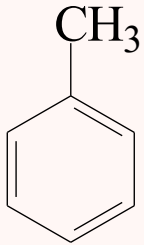


Антрацен (n = 3; 4 ·3 + 2 = 14)

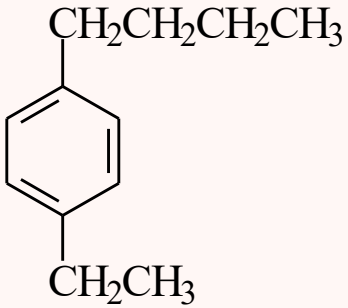
Номенклатура

Теорія будови передбачає існування лише однієї сполуки з формулою бензену C_6H_6, а також лише одного найближчого гомолога з загальною формулою C_7H_8 (толуен або толуол).

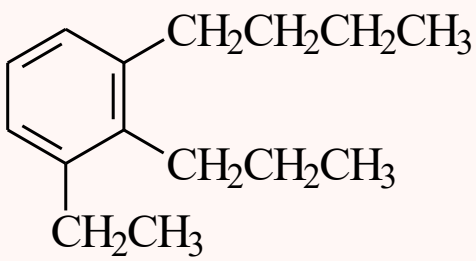
За номенклатурою IUPAC усі ароматичні сполуки розглядаються як похідні бензолу (бензену). У випадку полізаміщенних сполук положення заміщувачів вказують цифрою, яка ставиться перед назвою заміщувача. При нумерації бензенового ядра використовують набір найменших локантів. Якщо існує вибір між декількома можливостями, то перший номер отримує група, що йде попереду в алфавіті.



Толуен



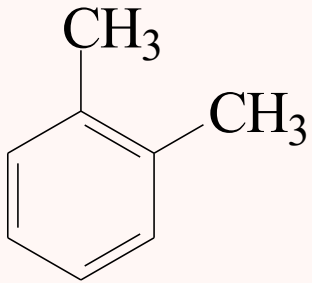
1-бутил-4-етилбензен



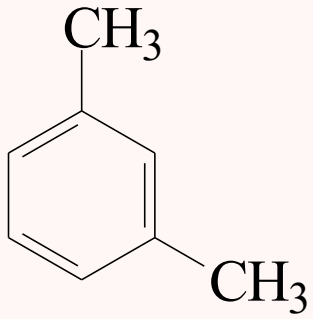
1-бутил-2-пропіл-3-етилбензен

Види ізомерії

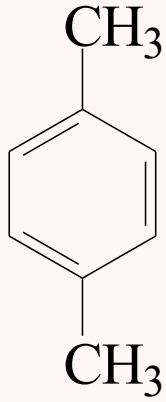
Для ізомерів положення з двома заміщувачами використовують префікси орто- (скорочено о-), мета- (м-) або пара- (п-):



о-ксилол (1,2- або о-диметилбензен)



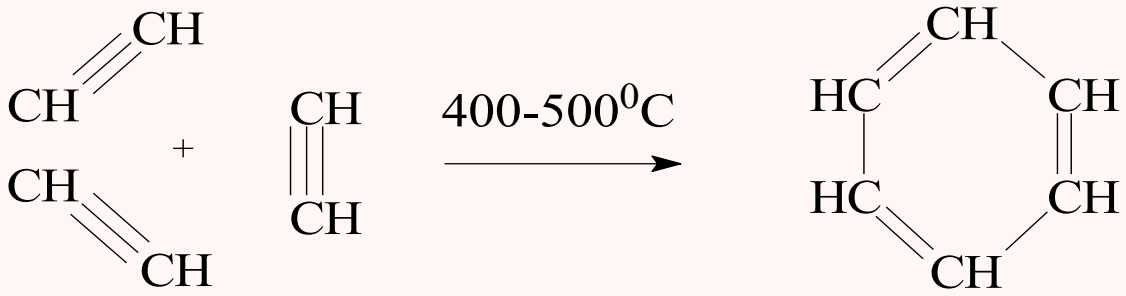
м-ксилол (1,3- або м-диметилбензен)



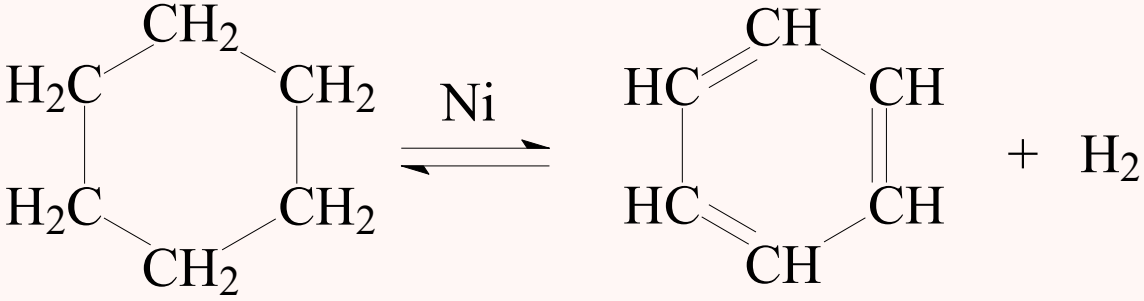
п-ксилол (1,4- або п-диметилбензен)

Способи утворення бензену

1. Реакція Зелінського: пропусканням ацетилену над активованим вугіллям



2. Дегідруванням циклогексану



Промислові способи утворення

1. Утворення із кам'яного вугілля. При сухій перегонці кам'яного вугілля (при 1273-1473 К) утворюється декілька продуктів: коксовий газ, кокс, аміачна вода і кам'яновугільна смола (дьоготь). ***Коксовий газ*** – суміш газоподібних продуктів, при пропусканні яких через систему поглиначів можна виділити смолу, амоніак і пари легкого масла. Це масло містить близько 60% бензену, толуен та інші вуглеводні. Зараз до 90% всього бензену, одержують із легкого масла (решта – із кам'яновугільної смоли при її фракціонуванні). ***Кокс*** – тверда пориста маса. Він застосовується як відновник при утворенні металів із руд в металургійній промисловості. Кам'яновугільна смола утворюється в незначній кількості (до 3%). Із неї можна виділити близько 120 різних хімічних продуктів, наприклад, фенол, нафтален, антрацен, піридин, тіофен та багато інших.





Промислові способи утворення

При перегонці кам’яновугільної смоли (рис. 11) виділяють такі фракції:

а) легке масло (при нагріванні до 443 К). Ця фракція складається переважно із ароматичних вуглеводнів (бензену, толуену, ксилолів та ін.);

б) середнє масло (443-503 К). Містить феноли, нафтален та піридинові основи;

в) важке масло (503-543 К). Із цієї фракції виділяють крезоли, ксиленоли, нафтален, хінолін;



Рис. 11. Кам’яновугільна смола

г) антраценове масло (543-613 К). Складається із антрацену, фенантрену та інших багатоядерних вуглеводнів. Після відгонки цих фракцій залишається тверда маса – ***пек***. Цей залишок застосовується для виготовлення лаків (по дереву та металу) та як просочувальний матеріал для шпал, дерев’яних конструкцій для підземних споруд (фундаментів, паль та ін.) для збільшення їх стійкості до гниття. Застосовується як покрівельний матеріал.

Промислові способи утворення

2. Добування із нафти. Іншим джерелом добування ароматичних вуглеводів є нафта (рис. 12). Деякі нафти (наприклад, уральська) містять значні кількості (до 60%) ароматичних вуглеводнів, які виділяють простою перегонкою або піролізом, а також каталітичним крекінгом (рис. 13).



Рис. 12. Зовнішній вигляд нафти

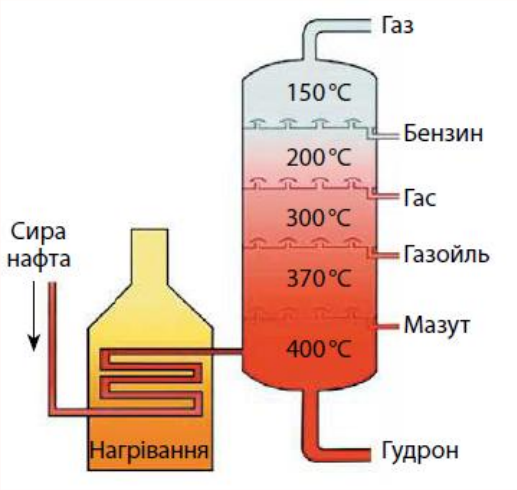


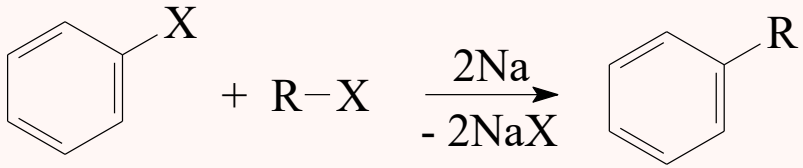
Рис. 13. Схема перегонки нафти у ректифікаційній колонці



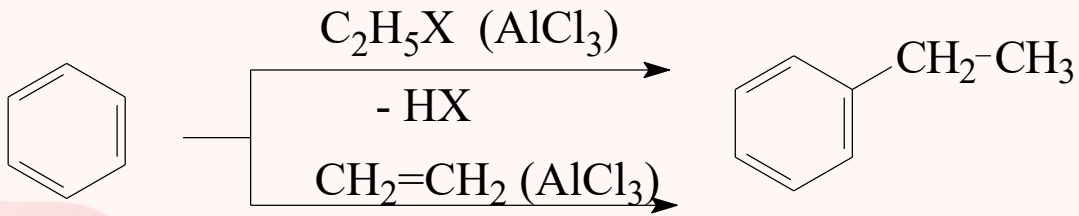
Синтетичні способи утворення

Особливо важливе значення мають дві синтетичні реакції синтезу гомологів бензену – реакції Вюрца-Фіттіга та Фріделя-Крафтса.

3. Реакція Вюрца-Фіттіга (1863 р.). Аналогічно утворенню алканів реакцією Вюрца можливий синтез алкілбензенів взаємодією галогенопохідних аренів та галогеноалканів з металічним натрієм:



4. Реакція Фріделя-Крафтса (1877 р.). В присутності алюміній хлориду арени алкілуються галогеноалканами або алкенами:



Способи утворення

5. Декарбоксилювання кислот

Для отримання чистих ароматичних вуглеводнів часто користуються реакцією відщеплення CO_2 від ароматичних кислот при нагріванні їх солей з їдкими лугами та вапном:

$$C_6H_5 - COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

6. Відновлення похідних бензену

З реакцій відновлення похідних бензену найбільший інтерес представляє відновлення жирно-ароматичних кетонів амальгамованим цинком і концентрованою сульфатною кислотою (відновлення за Клеменсеном):

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{Zn + H_2SO_4} C_6H_5—CH_2—CH_3$$

Фізичні властивості

Бензен – безбарвна рідина з характерним запахом, практично нерозчинна у воді. Подібно до всіх вуглеводів бензен горить з утворенням великої кількості кіптяви:

$$2\ C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

З повітрям утворює вибухонебезпечні суміші. Добре змішується з ефірами, бензином та іншими органічними розчинниками. Розчиняє жири, каучуки, сірку, фосфор. Токсична і канцерогенна речовина.



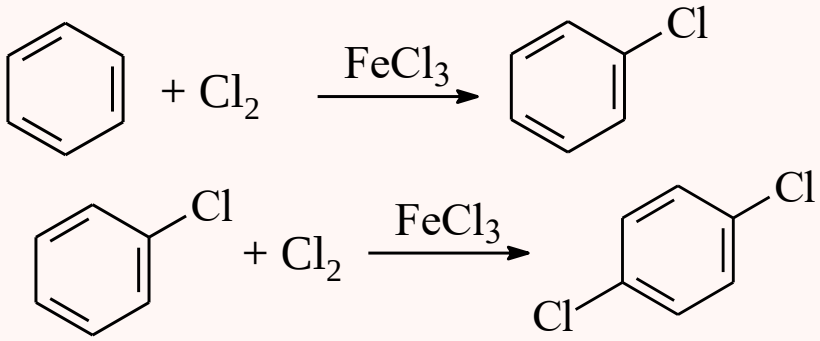


Хімічні властивості

Найбільш суттєвими рисами ароматичного характеру є особлива схильність до реакцій заміщення, а не приєднання та велика стійкість бензенового ядра. Особливо характерні для ароматичних вуглеводнів і взагалі для ароматичних сполук, реакції заміщення, що легко проходять під дією концентрованих сульфатної та нітратної кислот.

Реакції заміщення

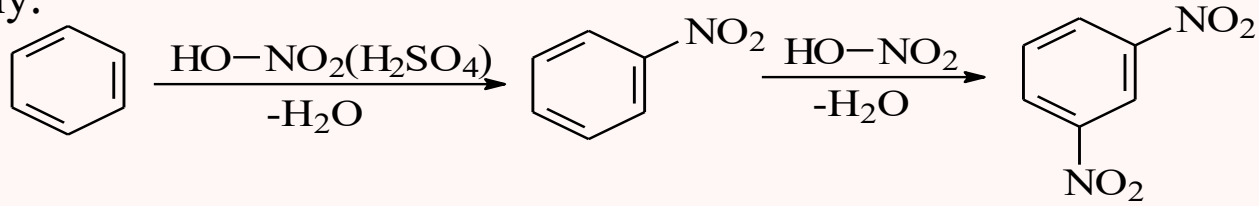
1. При дії на бензен хлору або брому в присутності каталізаторів (Fe) відбувається послідовне заміщення атомів Гідрогену галогеном, причому дотримуються так званих правил орієнтації: із хлорбензену отримують переважно пара-ізомер дихлорбензену:



п-дихлорбензен

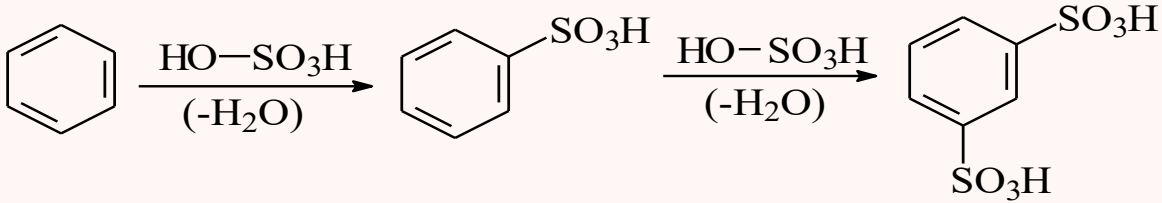
Хімічні властивості

2. При дії на бензен нітруючої суміші (суміші нітратної та сульфатної кислот) відбувається заміщення атомів Гідрогену нітрогрупою. При подальшому нітруванні також додержуються правила заміщення: із нітробензену утворюється мета-ізомер динітробензену:



м-динітробензен

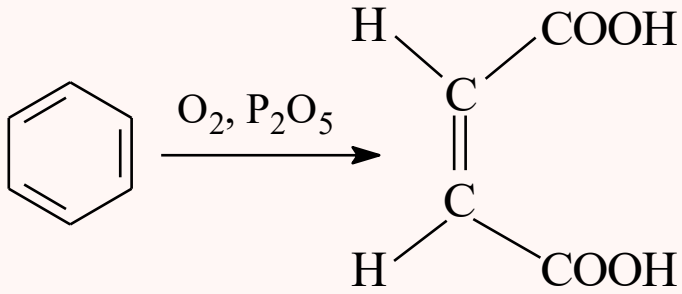
3. При дії на бензен концентрованої сульфатної кислоти йде реакція сульфування: атоми Гідрогену заміщуються сульфогрупою. При цьому утворюється моносульфокислота та м-дисульфокислота:



м-бензендисульфокислота

Хімічні властивості

4. Окиснення бензену та його гомологів. Бензенове кільце з великими труднощами підлягає дії окисників. При окисненні киснем повітря в присутності каталізатора P_2O_5 бензен утворює малеїнову кислоту.



Гомологи бензену при дії звичайних окисників перетворюються в ароматичні кислоти. Незалежно від довжини боковий ланцюг дає карбоксильну групу.

$$C_6H_5 - CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

толуен — калійна сіль бензойної кислоти

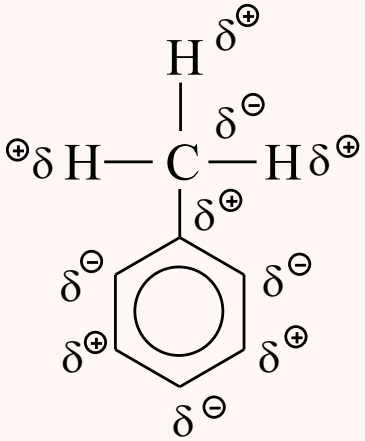
Правила орієнтації у бензеновому ядрі

Існує великий експериментальний матеріал відносно орієнтації в бензенове кільце заміщувачів, які входять під впливом різних заміщувачів, що уже знаходяться в бензеновому ядрі. Були виведені спеціальні правила орієнтації, в основу яких покладені теоретичні міркування про перерозподіл π-електронної густини в бензеновому кільці.

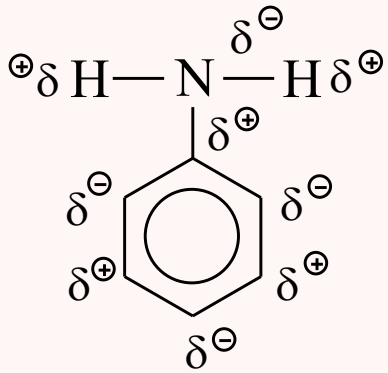
Реакційна здатність атомів Гідрогену бензенового кільця при наявності одного заміщувача визначається такими факторами: положенням та природою вже існуючого заміщувача, природою діючого другого реагенту та умовами проведення реакції. Виходячи із цього розрізняють два роди заміщувачів.

Заміщувачі I роду – це радикали або атоми, здатні віддавати електрони, тобто електронодонори. Їх вхід в молекулу викликає так би мовити відштовхування електронів від атому Карбону, до якого вони приєднались, що супроводжується збільшенням електронної густини біля атомів Карбону бензенового кільця, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до того Карбону, у котрого знаходиться перший заміщувач, та зменшення її в мета-положенні.

Правила орієнтації у бензеновому ядрі



толуен



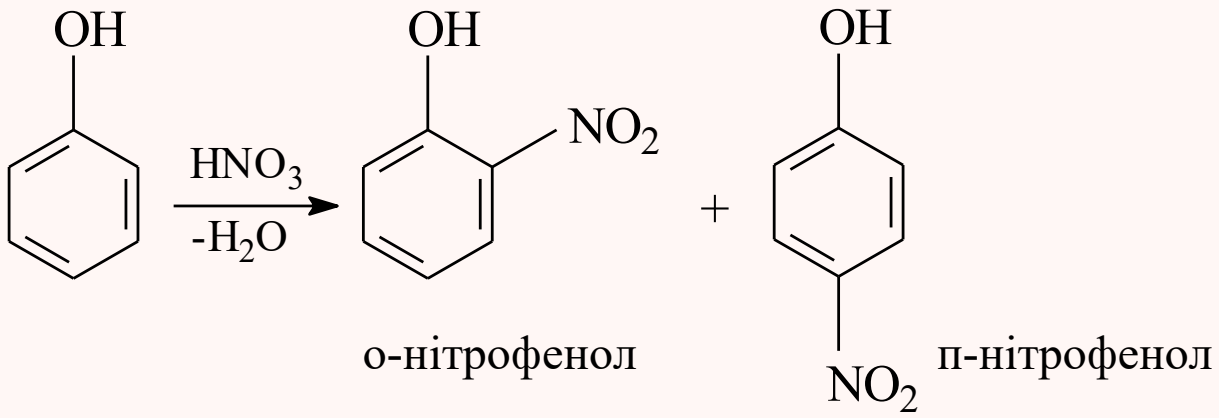
анілін

Заміщувачі I роду (о-, п-орієнтанти): $-NH_2$; -OH; -OR; $-NHCOCH_3$; $-OCOCH_3$;

$-CH_3Cl$; -Br; -J

Правила орієнтації у бензеновому ядрі

Заміщувач I роду; реагент електрофільний; о-, п-орієнтація



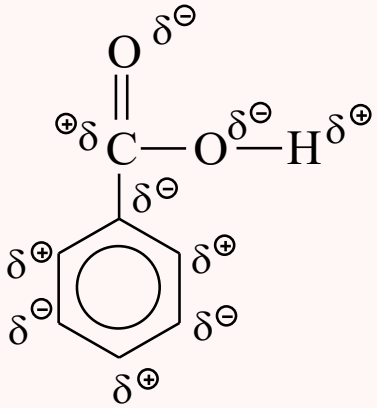
о-нітрофенол п-нітрофенол

Заміщувач I роду; реагент нуклеофільний.

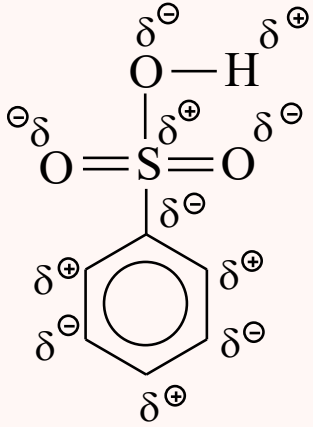
Приклади таких реакцій з безперечним механізмом невідомі.

Правила орієнтації у бензеновому ядрі

Заміщувачі II роду (м-орієнтанти) – радикали, здатні відтягувати на себе електрони, тобто приймати електрони від реагуючої з ними речовини, наприклад, бензенового кільця. Вплив заміщувачів II роду на розподіл електронної густини виражається в тому, що, відтягуючи електрони на себе, вони тим самим зменшують електронну густину у атомів Карбону, що знаходяться в орто- та пара-положеннях до першого і збільшують її в мета-положенні:



бензойна кислота

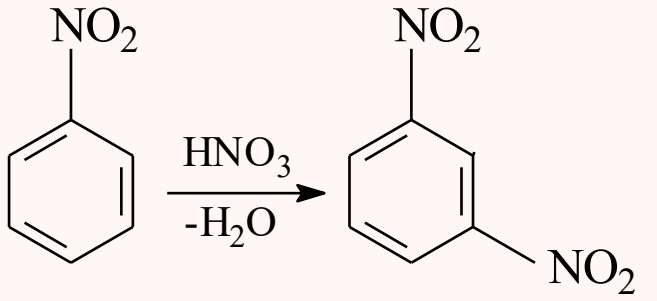


сульфобензен

Заміщувачі II роду: -COOH; $-SO_3H$; $-NO_2$; -CN; - CHO.

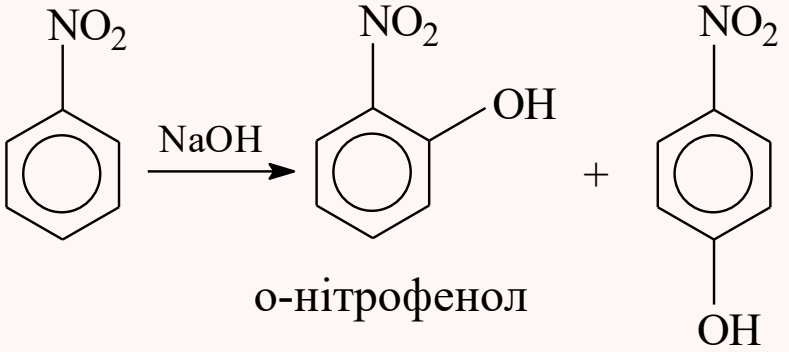
Правила орієнтації у бензеновому ядрі

1. Заміщувач II роду; реагент електрофільний. Утруднююча дія заміщувача; м-орієнтація:



м-динітробензен

2. Заміщувач II роду; реагент нуклеофільний; о-, п-орієнтація



о-нітрофенол п-нітрофенол

Застосування бензену

Бензен входить до десяти найважливіших сполук органічної хімії. Значну частину бензену використовують в органічному синтезі:

- етилбензену (компонента високооктанових бензинів, вихідної речовини у виробництві старену, каучуків);
- кумолу (проміжного продукту у виробництві фенолу, ацетону та інших сполук);
- циклогексану (сировини для отримання капролактаму, адипінової кислоти і циклогексанону);
- нітробензену (розчинника, окиснювача, продукту для виробництва аніліну та інших сполук);
- барвників, лікарських препаратів, розчинників, отрутохімікатів (пестицидів).



Використання сполук бензену як харчових добавок

Сполуки бензену використовуються як харчові добавки у газованих напоях:

Е 211 – натрію бензоат, який є консервантом, здатний деактивувати частини ДНК, що може призводити до цирозу печінки, хвороби Паркінсона, судом.

Е 212 – калію бензоат, **Е 210 –** бензойна кислота

Продукти, що містять бензоати натрію і кальцію, не рекомендується вживати астматикам, хворим на екзему і людям, чутливим до аспірину.



Е 300 – аскорбінова кислота,

Е 330 – лимонна кислота (регулятор кислотності), часто поводить себе як аскорбінова кислота.

При реакції вітаміну С з натрій бензоатом утворюється бензен, який є канцерогеном.

Окремі представники

Толуен (толуол) $C_6H_5CH_3$ – найближчий гомолог бензену, який являє собою безбарвну рідину з Ткип = 110,6 °С. У великій кількості він присутній у кам'яновугільній смолі та продуктах нафтопереробки. Толуен виділяють з продуктів каталітичного риформінгу бензинів послідовною селективною екстракцією та ректифікацією. Його також отримують з продуктів сухої перегонки кам'яного вугілля і в процесі дегідроциклізації гептану.

Толуен широко використовується в хімічній промисловості (в реакціях органічного синтезу), для одержання вибухових речовин (тринітротолуен), фарбників, для синтезу різних сполук та як розчинник. Має сильну наркотичну дію.

Етилбензен (етилбензол) $C_6H_5C_2H_5$ – за звичайних умов є безбарвною, легкозаймистою леткою рідиною з характерним запахом, що нагадує гас. Незначні кількості етилбензену спостерігаються у кам'яновугільній смолі та нафті.

Етилбензен є важливим прекурсором у нафтохімічному синтезі. 99 % етилбензену, що виробляється у світі, використовується для синтезу стирену (фенілетилену), котрий, своєю чергою, є сировиною для полістирену. Невелика кількість етилбензену використовується як розчинник та антидетонатор.

Окремі представники

Диметилбензени (ксилоли, від грец. ξύλον «дерево») $C_6H_4(CH_3)_2$ – це безбарвні рідини із характерним запахом, малорозчинні у воді, добре розчинні в органічних розчинниках. Виявляють властивості ароматичних сполук: легко алкілуються, хлоруються, сульфуються та нітруються. Їх одержують при коксуванні вугілля або з нафти шляхом каталітичної перегонки бензинової фракції. Застосовуються як розчинники і як сировина для органічного синтезу.

Шляхи надходження ксилолів в живий організм – через легені при диханні та через шкіру, навіть неушкоджену завдяки здатності розчинятися у ліпідах, вони легко проникають у кровотік через підшкірну жирову клітковину.

Ксилоли токсичні: ГДК 150 мг/м^3 (максимальна разова) та 50 мг/м^3 (середньозмінна). При гострому отруєнні спостерігаються збудження, почуття сп'яніння, подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів, порушення роботи серцево-судинної, травної та дихальної систем, втрата свідомості.

Окремі представники

Ізопропілбензен (кумол) $C_6H_4CH(CH_3)_2$ – це безбарвна горюча рідина з характерним запахом, що майже не розчиняється у воді. Отримують його шляхом алкілування бензену пропіленом. Використовується переважно як проміжна сировина для промислового отримання фенолу та ацетону (кумольний спосіб), як розчинник та як високо-октановий компонент палива.

Етиленбензен (стирен, стирол, вінілбензен, фенілетилен) $C_6H_5CH=CH_2$ – це безбарвна отруйна рідина зі специфічним солодкуватим запахом. Практично не розчиняється у воді, але добре змішується з органічними розчинниками. Легко полімеризується навіть за кімнатної температури, перетворюючись на тверду масу – полістирол. Належить до другого класу небезпеки (високо небезпечні речовини). Його пари подразнюють слизові оболонки, а при тривалому впливі речовина токсично впливає на нервову систему і печінку. Застосовується переважно для виробництва полімерів. Численні види полімерів на основі стирену включають полістирен, модифіковані стиреном поліестери, пластики АБС (акрилонітрил-бутадієн-стирен) і САН (стирен-акрилонітрил). Стирен входить до складу напалму.

Тестові завдання

1. **Арени – це вуглеводні, гомологи яких мають склад, що відповідає загальній формулі:**

   A C_nH_{2n};

   B C_nH_{2n+2};

   C C_nH_{2n-2};

   D C_nH_{2n-6}.

2. **Гомологом бензену є сполука:**

   A бензальдегід;

   B бензойна кислота;

   C толуен;

   D фенол.

3. **До заміщувачів І роду належить функціональна група:**

   A – SO_3H;

   B – OH;

   C – NO_2;

   D – COOH.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

4. Вкажіть формулу сполуки, що утвориться в результаті окиснення толуену водним розчином калій перманганату:

A C_6H_5COOH;

B CH_3CH_2COOH ;

C $C_6H_5CH_2COO$;

D C_6H_5OH.

5. В результаті окиснення толуену утворюється:

A бензен;

B бензойна кислота;

C фенол;

D бензальдегід.

6. При бромуванні толуену під впливом ультрафіолетового випромінювання утворюється:

A бромистий бензил;

B 2-бромфенол;

C трибромтолуен;

D трибромбензен.

Тестові завдання

7. До заміщувачів ІІ роду належить функціональна група:

A – SO_3H;
B – OH;
C – NH_2;
D – Cl.

8. Формула найближчого гомолога бензену – толуену:

A C_6H_6;
B C_7H_{14};
C C_7H_{12};
D C_7H_8.

9. Представником двоядерного арену є:

A антрацен;
B фенол;
C гідрохінон;
D нафтален.

10. Представником триядерного арену є:

A антрацен;
B фенол;
C гідрохінон;
D нафтален.

Тема 4.
Дво- та багатоядерні арени



План

1. Класифікація поліциклічних аренів
2. Нафтален: будова, види ізомерії, способи отримання, фізичні і хімічні властивості
3. Антрацен: будова, способи утворення, фізичні і хімічні властивості
4. Фенантрен: будова, способи утворення, фізичні і хімічні властивості
5. Вуглеводні з конденсованими ядрами
6. Окремі представники
7. Тестові завдання
8. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 411-417.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 742-772.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 153-164.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В.М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 206-208.

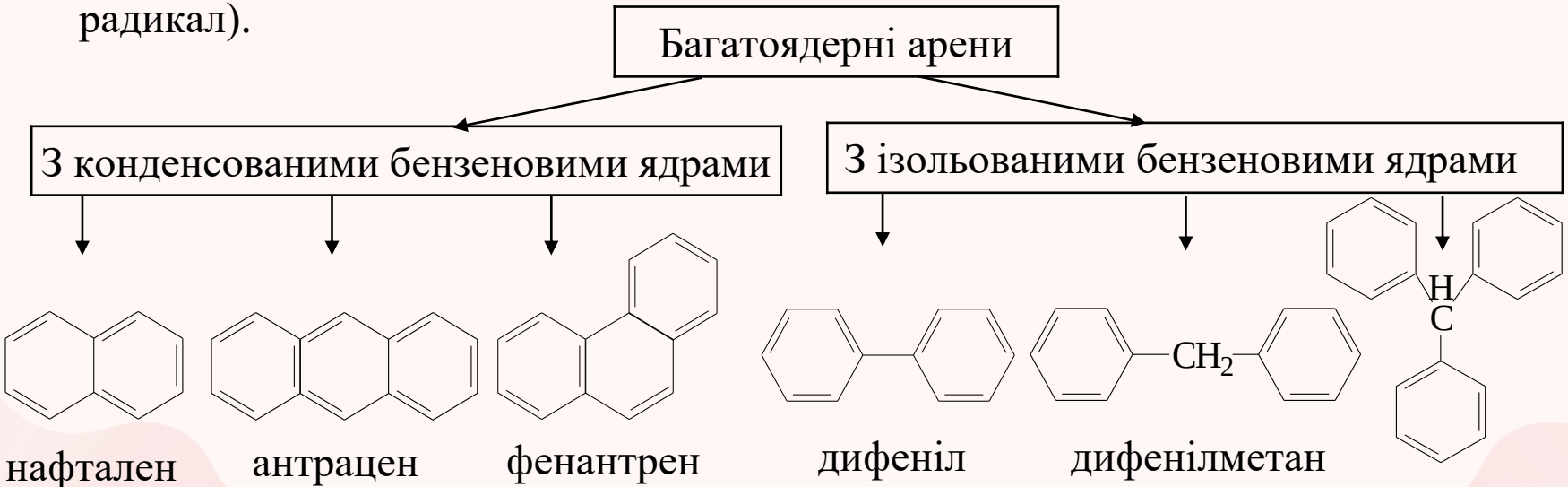
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 170-198.

6. Курта С. А. (2006). Органічна хімія ч.1, 2. Івано-Франківськ. ч.1. 250 с., ч.2. 150 с.

Класифікація

Багатоядерні арени (поліциклічні арени) в залежності від їх сполучення діляться на дві групи:

- ***з конденсованими бензеновими ядрами*** (мають два або більше атомів Карбону, що одночасно належать сусіднім циклам);
- ***з ізольованими бензеновими ядрами*** (приєднані один до одного безпосередньо – дифеніл, або є похідними метану, в якому атоми Гідрогену заміщені на фенільний радикал).

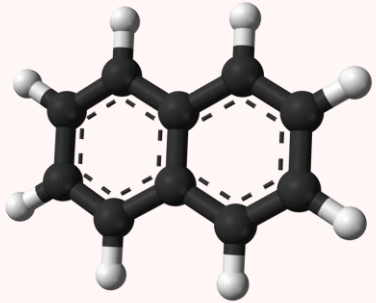


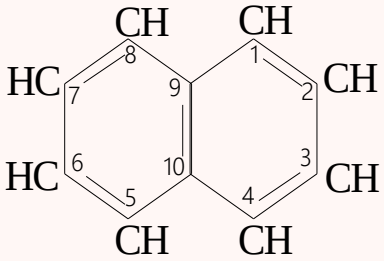
Будова молекули нафталену

Нафтален (нафталін) є основною складовою частиною кам'яновугільної смоли, із якої його добувають. Це – кристалічна речовина, яка відрізняється великою леткістю. Склад нафталену був встановлений О. Воскресенським (1838 р.), а будова – Е. Ерленмеєром (1866 р.).

Нафтален можна зобразити як два конденсованих бензенових ядра.

Положення 1, 4, 5, 8 позначаються α, а 2, 3, 6, 7 – β





$C_{10}H_8$

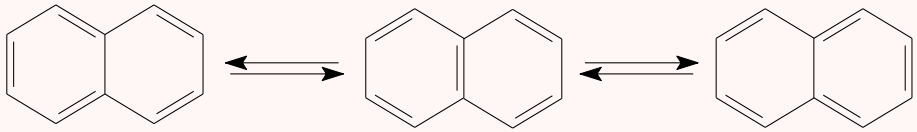


Олександр Абрамович Воскресенський (25.11.1809 – 21.01.1880 рр.) хімік-органік

В молекулі нафталену атоми Карбону перебувають у стані sp^2-гібридизації. За рахунок перекривання негібридизованих p-електронних орбіталей утворюється π-електронна система.

Будова молекули нафталену

Будова нафталену виражається резонансними структурами:

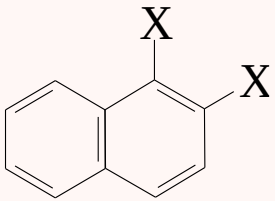


Із резонансних структур видно, що не всі зв’язки є рівними. Наприклад, у двох з трьох резонансних структур зв’язок С2-С3 є одинарним, а в одній – подвійним. А зв’язок С1-С2 у двох структурах подвійний, а в одній – одинарний, тому він є більш ненасиченим за С2-С3. Це підтверджується довжинами зв’язків: відомо, що довжина зв’язку С1-С2 дорівнює 135,6 нм, а зв’язку С2-С3 – 142,5 нм, а чим коротший зв’язок, тим більша його ненасиченість.

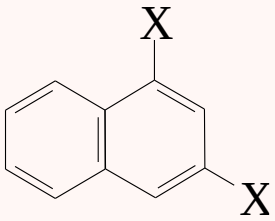
Усе це свідчить про те, що нафтален є менш ароматичним, ніж бензен, деякі зв’язки є більш ненасиченими. Через це нафтален легше вступає у реакції приєднання.

Види ізомерії заміщених нафталену

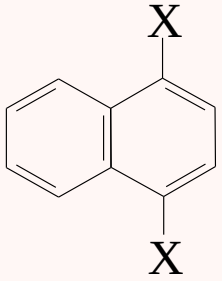
Для нафталену можливе існування двох однозаміщених, які носять назву α та β-похідних. Двозаміщених нафталенів може бути 10 ізомерів. Усі вони мають назви, однак в останній час використовуються лише деякі з них:



орто

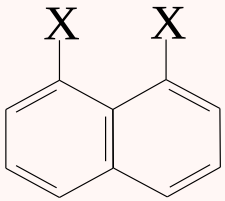


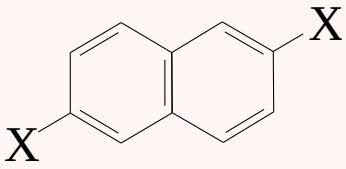
мета



пара

пері



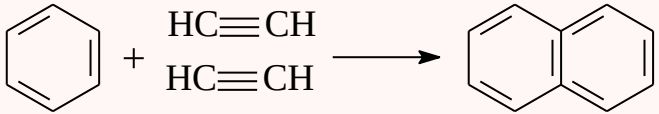


амфі

Способи утворення нафталену

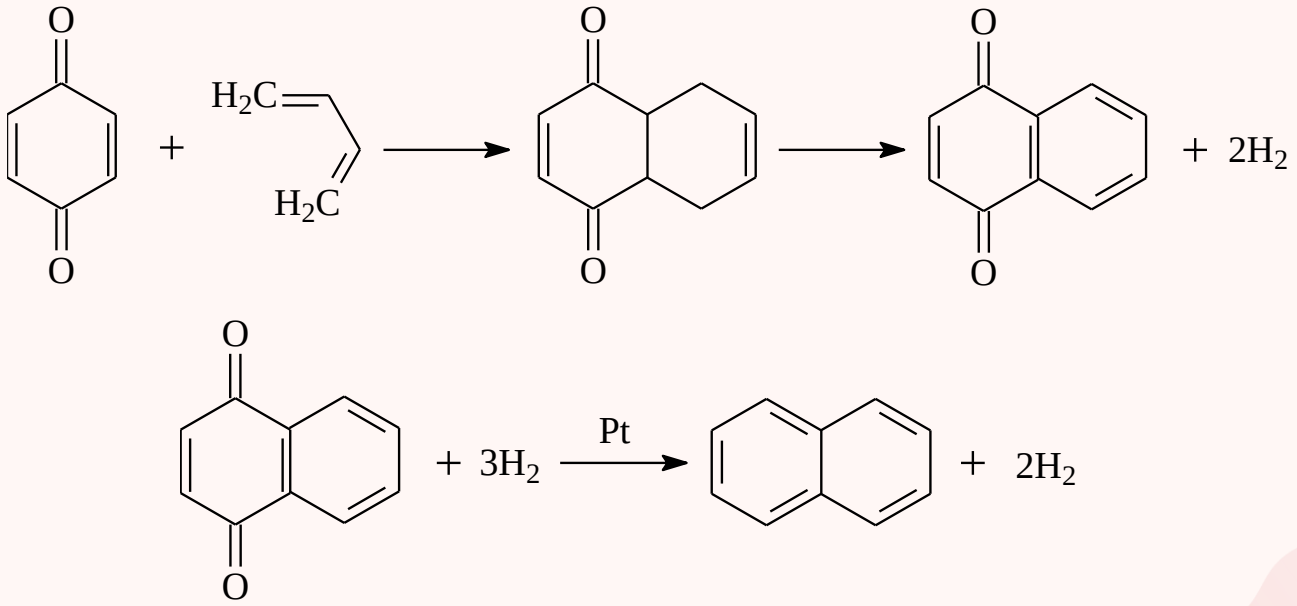
1. Отримання із кам'яновугільної смоли та нафти. Нафтален отримують з кам'яновугільної смоли, його вміст у фракції 210–230 °С досягає 40 %. Продукти риформінгу нафти містять багато метилнафталену. З нього нафтален можна отримати при гідродеметилюванні: приєднанні водню, коли один атом приєднується до метильної групи, утворюючи метан, а інший – до нафталенового ядра з утворенням нафталену. Реакцію проводять при температурі 750 °С в присутності каталізаторів – кобальту або молібдену.

2. Отримання із бензену і ацетилену. В лабораторних умовах нафтален може бути отриманий декількома шляхами, зокрема, один з них – пропускання парів бензену і ацетилену через розжарені залізні трубки:



Способи утворення нафталену

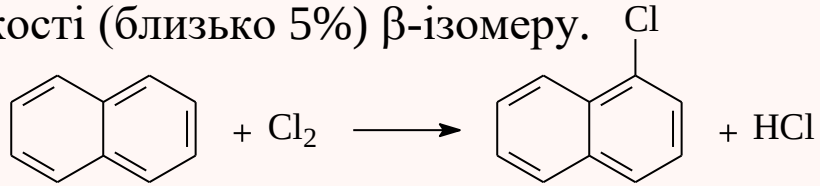
3. Дієновий синтез. Шляхом взаємодії 1,4-бензохінону з бутадієном утворюють тетрагідронафтохінон. Його дегідрують, при цьому утворюється 1,4-нафтохінон, який потім відновлюють воднем у присутності платини:



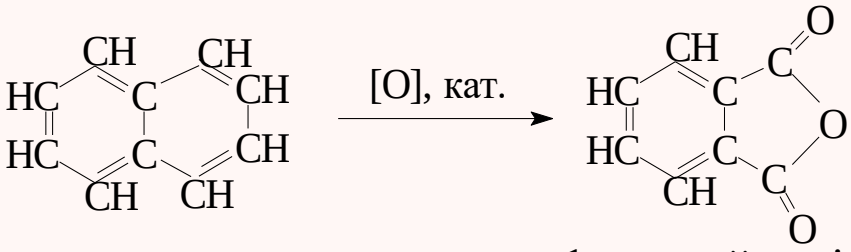
Фізичні і хімічні властивості нафталену

Нафтален – кристалічна речовина з характерним запахом, сублімується при 81°С. Не розчинний у воді, добре розчинний у неполярних розчинниках. Нафтален, як і бензен, здатний вступати в реакції заміщення та приєднання і має меншу стійкість до реакцій окиснення. В реакції заміщення нафтален вступає легше, ніж бензен. При цьому заміщувач майже завжди стає в α-положення.

1. Реакція галогенування. При галогенуванні нафталену в присутності каталізатору $FeCl_3$ в умовах підвищеної температури (90-110 °С) утворюються α-галогеннафтален з домішкою невеликої кількості (близько 5%) β-ізомеру.



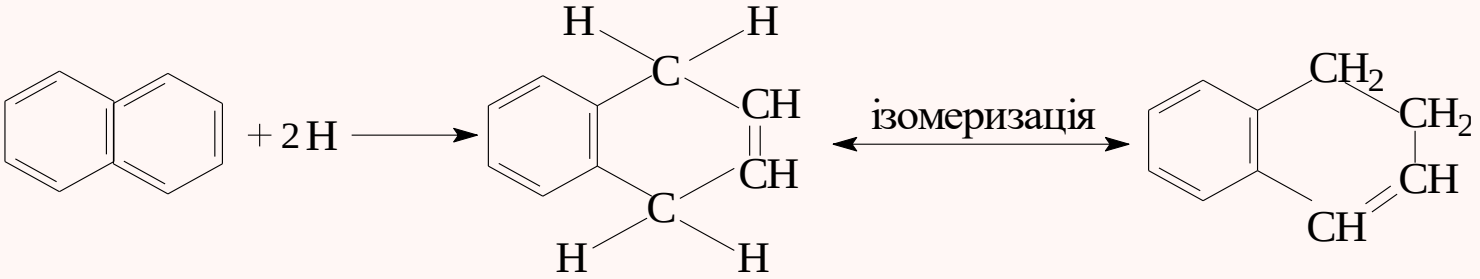
2. Реакція окиснення. Окиснення нафталену супроводжується руйнуванням одного із бензенових ядер:



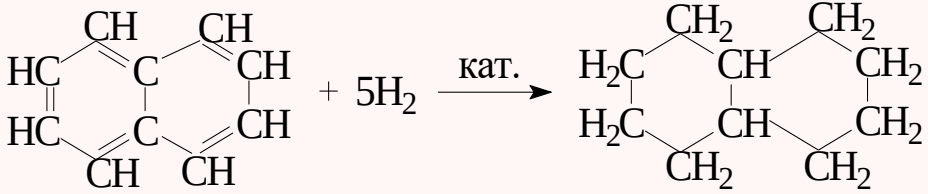
фталевий ангідрид

Хімічні властивості нафталену

3. Реакція гідрування. Нафтален має значно більшу “ненасиченість”, ніж бензен. На відміну від бензену він гідрується воднем в момент виділення. При гідруванні натрієм в аміловому спирті утворюється 1,4-дигідронафтален, який легко ізомеризується в 1,2-дигідронафтален:



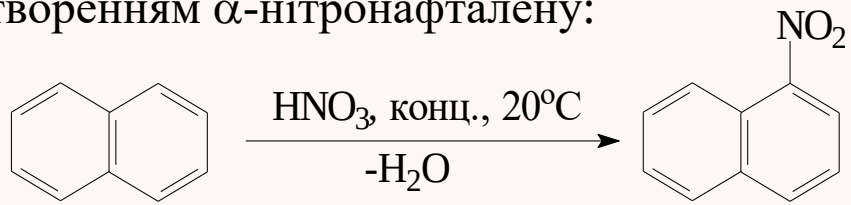
При дії надлишку водню нафтален перетворюється на насичений вуглеводень декалін:



декалін

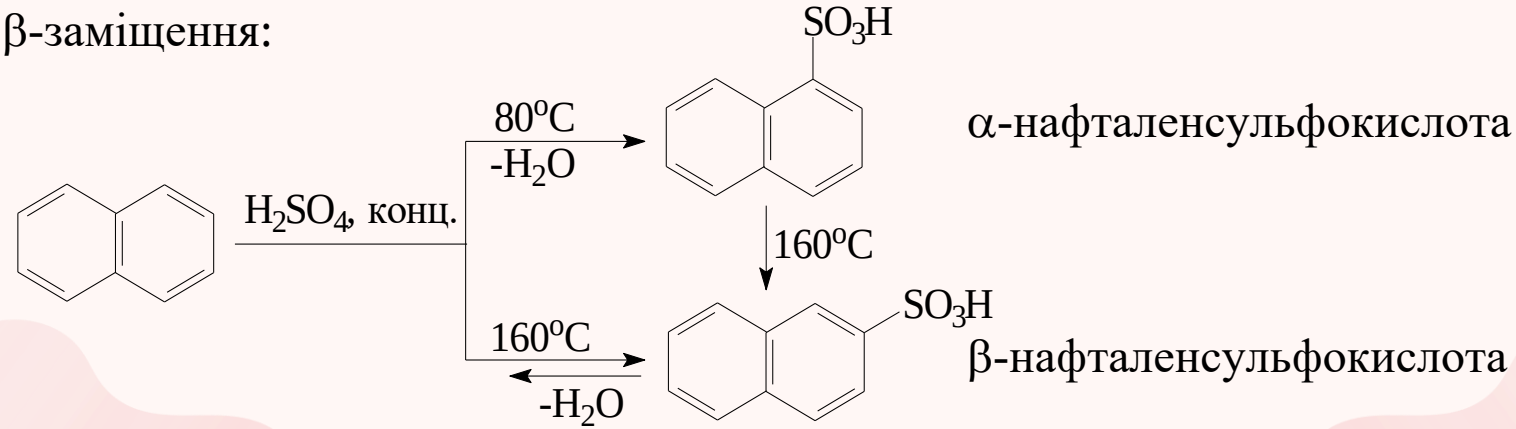
Хімічні властивості нафталену

4. Реакція нітрування. Реакція відбувається легко, за кімнатної температури з виділенням тепла та утворенням α-нітронафталену:



α-нітронафтален

5. Реакція сульфування. Реакція відбувається під дією концентрованої сульфатної кислоти, причому, в залежності від температури реакції, утворюються продукти α- або β-заміщення:



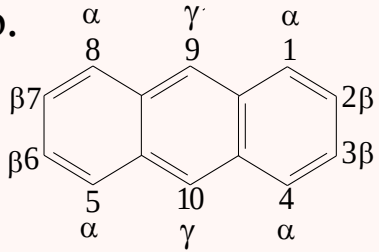
α-нафталенсульфокислота

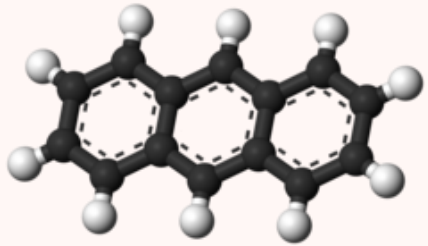
β-нафталенсульфокислота

Будова молекули антрацену

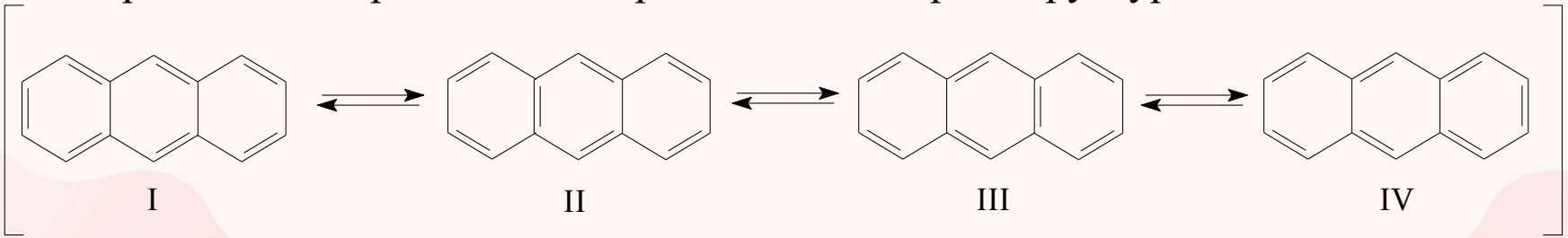
Нарощуванням ще одного кільця із нафталену може бути отримано два ізомерних ароматичні вуглеводні – антрацен та фенантрен. Вони мають однаковий склад і відрізняються будовою.

В антрацені положення 1, 4, 5, 8 називають α; 2, 3, 6, 7 – β і 9, 10 - γ або μ -мезо (середнє положення). Найбільш активні в його молекулі є γ-положення, що пов'язано з впливом двох бензенових ядер.





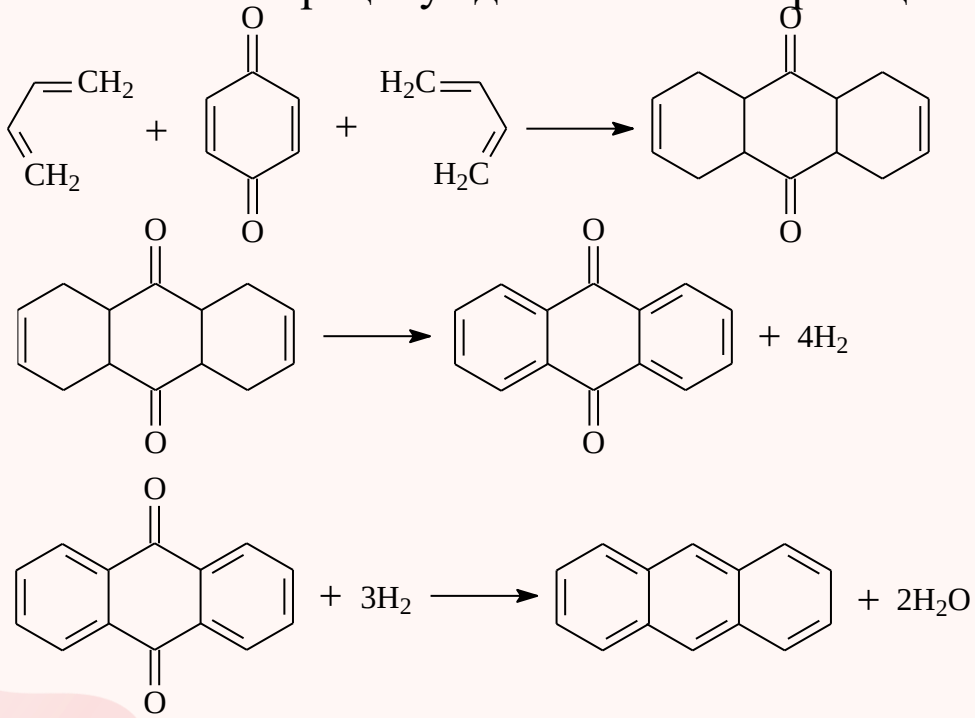
Антрацен можна розглядати як резонансний гібрид структур I-IV.



Способи утворення антрацену

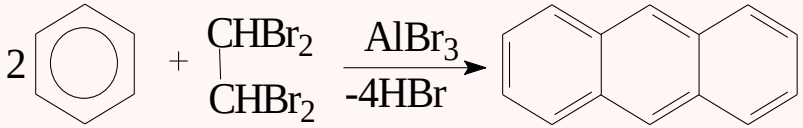
1. Промисловий спосіб. В техніці антрацен виділяють із важких фракцій кам'яновугільної смоли (зеленої або антраценової олії), що киплять між 270 і 400°С. Вміст антрацену у цій фракції складає 0,25-1%.

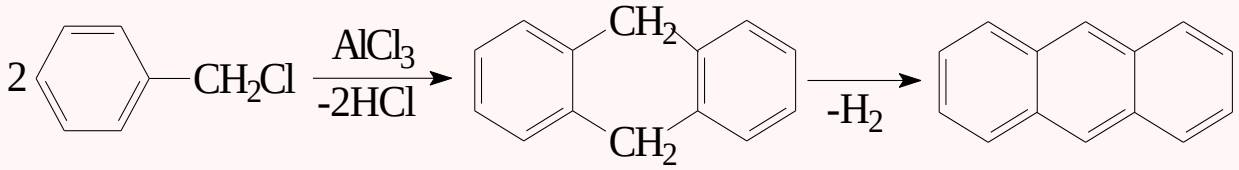
2. Дієновий синтез антрацену здійснюється за реакцією Дільса-Альдера:



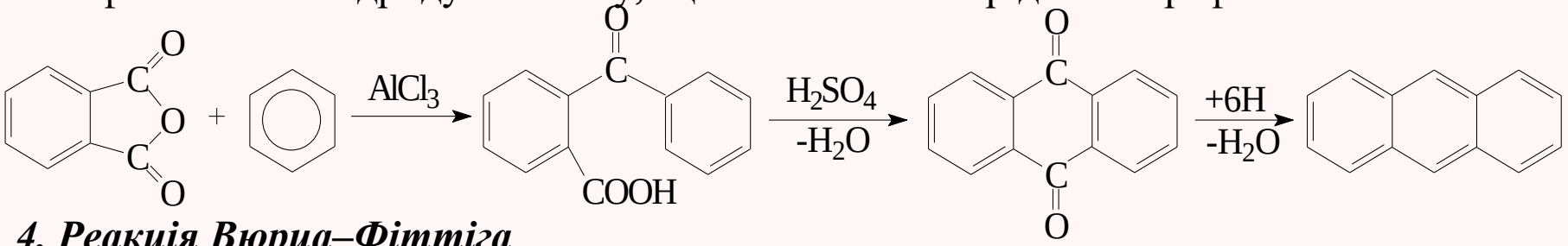
Способи утворення антрацену

3. Реакція Фріделя-Крафтса. Синтетично він може бути утворений реакцією Фріделя-Крафтса:

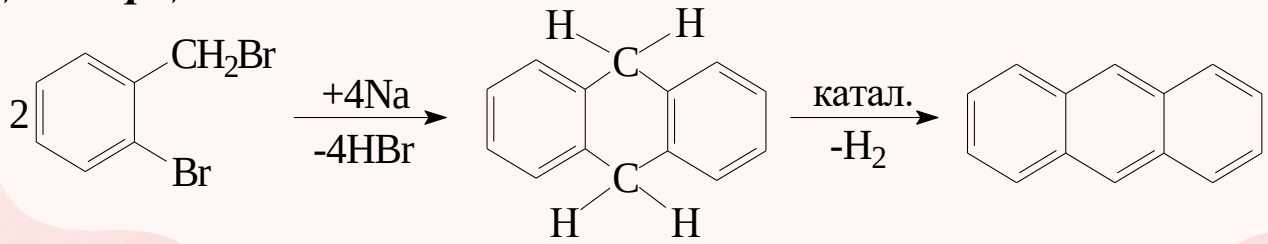




Із фталевого ангідриду і бензену, ацилюванням за Фріделем-Крафтсом:



4. Реакція Вюрца–Фіттіга



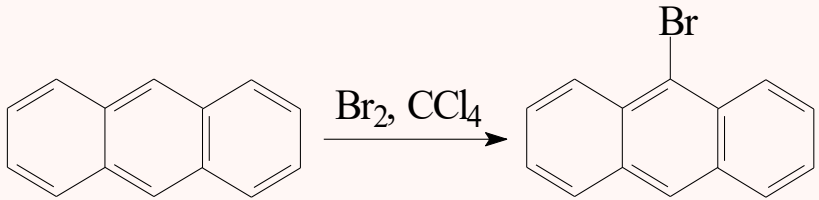
Фізичні і хімічні властивості антрацену

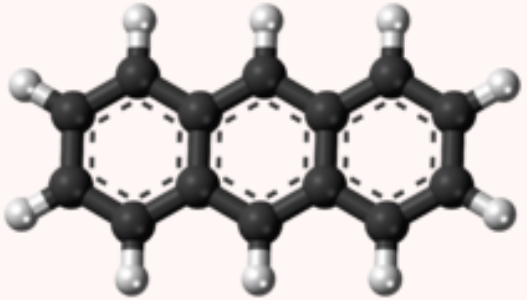
Антрацен являє собою безбарвні кристали з фіолетовою флуоресценцією, з температурою плавлення 213°С. Міститься в кам'яновугільному дьогті (0,3–0,5%).

В хімічному відношенні для антрацену характерна ще більша ненасиченість, ніж для нафталену. Для нього більше, ніж для нафталену, властиві реакції приєднання.

Реакції заміщення протікають своєрідно: спочатку проходить приєднання реагентів у положення – 9,10, які за нагрівання перетворюються в заміщені антрацени:

1. Реакція галогенування

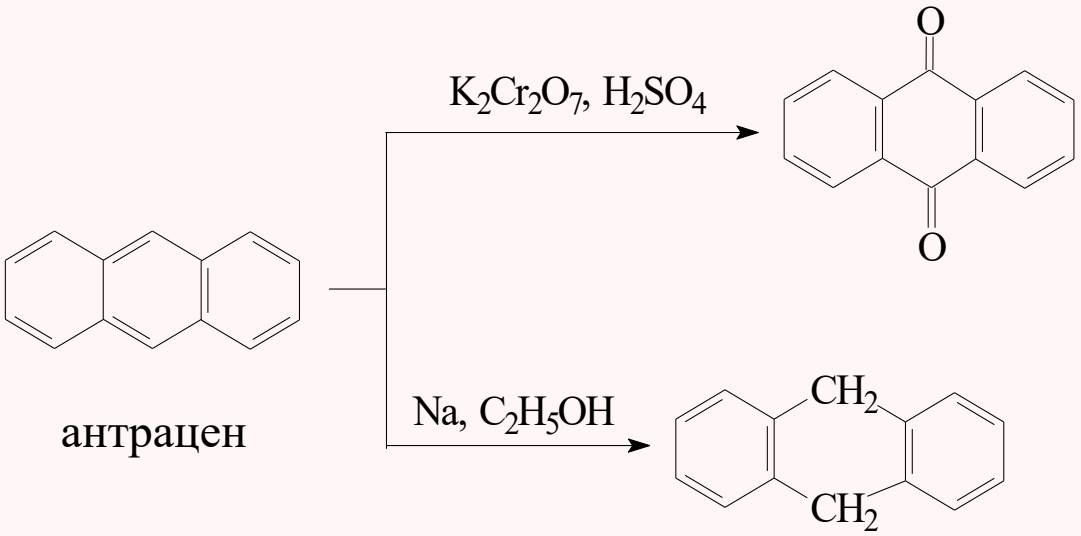




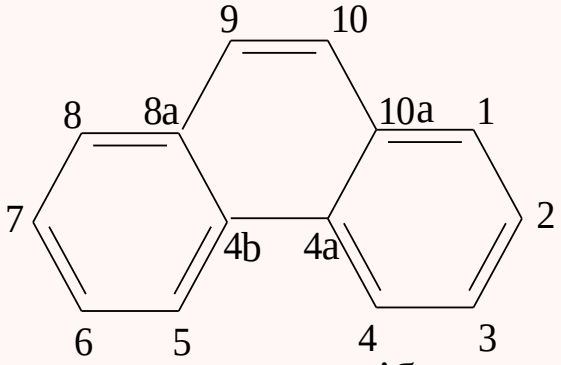
Хімічні властивості антрацену

3. Реакції гідрування і окиснення

Антрацен легко гідрується і окиснюється:

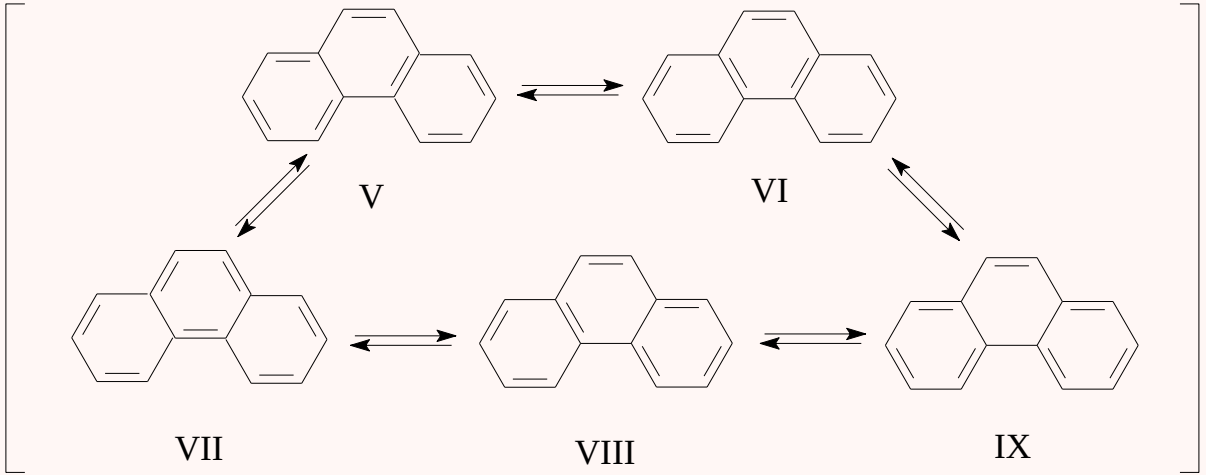


Будова молекули фенантрену



фенантрен

Фенантрен можна розглядати резонансним гібридом структур V-IX.

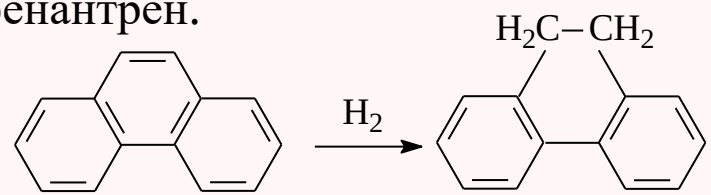


Утворення, фізичні і хімічні властивості фенантрену

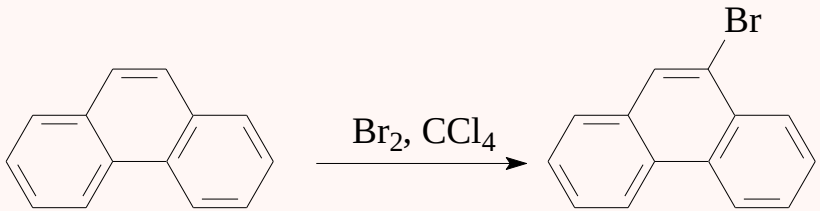
Фенантрен – білий кристалічний порошок, не розчинний у воді, але розчинний в ароматичних вуглеводнях, таких як хлороформ та ефір. Входить до складу кам'яновугільної смоли. Фенантрен зустрічається у природі та виробляється у промисловості. Подібно антрацену, він утворюється піролізом багатьох органічних сполук, таких як ацетилен, пропан, бензен, толуен та ін.

Фенантрен здатний до реакцій приєднання в положення 9,10.

1. Реакція гідрування. При гідруванні фенантрену каталітично збудженим воднем утворюється 9.10-дигідрофенантрен.

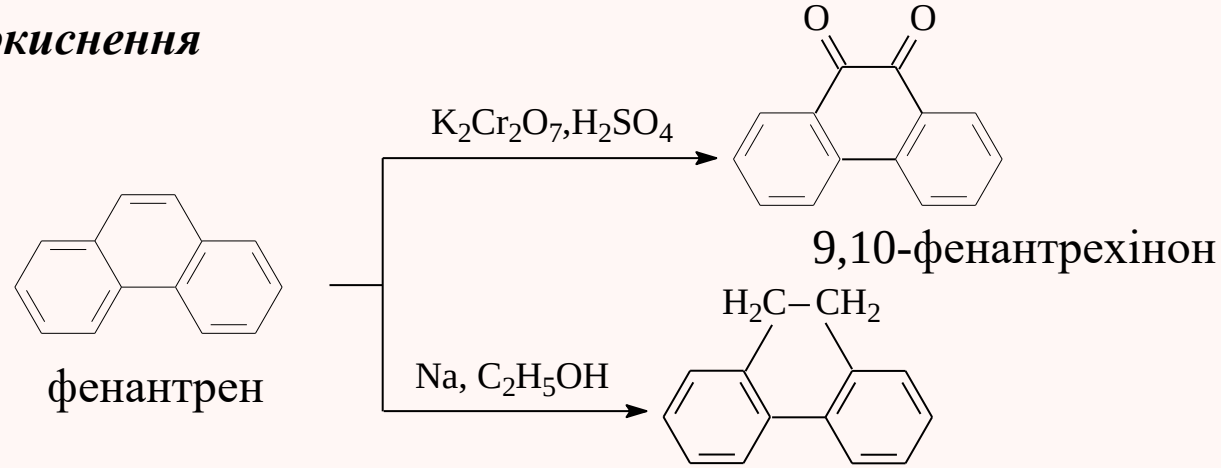


2. Реакція галогенування

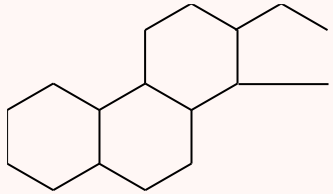


Хімічні властивості фенантрену

3. Реакція окиснення

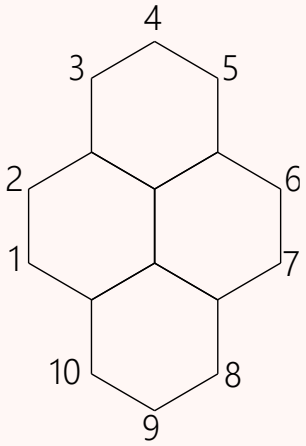


Гідроване фенантренове кільце входить до складу багатьох природних продуктів – стеринів, гормонів, алкалоїдів, смоляних кислот. Карбоновий скелет стеринів являє собою конденсовану систему фенантренового та п'ятичленного циклів:

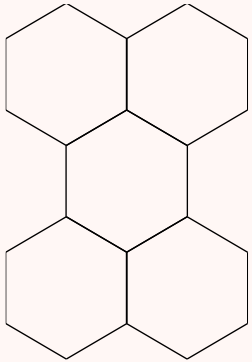


Вуглеводні з конденсованими ядрами

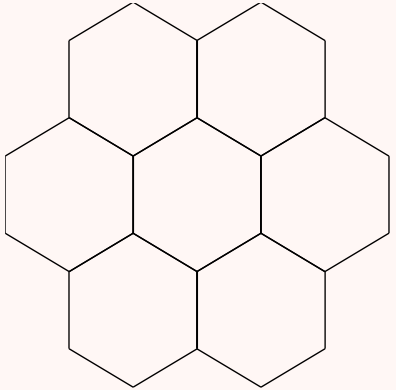
Найголовнішими представниками цієї групи вуглеводнів є пірен, перилен та коронен. Багатоядерні вуглеводні привертають до себе все більше уваги, бо вони можуть стати новою сировиною для анілінофарбової та інших галузей промисловості. З іншого боку, деякі з них проявляють канцерогенні властивості і посилено вивчаються в зв’язку з проблемами виникнення та профілактики раку.



пірен



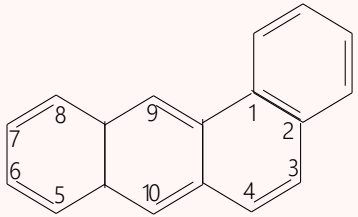
перилен



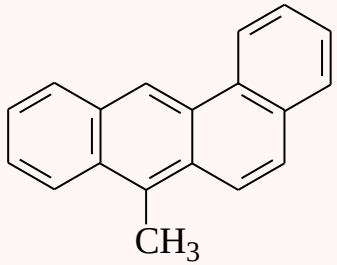
коронен

Вуглеводні з конденсованими ядрами

Головним представником цієї групи речовин є бензантрацен. Активний не сам бензантрацен, а його похідні, особливо заміщені в мезо-положенні. Найбільш простою із активних сполук є 10-метилбензантрацен:



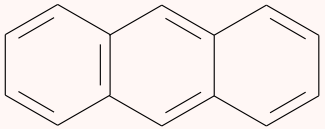
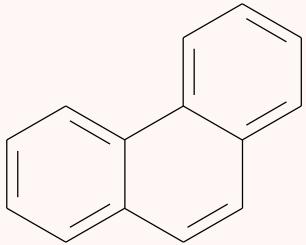
бензатрацен



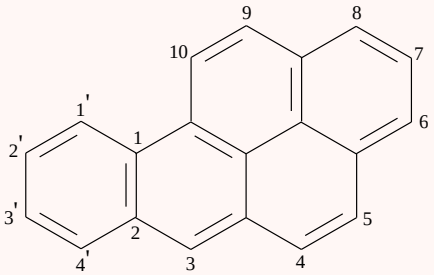
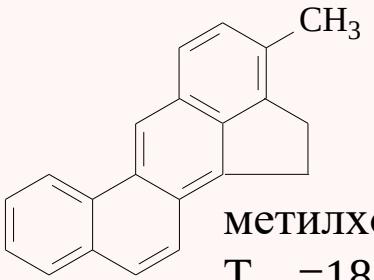
10-метилбензантрацен

Часто застосовуються такі канцерогенні речовини, як дибензантрацен і бензпірен. Канцерогенні вуглеводні відрізняються сильно вираженим ароматичним характером, особливою схильністю до реакцій заміщення. Вони, наприклад, сполучаються з солями діазонію, тоді як для інших вуглеводнів сполучення йде тільки при наявності груп, які полегшують заміщення.

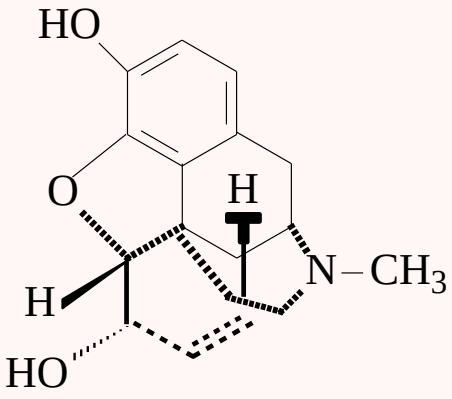
Окремі представники

 антрацен $T_{пл.}$=216,6°C ГДК =0,1мг/м^3	Безбарвні кристалічні пластинки, малорозчинні у більшості органічних розчинників; розчинність у воді складає 0,175 мг/л. При вдиханні пилу людиною антрацен викликає подразнення слизових оболонок, а при довготривалому контакті – пігментацію ділянок шкіри. Слаботоксична речовина, технічний антрацен значно більш токсичний, ніж чистий, що пов'язано із наявністю у його складі домішок. Використовується у виробництві антрахінону.
 фенантрен $T_{пл.}$=100°C ГДК=0,8 мг/м^3	Блискучі кристалічні таблетки. Розчинний у більшості органічних розчинників (етер, бензен, хлороформ, ацетон), малорозчинний у воді. Міститься у кам'яновугільній смолі. Похідні фенантрену, які мають гідратовані цикли, широко представлені у тваринному і рослинному світі, (наприклад – стероїди). Використовується у виробництві пластмас, вибухових речовин, ліків, пестицидів та барвників, у виробництві жовчних кислот, стероїдів та холестерину. Фенантрен є сировиною для виробництва фенантренхінону, яка широко використовується у синтезі барвників, агрохімікатів та консервантів.

Основні представники

 Бензпірен (1,2-бензпірен) $T_{пл.}$=179°C $ГДК_{р.з.}$=0,00015мг/м^3	Блідо-жовті кристалічні голки або пластинки. Мало розчинні у воді, але розчинні в органічних неполярних розчинниках. Вперше при переробці кам'яновугільної смоли (м. Ямагіва, Японія, 1915 р.) були зафіксовані захворювання на рак шкіри. Пізніше було встановлено, що синтетичні багатоядерні арени такі як антрацен та інші багатоядерні конденсовані арени є сильними канцерогенами, які викликають утворення ракових пухлин.
 метилхолантрен $T_{пл.}$=188°C, ГДК*	Світло-жовті кристали, вперше отримав німецький хімік Генріх Віланд. Він встановив структуру (1934 р.) і одночасно показав його високу канцерогенність. Метилхолантрен, який добувають із холестерину або з холевої кислоти, є однією із найбільш сильних канцерогенних речовин.

Окремі представники



Морфін
$T_{пл.}$= 254°C
ГДК**

У вигляді гідрохлориду застосовується в медицині як болезаспокійливий засіб. При регулярному вживанні розвивається наркоманія. Структуру морфіну вперше встановив Р. Робінсон у 1925 р. Він показав, що в основі може знаходитись фенантренове ядро. При дії на морфін оцтового ангідриду утворюється диацетильне похідне, яке має назву героїн і є одним із найнебезпечніших наркотиків.



Роберт Робінсон (13.09.1886 – 08.02.1975 рр.) англійський хімік-органік

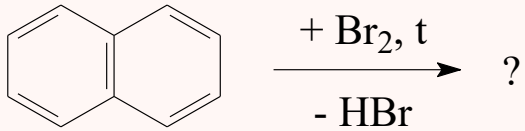
Тестові завдання

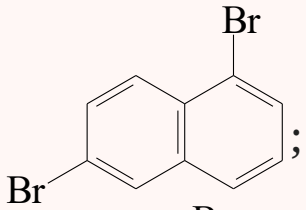
1. Нафтален – летка з характерним запахом кристалічна речовина з температурою плавлення близько 80°С. Укажіть тип кристалічної ґратки нафталену:

A молекулярна; **B** атомна;

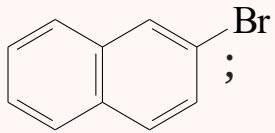
C металічна; **D** йонна.

2. Яка сполука утворюється в результаті реакції бромування нафталену:

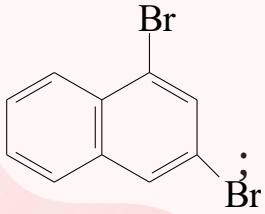


A 

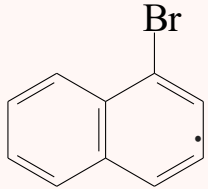
;

B 

;

C 

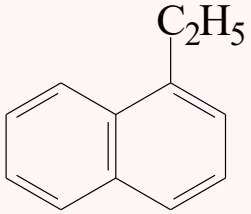
;

D 

.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

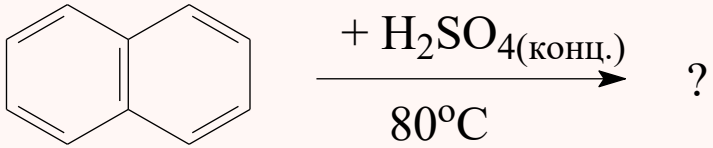
3. Виберіть назву наведеної сполуки:



A 1-Метилнафтален; **B** 1-Етилнафтален;

C 4-Етилнафтален; **D** 8-Етилнафтален.

4. При сульфуванні нафталену утворюється:

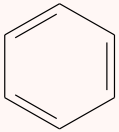


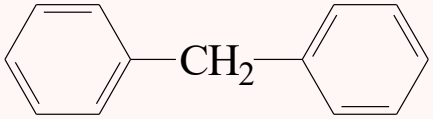
A 1,6-нафталендисульфокислота; **B** 1-нафталенсульфокислота;

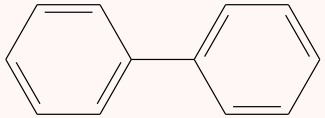
C 1,4-нафталендисульфокислота; **D** 1,7-нафталендисульфокислота.

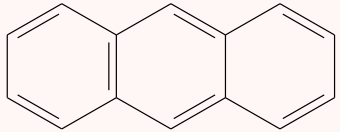
Тестові завдання

5. Вкажіть сполуку, яка належить до конденсованих аренів:

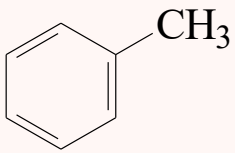
A  ;

B  ;

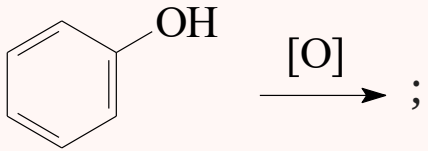
C  ;

D  .

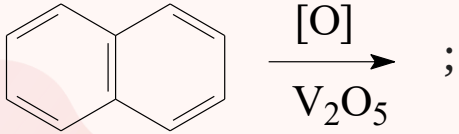
6. В результаті якої з наведених реакцій утворюється фталевий ангідрид:

A 

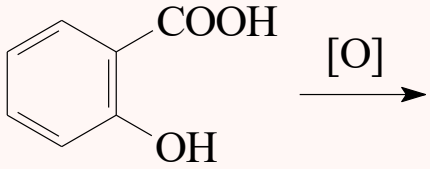
;

B 

;

C 

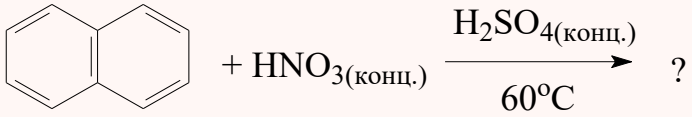
;

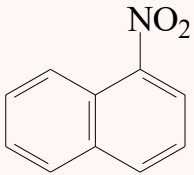
D 

.

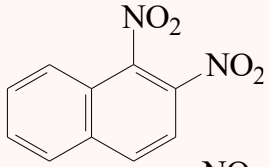
Тестові завдання

7. Вкажіть основний продукт реакції нітрування нафталену:

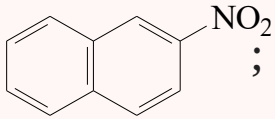


A 

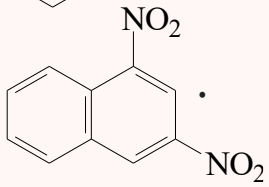
;

B 

;

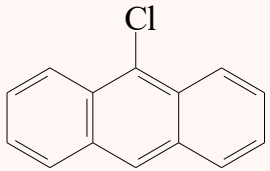
C 

;

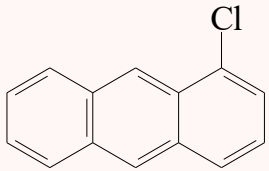
D 

.

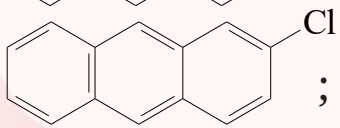
8. Які продукти утворюються в результаті галогенування антрацену:

A 

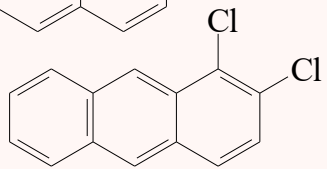
;

B 

;

C 

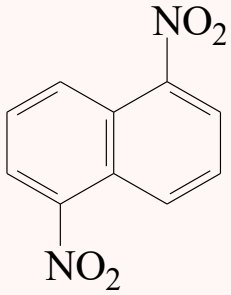
;

D 

.

Тестові завдання

9. Для наведеної сполуки виберіть відповідну назву:



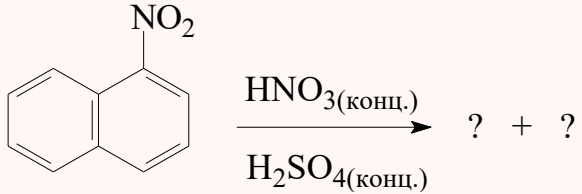
A 4,9-Динітронафтален;

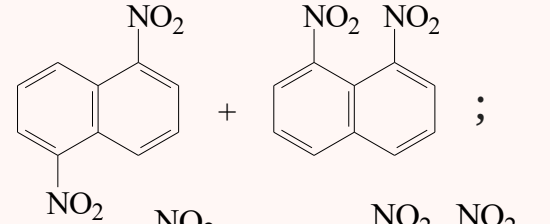
B 4,8-Динітронафтален ;

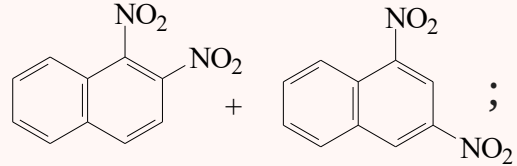
C 1,5-Динітронафтален;

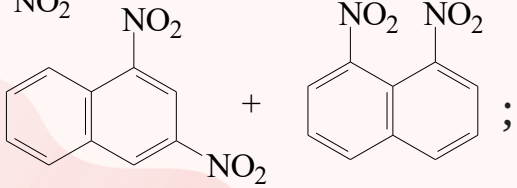
D 2,7-Динітронафтален.

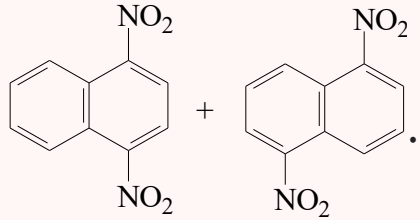
10. Які продукти утворюються в результаті нітрування 1-нітронафталену:



A  ;

B  ;

C  ;

D  .

Тема 5.
Ароматичні спирти



План

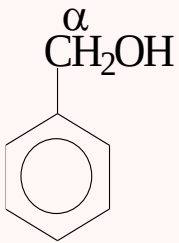
1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Номенклатура
4. Види ізомерії
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

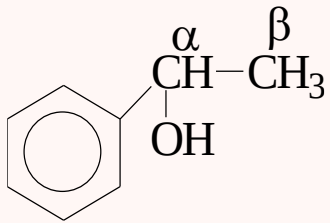
1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С.434-437.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 710-711.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 195-196.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 246.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 273-275.

Номенклатура

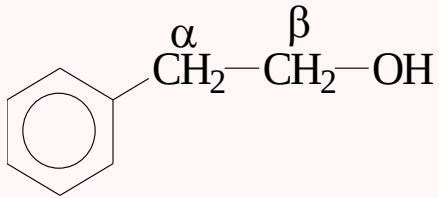
Ароматичні спирти – гідроксильні похідні вуглеводнів, в яких гідроксильна група пов'язана з атомом Карбону бокового ланцюга. Головним представником таких спиртів є бензиловий спирт:



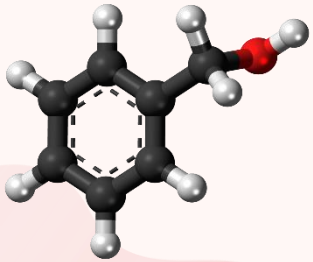
фенілметанол
(бензиловий спирт)

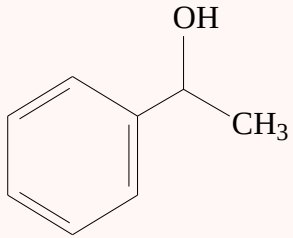


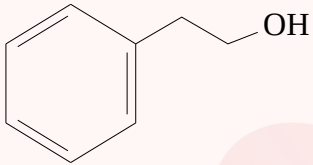
1- фенілетанол
(α-фенілетиловий спирт)



2- фенілетанол
(β-фенілетиловий спирт)

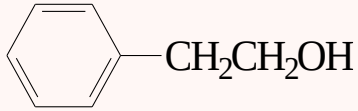




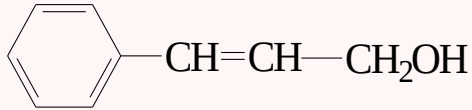


Номенклатура. Види ізомерії

У більшості випадків ароматичним спиртам надають тривіальні назви:



фенілетиловий спирт



коричний спирт

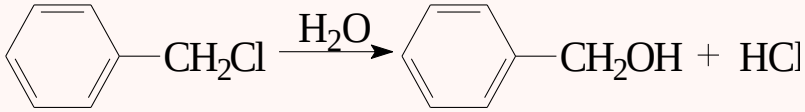
За номенклатурою IUPAC назви ароматичних спиртів отримують додаючи назву заміщуючого радикалу до міжнародної назви спирту жирного ряду. Наприклад, бензиловий і фенілетиловий спирти у відповідністю з номенклатурою IUPAC будуть мати відповідно назви – фенілметанол та 2-фенілетанол.

Для ароматичних спиртів характерна ізомерія радикала бокового ланцюга і розміщення гідроксильної групи у карбоновому ланцюзі. У відповідності від місця розташування групи – ОН розрізняють α-, β- та т. ін. спирти. Наприклад, 2-феніл-етанол можна назвати β-фенілетиловим спиртом.

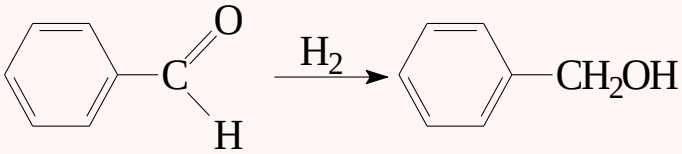
Способи утворення

Способи отримання ароматичних спиртів розрізняються в залежності від положення гідроксилу по відношенню до бензенового ядра. α-спирти отримують наступними способами.

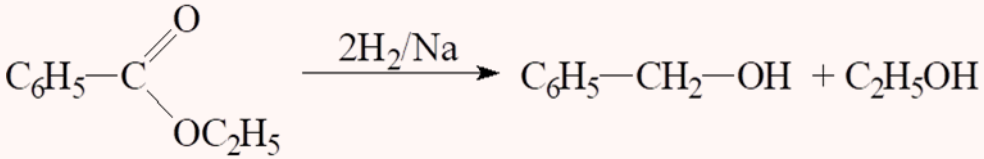
1. Гідроліз ароматичного галогенопохідного. Процес проводять при нагріванні галогенопохідного із розчином соди:



2. Відновлення бензойного альдегіду

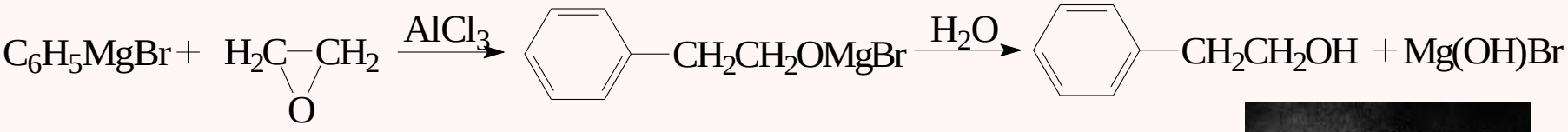


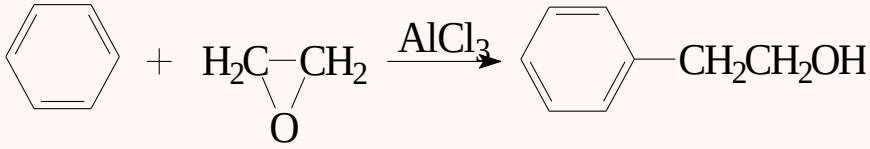
3. Відновлення ефірів кислот металічним натрієм



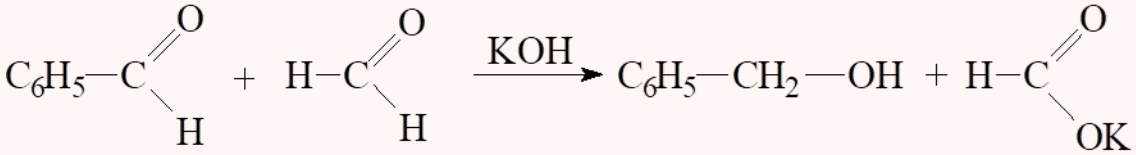
Способи утворення

4. Дія оксиду етилену на металоорганічну сполуку або бензен





5. Реакція Канніццаро





Станіслао Канніццаро
(13.07.1826 – 10.05.1910 рр.)
італійський хімік

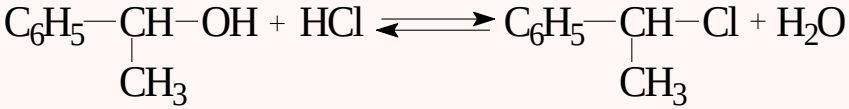
Фізичні і хімічні властивості

Ароматичним спиртам притаманні ті ж самі властивості, що й ациклічним. За агрегатним станом це рідкі та тверді речовини, погано або зовсім нерозчинні уводі, добре розчиняються в органічних розчинниках. Киплять при більш високих температурах, ніж відповідні їм арени. Смуги поглинання в УФ- та ІЧ-спектрах аналогічні таким спиртам аліфатичного ряду.

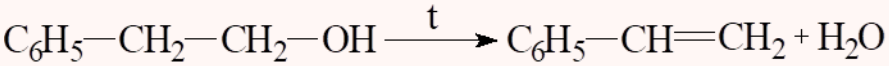
За хімічними властивостями ароматичні спирти дуже схожі на насичені спирти жирного ряду. На відміну від фенолів вони не реагують з лугами, але утворюють алкоголяти при дії лужних металів. Подібно спиртам жирного ряду вони утворюють з кислотами прості та складні ефіри, галогенопохідні по боковому ланцюгу, а при окисненні – альдегіди, кетони, ароматичні кислоти. Крім того, такі спирти можуть виявляти властивості ароматичних сполук, а саме вступати у реакції взаємодії бензенового ядра – галогенування, нітрування, сульфування, гідрування і т.ін. Однак, для ароматичних спиртів характерні також деякі особливості.

Хімічні властивості

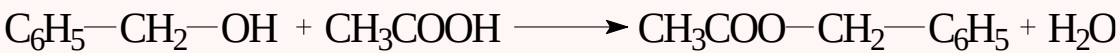
1. Заміна гідроксильної групи на галоген. Ароматичні спирти з α-положенням гідроксилу по відношенню до ядра легко заміщують гідроксил на галоген при дії галогеноводневих кислот:



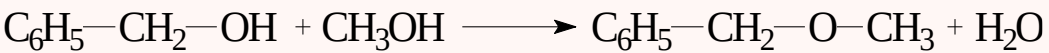
2. Дегідратація β-спиртів. Ароматичні спирти з гідроксилом у β-положенні легко дегідруються з утворенням арилолефінів:



3. Утворення естерів

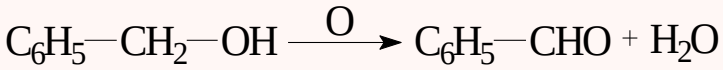


4. Утворення етерів

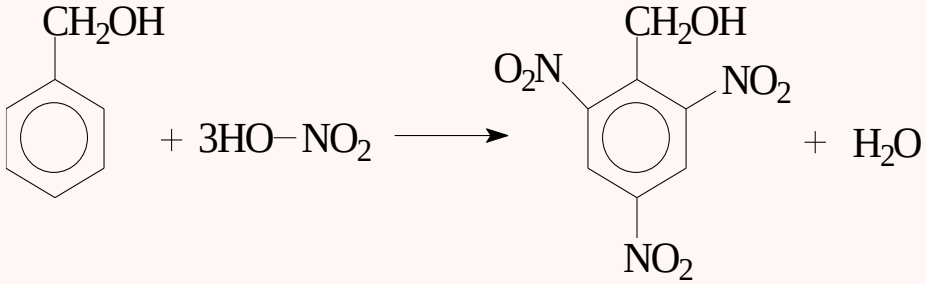


Хімічні властивості

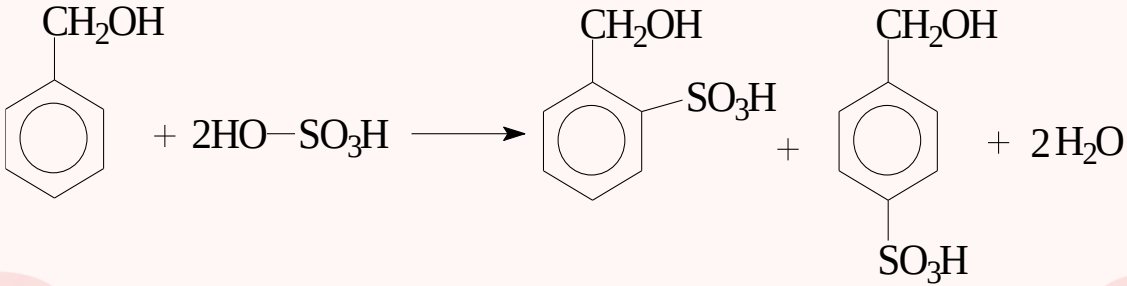
5. Реакція окиснення



6. Реакція нітрування



7. Реакція сульфування



Окремі представники

Бензиловий спирт $C_6H_5CH_2OH$ – рідина з температурою кипіння 479 К. Погано розчиняється у воді. У природі часто зустрічається в ефірних оліях та бальзамах, із яких його добувають. Застосовують як запашну речовину, фіксатор запаху, розчинник у парфумерній промисловості тощо.

β-фенілетиловий спирт $C_6H_5CH_2CH_2OH$ – рідина з температурою кипіння 492 К. Міститься у трояндовій, гвоздичній та деяких інших ефірних оліях, звідки його і отримують. Застосовується у парфумерній промисловості як стабілізатор запахів під назвою “штучна розова олія”.

γ-фенілпропіловий спирт $C_6H_5CH_2CH_2\ CH_2OH$ має запах гіацинтів. Зустрічається у вигляді ефірів коричної кислоти в смолах і бальзамах. Застосовується у парфумерії.

Коричний спирт $C_6H_5–CH=CH–CH_2OH$ – тверда речовина з температурою плавлення 306 К, розчинна в етанолі, погано розчинна у воді. Міститься переважно у вигляді складних ефірів в ефірних оліях, запашних смолах, бальзамах, звідки його і одержують. Застосовується у парфумерній промисловості.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Загальна формула бензилого спирту:

A $C_6H_5CH_2OH$; **B** CH_3CH_2OH;

C C_6H_5OH; **D** $C_6H_5CH_2CH_2OH$.

2. Для отримання бензилового спирту реакцією Канніцало використовують:

A бензальдегід; **B** мурашину кислоту;

C оцтовий альдегід; **D** бензен.

3. Ароматичний спирт отримують дією оксиду етилену на речовину:

A бензен; **B** етилбензен;

C толуен; **D** фенол.

Тестові завдання

4. Відновленням етилового естеру бензойної кислоти добувають:

A метанол; **B** бензиловий спирт;

C метаналь; **D** фенол.

5. Загальна формула фенілетилового спирту:

A $C_6H_5CH_2OH$; **B** C_6H_5OH;

C $C_6H_5(CH_2)_2OH$; **D** $C_6H_5(CH_2)_3OH$.

6. За міжнародною номенклатурою IUPAC бензиловий спирт має назву:

A фенілметанол; **B** 2-фенілетанол;

C фенілетанол; **D** 3-фенілетанол.

Тестові завдання

7. Дегідратацією β-фенілетилового спирту добувають:

A стирол; **B** етилбензен;

C бензен; **D** толуен.

8. Окисненням бензилового спирту отримують:

A оцтовий альдегід; **B** метаналь;

C бензальдегід; **D** пропаналь.

9. Сульфуванням фенілметанолу отримують:

A сульфобензен; **B** о- і п-сульфобензиловий спирт;

C м-сульфобензиловий спирт; **D** бензен.

10. Коричний спирт має загальну формулу:

A $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$; **B** C_6H_5-CHO;

C $C_6H_5-CH_2OH$; **D** C_6H_5-OH.

Тема 6. Феноли



План

1. Класифікація
2. Номенклатура. Види ізомерії
3. Способи утворення
4. Фізичні властивості
5. Хімічні властивості
6. Застосування. Фізіологічна дія
7. Забруднення фенолами довкілля
8. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 418-433.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 684-709.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 202-219.

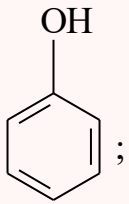
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 256-267.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 252-273.

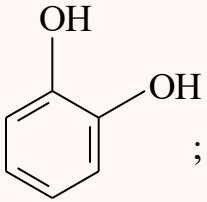
Класифікація

Велика група синтетичних і природних сполук, в яких одна або декілька гідроксильних груп безпосередньо з'єднані з ароматичним ядром, називаються ***фенолами.***

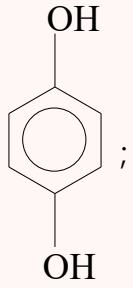
1. Феноли класифікують за атомністю (кількістю груп -ОН). Існують одно-, дво- та триатомні феноли:



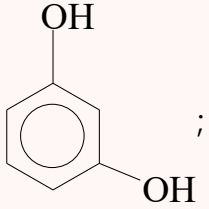
фенол



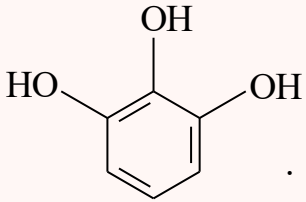
пірокатехін
1,2-діоксибензен



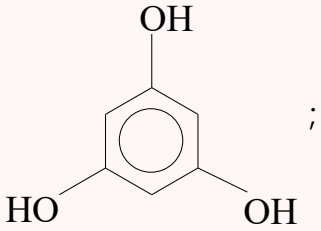
гідрохінон
1,4-діоксибензен



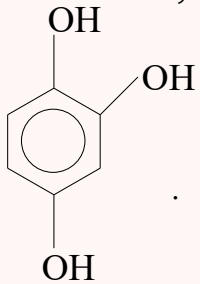
резорцин
1,3-діоксибензен



пірогалол
рядове розташування



флороглюцин
симетричне розташування

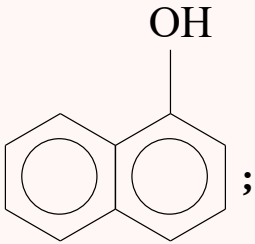


оксигідрохінон
несиметричне розташування

Класифікація. Види ізомерії

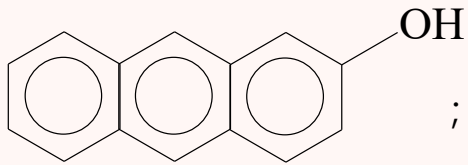
2. Феноли класифікують за кількістю ароматичних ядер.

Існують одно-, дво- і триядерні феноли:



;

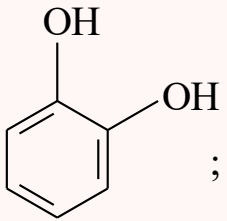
двоядерний фенол
α-нафтол



;

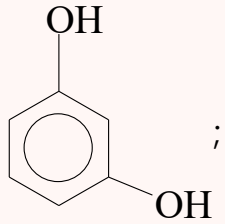
триядерний фенол
β-антрол

Для фенолів характерна ***ізомерія положення***. Для двоатомних фенолів існують орто-ізомери **(о-)** – якщо дві групи – ОН розташовані біля сусідніх Карбонів; мета-ізомери **(м-)** – якщо дві групи – ОН розташовані через один атом Карбону та пара-ізомери **(п-)** – якщо дві групи – ОН розташовані через два атоми Карбону:



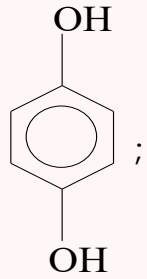
;

о-діоксибензен



;

м-діоксибензен

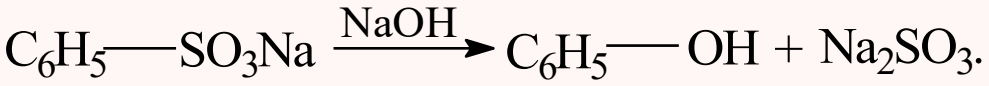


;

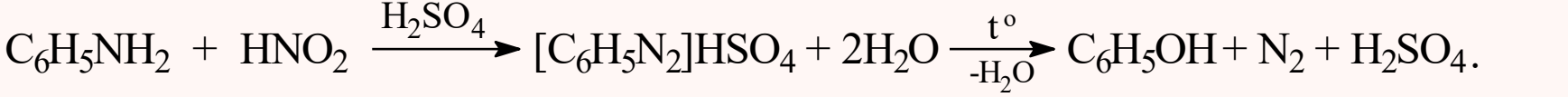
п-діоксибензен

Способи утворення

1. Сплавлення солей сульфокислот з лугами



2. Дія нітритної кислоти на первинні ароматичні аміни. Ця реакція аналогічна синтезу спиртів із амінів жирного ряду, але тут проміжними продуктами є діазосполуки, під час кип’ятіння яких з водою і утворюються феноли:

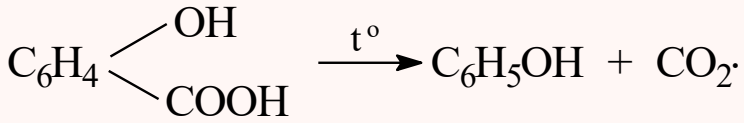


Способи утворення

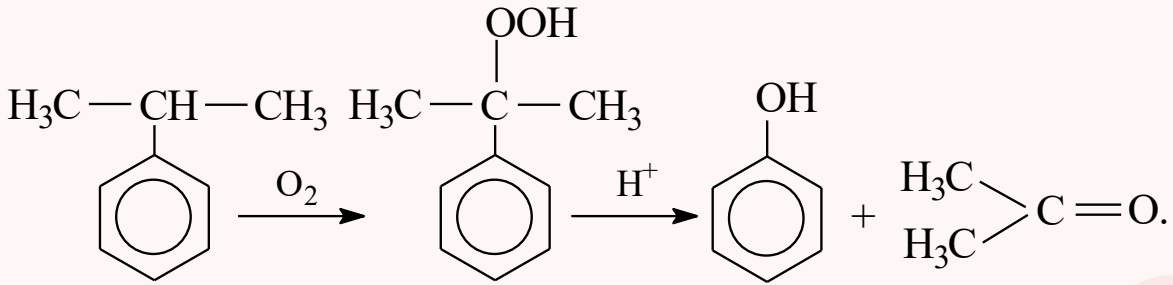
3. Синтез із ароматичних галоїдних сполук. Феноли можна отримати дією лугів на ароматичні галогенопохідні, а також дією водяної пари в присутності каталізаторів (наприклад, силікагель з домішками солей металів):

$$C_6H_5Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl.$$

4. Нагрівання ароматичних оксикислот



5. Кумольний спосіб

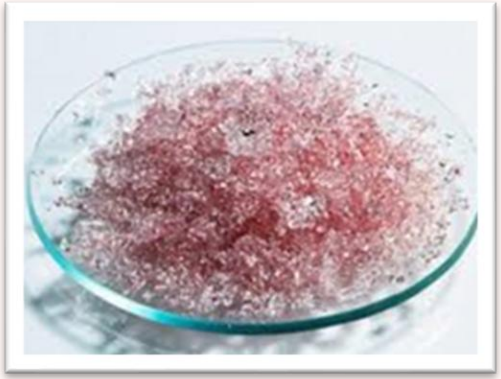


кумол або ізопропілбензен — фенол — ацетон

Фізичні властивості



Феноли безбарвні, мають інтенсивний запах і проявляють сильну антисептичну дію.
У воді розчиняються лише нижчі феноли.



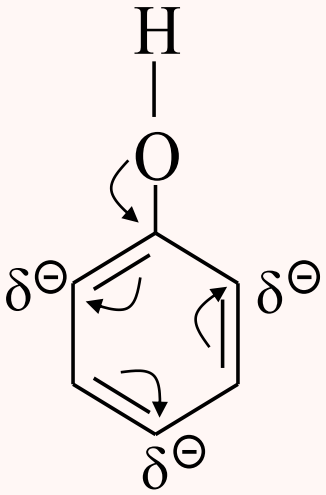
Сам фенол помітно розчиняється у воді (9 г на 100 г води), певно, через утворення водневих зв'язків з водою; більшість інших фенолів практично не розчиняється у воді. Усі феноли добре розчиняються у спирті, ефірі і бензені. Феноли, подібно ароматичним амінам, легко окиснюються і більшість із них, якщо тільки спеціально не очищати, забарвлена за рахунок домішок продуктів окиснення.

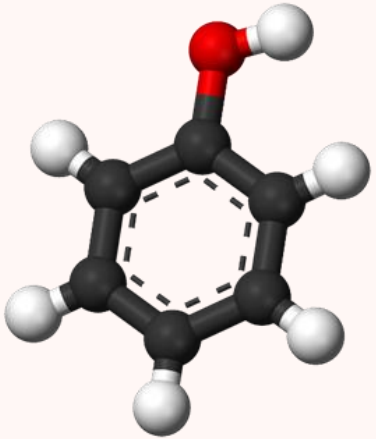
Хімічні властивості

Сполуки, які мають гідроксильні групи, здатні до дисоціації на іони:

$$R - OH \leftrightarrow R - O^- + H^+$$

Супряження неподіленої пари електронів гідроксильної групи з π-електронами бензенового ядра приводить до підвищення електронної густини ядра переважно в орто- і пара-положеннях:



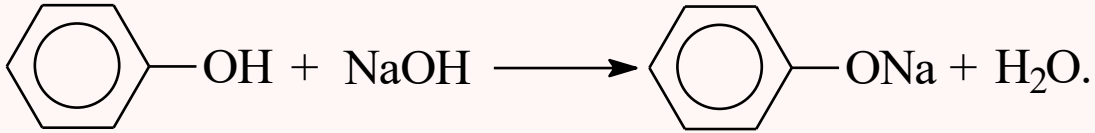


Хімічні властивості

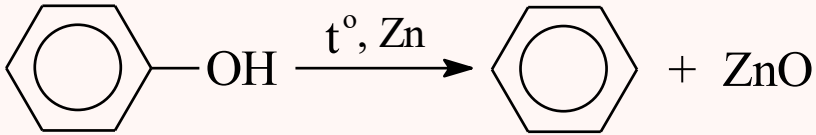
Хімічні властивості фенолів визначаються вельми реакційноздатною гідроксильною групою і активованим бензеновим кільцем.

I. Реакції фенольного гідроксилу

1. Взаємодія з лугами. На відміну від спиртів, які утворюють алкоголяти тільки у разі взаємодії з лужними металами, феноли унаслідок особливого стану їх гідроксилу, взаємодіють з розчинами лугів і утворюють феноляти подібно тому, як кислоти з лугами утворюють солі:

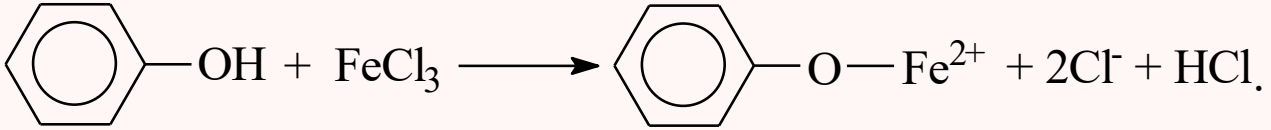


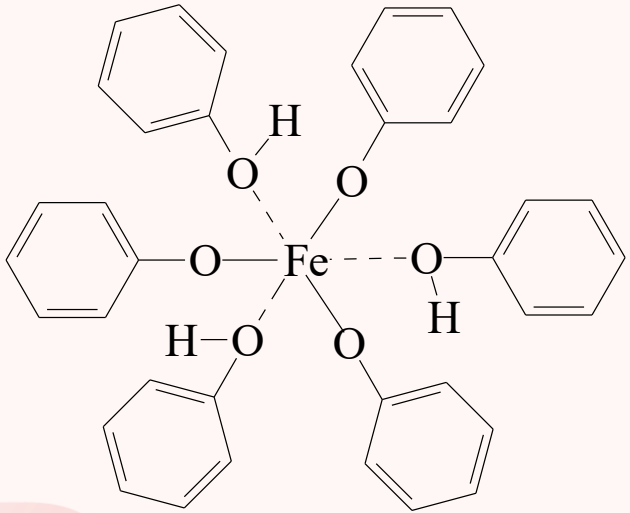
2. Нагрівання фенолів з цинковим пилом:



Хімічні властивості

3. Якісна реакція на феноли. Кольорова реакція фенолів відбувається зі свіжоприготовленою сіллю (негідролізованою) у зв'язку з утворенням забарвленого іона (фенол дає червоно-фіолетове забарвлення):

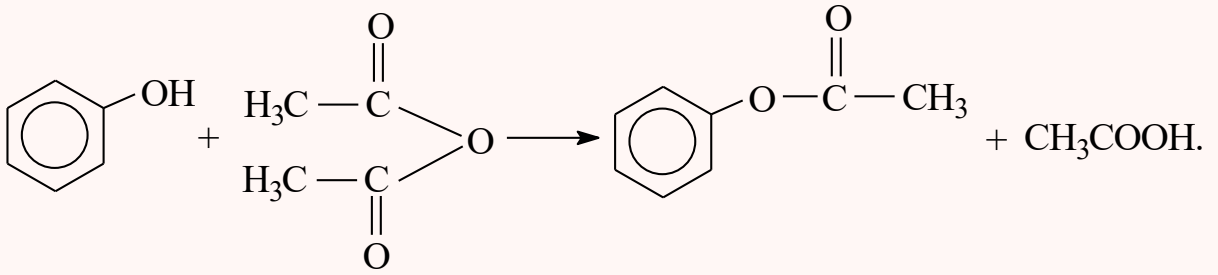




ферум (III) фенолят
червоно-фіолетового кольору

Хімічні властивості

4. Утворення складних ефірів (естерів). Їх отримують дією на феноли чи феноляти хлорангідридів або ангідридів карбонових кислот:



фенол — оцтовий ангідрид — оцтовофеніловий естер або фенілацетат — оцтова кислота

$$C_6H_5ONa + CH_3COCl \longrightarrow CH_3CO - OC_6H_5 + NaCl.$$

натрій фенолят — ацетилхлорид — фенілацетат

5. Утворення простих ефірів (етерів). У разі дії алкілуючих агентів на феноляти утворюються жирно-ароматичні етери фенолів:

$$C_6H_5ONa + CH_3Cl \longrightarrow C_6H_5O - CH_3 + NaCl.$$

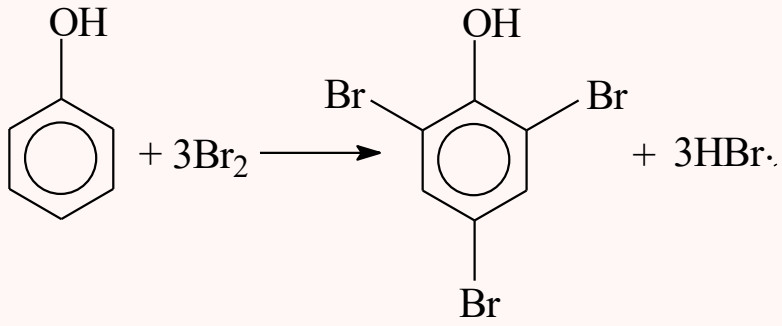
метилфеніловий етер

Хімічні властивості

II. Реакції бензенового ядра

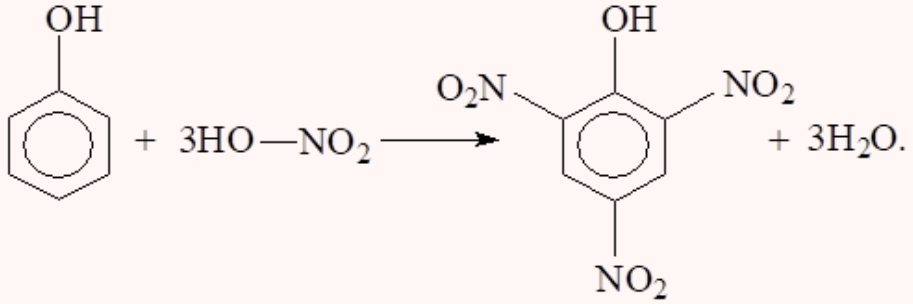
Завдяки ефекту супряження, гідроксильна група надає атомам Гідрогену бензенового ядра здатність надзвичайно легко заміщуватися на галоген, нітро- або сульфогрупу; Гідроксил є одним із замісників, який найбільш орієнтує електрофільні реагенти в орто- і пара-положення (група –ОН – ***заміщувач I роду, тобто орто-, пара- орієнтант***).

1. Дія галогенів. При дії бромної води в молекулі фенолу заміщуються на галоген послідовно три атоми Гідрогену. Кінцевим продуктом бромування є ***трибромфенол (білий осад)***:

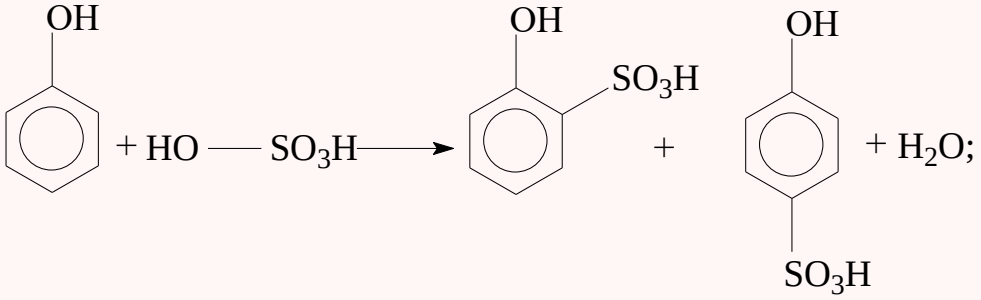


Хімічні властивості

2. Нітрування. У разі дії на фенол дуже розбавленої нітратної кислоти утворюється суміш орто- і пара-нітрофенолів. Менш розбавлена кислота у надлишку дає тринітрофенол (пікринову кислоту):



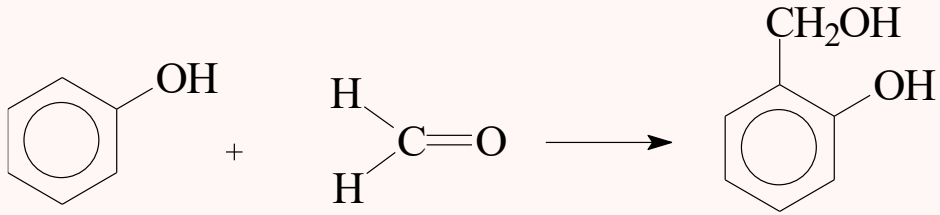
3. Реакція сульфування. У результаті сульфування фенолу концентрованою сульфатною кислотою утворюється суміш орто- і пара-фенолсульфокислот:

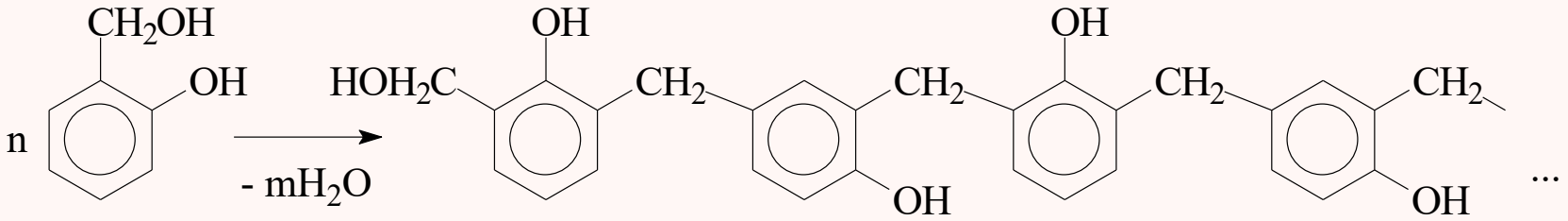


о-сульфофенол п-сульфофенол

Хімічні властивості

4. Утворення фенол-формальдегідних смол. При взаємодії фенолів із формальдегідом утворюються фенол-формальдегідні смоли), здійснюється реакція поліконденсації):





Застосування

Феноли застосовують у виробництві синтетичних смол, поліамідів та інших полімерів, лікарських препаратів, барвників, поверхнево-активних речовин, антиоксидантів.













Фізіологічна дія

Фенол дуже токсичний. Він спричиняє порушення нервової системи, опіки шкіри, негативно впливає на шлунково-кишковий тракт, органи дихання. За постійної дії малих кількостей фенолу виникають головний біль і прискорене серцебиття, порушується сон, уражаються печінка і нирки. Існують жорсткі обмеження щодо вмісту фенолу у воді, яку використовують у побуті: в 1 л води не має бути більше 0,001 мг цієї сполуки.

Лікарські препарати, що містять фенол

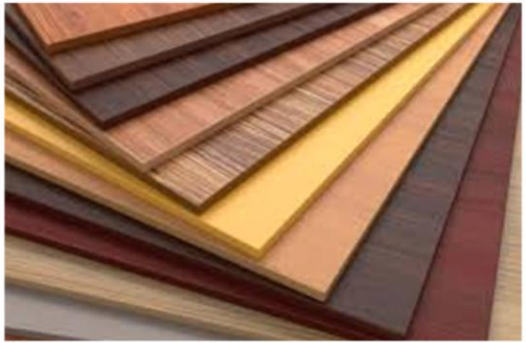






Забруднення фенолами довкілля

Джерелами надходження фенолу в навколишнє середовище є коксохімічні заводи, підприємства з виробництва фенол-формальдегідних смол, сухої перегонки деревини. Потрапляючи разом із газовими викидами в атмосферу і зі стічними водами у водойми, фенол завдає серйозної шкоди рослинному і тваринному світу. Очищення промислових стоків від фенолу є одним із важливих технологічних завдань.







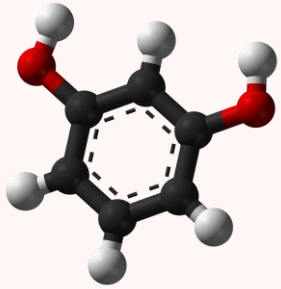


Окремі представники



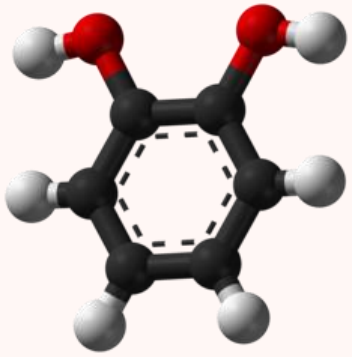
Гідрохінон (п-дигідроксибензен) $C_6H_4(OH)_2$ – двоатомний фенол, є безбарвною твердою речовиною без запаху. Розчинний в етанолі, ацетоні, воді, погано розчинний у бензені та третрахлорметані. Має три кристалічні модифікації: α, β і γ. α-модифікація є стабільною і утворюється при кристалізації гідрохінону з води, має виглядів голок. β-модифікація утворюється при кристалізації з метанолу чи ізопропанолу. γ-модифікація утворюється при сублімації і має вигляд призм. Застосовується як проявник у фотографії.

Резорцин (м-дигідроксибензен) $C_6H_4(OH)_2$ – двоатомний фенол, біла тверда речовина зі слабким запахом. Є слабкою двоосновною кислотою з pK_1=9. Здатен до кето-енольної таутомерії більше, ніж фенол. Резорцин також може подразнювати горло, очі та верхні дихальні шляхи, шкіру, може спричинити свербіж, почервоніння, дерматит. Викликає утворення метгемоглобіну в крові. Застосовується в медицині при екземі, себореї, вугревих висипах, грибкових захворюваннях шкіри (дерматомікозах), отиті, входить до складу антисептичних та дезінфікуючих препаратів. Чинить антисептичну, кератолітичну, фунгіцидну дії.

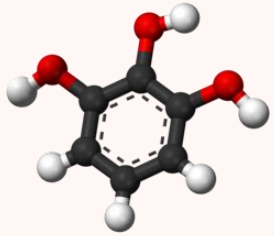


Окремі представники

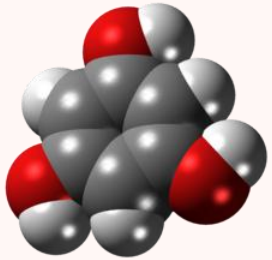
Пірокатехін (пірокатехол, 1,2-бензендіол, о-дигідроксибензен) $C_6H_4(OH)_2$ – двоатомний фенол, є безбарвною твердою речовиною з характерним фенольним запахом. При контакті з повітрям на світлі набуває коричневого кольору. Розчинний у воді, спирті, діетиловому етері, бензені, хлороформі, ацетоні та піридині. Він присутній в деяких рослинах, у деревному димі. міститься у складі вугілля та сигаретного диму, може пересуватися крізь ґрунт. є токсичною сполукою. Може абсорбуватися через шкіру, викликає дерматит. Спричиняє опіки шкіри та очей. Шкідливий при ковтанні. У великих дозах пошкоджує нирки та печінку. За класифікацією IUPAC, належить до канцерогенів групи 2B. Використовується у виробництві ліків (наприклад, адреналіну), барвників, в фотографії як проявник, а також є сировиною для синтезу гваяколу, який, своєю чергою, використовується для отримання ваніліну та інших речовин.



Окремі представники



Пірогалол (1,2,3-тригідроксибензен) $C_6H_3(OH)_3$ – триатомний фенол, безбарвні кристали, що темніють на повітрі. У промисловості застосовують для синтезу фарбників, в аналітичній хімії для визначення ряду елементів, в газовому аналізі для визначення кисню, у фотографії як проявник.

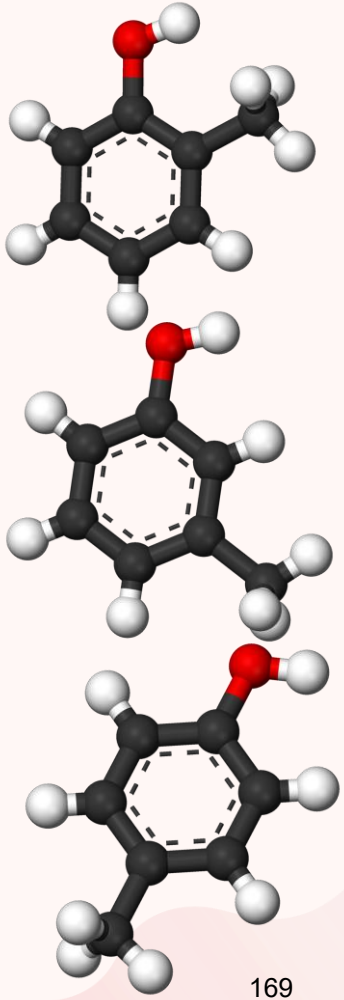


Флороглюцин (1,3,5-тригідроксибензен) $C_6H_3(OH)_3$ – триатомний фенол, це безбарвна тверда речовина, є вторинними метаболітами, які зустрічаються в природі в деяких видах рослин. Його продукують бурі водорості та бактерії. Використовується в синтезі фармацевтичних препаратів і вибухових речовин. У деяких країнах у ветеринарії флороглюцинол використовується для лікування каменів у жовчному міхурі, спазматичного болю та інших шлунково-кишкових розладів. Також застосовують у поліграфії, для промислового синтезу фармацевтичних препаратів, вибухові речовини. Флороглюцин входить до складу реактиву Толленса (тесту на пентози), реактивів для виявлення лігніну, якісного виявлення вільної соляної кислоти у шлунковому соку.

Окремі представники

Крезоли (метилфеноли, гідрокситолуени) $(CH_3)C_6H_4(OH)$ – органічні ароматичні сполуки, що містять метильну та гідроксильну групи. Це кристали або рідини, добре розчиняються в етанолі, діетиловому ефірі, бензені, хлороформі, ацетоні; розчинні у воді, розчинах лугів (з утворенням солей – крезолятів). Подібно до фенолу, крезоли – слабкі кислоти. Залежно від положення метильної групи відносно фенольної крезоли поділяються на о-крезол, м-крезол і п-крезол. Орто- та пара-крезоли є також метаболітами толуену.

Технічна суміш орто-, мета-і пара-крезол називається трикрезолом. ***Трикрезол*** – світло-жовта або безбарвна рідина, що має характерний запах.



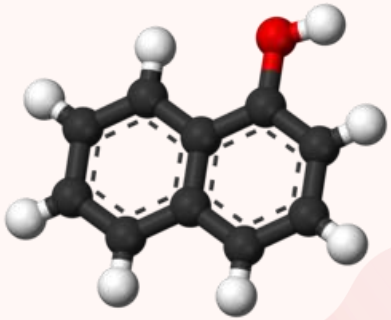
Окремі представники

Крезоли застосовують одержанні ароматичних сполук, антисептиків, барвників, синтетичних гум, паливно-мастильних матеріалів, феноло-формальдегідних та інших смол, інсектицидів, фунгіцидів та гербіцидів та медичних препаратів. Є сильнодіючим антисептиком широкої дії. Використовується головним чином у вигляді мильних розчинів для загальної дезінфекції. У малих концентраціях іноді застосовують як консервант розчинів для ін'єкцій. Входять до складу препаратів «Ферезол» (трикрезол) та «Веррукацид» (метакрезол), які застосовуються як місцево-некротизуючий та муміфікуючий засіб при видаленні папілом та деяких інших новоутворень шкіри. Розчини крезолу подразнюють шкіру, при попаданні в рот роз'їдають слизові поверхні, з якими стикаються, викликаючи біль, нудоту та блювання. Пароподібні крезоли проникають в організм через легені. Рідкі – можуть потрапляти через шлунковий тракт, слизові оболонки, шкіру, тканинах та органах їх можна виявити через 12-14 годин після всмоктування.

Окремі представники

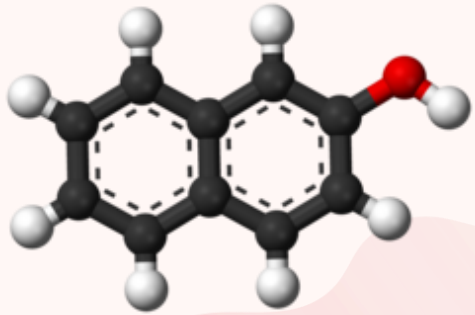
Нафтоли – оксипохідні нафталену (нафтену) $C_{10}H_{(8-n)}(OH)_n$, де n = 1, 2, 3 і більше. За властивостями нафтоли близькі до фенолів бензенового ряду. У великих кількостях нафтоли та їх похідні застосовують у виробництві барвників та органічних напівпродуктів.

α-нафтол (1-нафтол) $C_{10}H_8O$ – є похідною нафталену, в якій у α-положенні містить гідроксильну групу. Має вигляд безбарвних призм при кристалізації із толуену. З води кристалізується у вигляді жовтих голок. Запах – слабкий фенольний, смак – пекучий та неприємний. Погано розчиняється у воді, проте добре розчиняється в органічних розчинниках. Помірно токсичний, пил може викликати подразнення шкіри та пошкодження очей. Подразнює дихальну систему, шкодить крові і ниркам. α-Нафтол застосовують для отримання барвників. Етери та естери застосовують у медицині як антисептик та протиревматичний препарат та для лікування серця.



Окремі представники

β-нафтол (2-нафтол, 2-оксинафтален) $C_{10}H_8O$ – представник класу нафтолів, є одним з двох можливих ізомерів мононафтолу. Являє собою безбарвні кристали, які мають слабкий запах фенолу. Добре розчинний у спирті, ефірі, хлороформі, бензені. Погано розчинний у воді. У невеликих кількостях міститься в кам'яновугільній смолі. Переганяється із водяною парою і є світлочутливим. Застосовується як сильний антисептик, антиоксидант для скипидару та каучуків, проміжний продукт в органічному синтезі. В аналітичній хімії використовується для визначення нітратної кислоти, циклічних альдегідів. Також застосовується як флуоресцентний індикатор. Викликає слабке подразнення шкіри, очей та дихальних шляхів. При проникненні через шкіру може спричиняти захворювання нирок та змінювати склад крові. ГДК 2-нафтолу – 0,1 мг/м^3



Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Натрій фенолят утворюється при дії на фенол:

A Na; **C** NaBr;

B NaOH; **D** CH_3COONa.

2. Фенол реагує з: 1) NaOH; 2) HNO_3; 3) Br_2; 4) HCl; 5) CO_2

A 1, 2, 5; **C** 3, 4, 5;

B 1, 4, 5; **D** 1, 2, 3.

3. Фенол можна отримати в реакції:

A гідратації толуену; **C** хлорбензену з калій гідроксидом;

B бензену з водою; **D** бензену з калій гідроксидом.

4. Феноли на відміну від спиртів, взаємодіють з:

A CO_2; **C** Na_2CO_3;

B Na; **D** NaOH.

Тестові завдання

5. Якісним реактивом на феноли є:

A $FeCl_3$; **C** $Fe(OH)_3$;

B $FeCl_2$; **D** $Fe(OH)_2$.

6. Вкажіть формулу речовини, яка утвориться під час взаємодії фенолу з натрій гідроксидом:

A C_6H_5ONa; **C** C_2H_5ONa;

B C_6H_5Na; **D** CH_3COONa.

7. Вплив бензенового кільця на гідроксильну групу в молекулі фенолу доводить його реакція з:

A формальдегідом; **C** з гідроген бромідом;

B з натрій гідроксидом; **D** з нітратною кислотою.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

8. Двоатомний фенол із розташуванням гідроксильних груп в м-положенні називається:

A гідрохінон;
C пірогалол;
B оксигідрохінон;
D резорцин.

9. При взаємодії фенолу з бромною водою протікають реакції:

A сполучення;
C приєднання;
B відщеплення;
D заміщення.

10. При нітруванні фенолу в присутності сульфатної кислоти утворюється:

A 1,2,3-тринітрофенол;
B 2,3,4-тринітрофенол;
C 2,4,6-тринітрофенол;
D 2,4,5-тринітрофенол.

Тема 7. Дво- і триатомні феноли



План

1. Теоретичні основи
2. Види ізомерії
3. Номенклатура
4. Способи утворення
5. Фізичні властивості
6. Хімічні властивості
7. Окремі представники
8. Тестові завдання
9. Інтерактивна вправа

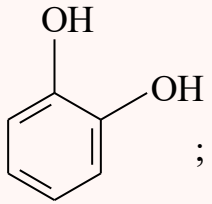
Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 434-437.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 710-711.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 195-196.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 246.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 273-275.

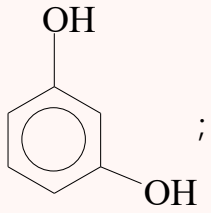
Теоретичні основи. Види ізомерії

Дво- і триатомні феноли – це ароматичні сполуки, що містять у бензеновому ядрі відповідно дві або три гідроксильні групи (-ОН), зв'язані з атомом Карбону ароматичного кільця.

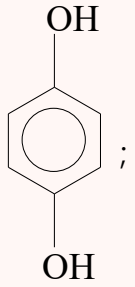
Для двоатомних фенолів, що мають загальну формулу $C_6H_4(OH)_2$, характерна ***структурна ізомерія, зумовлена ізомерією положення замісників.*** Існує три ізомерних двоатомних феноли: пірокатехін (гідроксильні групи розташовані біля сусідніх атомів Карбону – в орто- (о-) положенні), резорцин (гідроксильні групи розташовані через один атом Карбону – в мета- (м-) положенні) і гідрохінон (гідроксильні групи розташовані через два атоми Карбону – в пара- (п-) положенні):



пірокатехін
(о-діоксибензен)
1,2-діоксибензен



резорцин
(м-діоксибензен)
1,3-діоксибензен

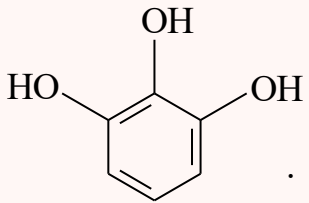


гідрохінон
(п-діоксибензен)
1,4-діоксибензен

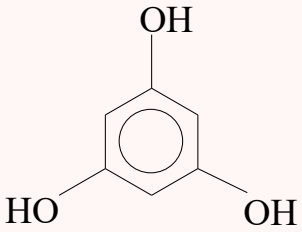
Номенклатура

Двоатомні феноли мають тривіальні назви. За номенклатурою IUPAC феноли розглядають як заміщені бензени, в яких положення гідроксильних груп вказують цифрами, або використовуючи префікси, що вказують на відносне положення двох замісників у бензеновому кільці.

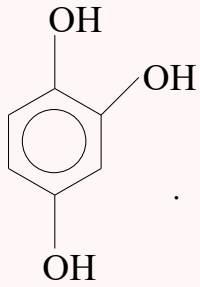
Існує три триатомних феноли, що мають загальну формулу $C_6H_3(OH)_3$, і різне взаємне розташування гідроксильних груп: ***рядове, симетричне*** і ***несиметричне.*** Ці феноли мають тривіальні назви: пірогалол (рядове розташування), флороглюцин (симетричне розташування) і оксигідрохінон (несиметричне розташування):



пірогалол
рядове розташування
(1,2,3- триоксибензен)



флороглюцин
симетричне розташування
(1,3,5-триоксибензен)



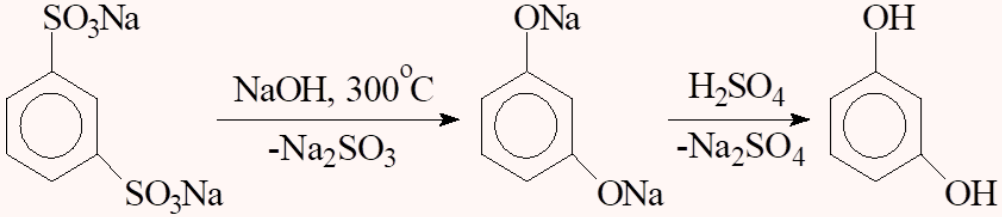
оксигідрохінон
несиметричне розташування
(1,2,5-триоксибензен)

Положення гідроксильних груп можна також вказувати цифрами.

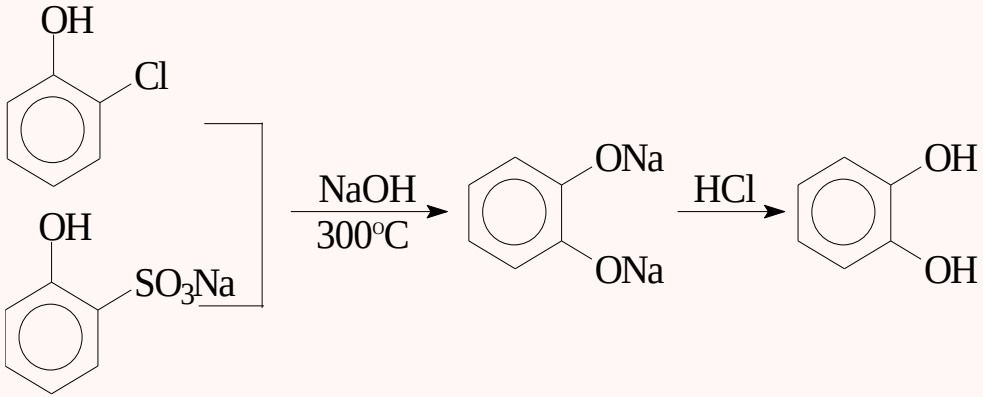
Способи утворення

1. З природної сировини. Наприклад, пірокатехін одержують з тканин багатьох рослин і сечі коней, де він є у вільному стані та у вигляді сульфатів.

2. Дія лугів на солі ароматичних сульфокислот

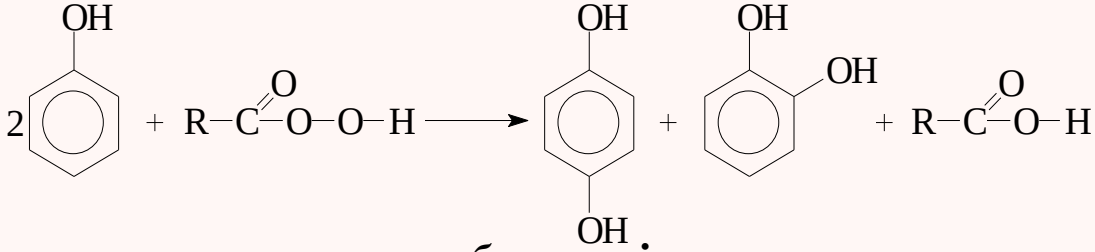


3. У промисловості пірокатехін добувають із кам'яновугільної смоли або синтетично дією лугу на о-хлорфенол чи о-хлорсульфонову кислоту:

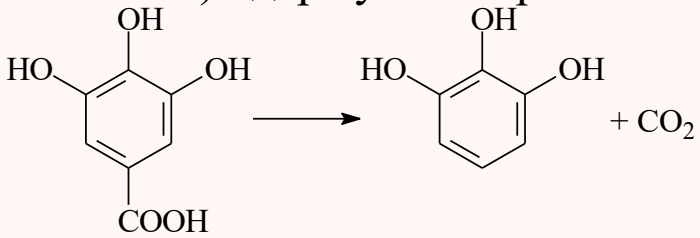


Способи утворення

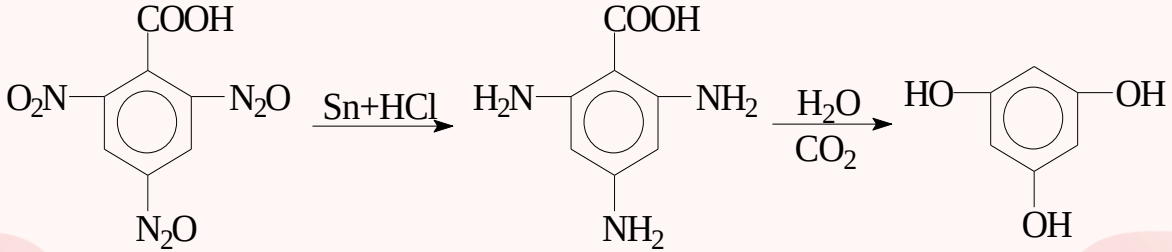
4. Гідрохінон у промисловості добувають прямим гідроксилюванням фенолу:



5. Отримання сухою перегонкою або нагріванням ароматичних оксикислот. Пірогалол (від грец. “*піро*” – вогонь) одержують перегонкою галової кислоти:



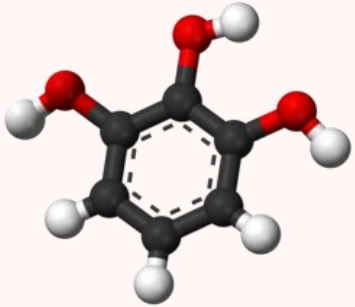
6. Нагріванням водного розчину 1,3,5-тріамінобензену добувають флюроглюцин:

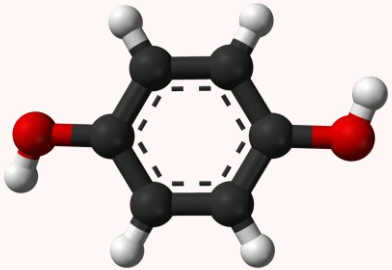


Фізичні властивості

Двоатомні феноли – кристалічні речовини, добре розчинні у воді та органічних розчинниках. Деякі властивості фенолів змінюються зі зростанням їх молекулярної маси. Вони менш токсичні, ніж одноатомні феноли.

Триатомні феноли – кристалічні речовини значно краще, ніж інші феноли, розчинні у воді (в молекулах є три гідроксильні групи –OH), мають високі температури плавлення.

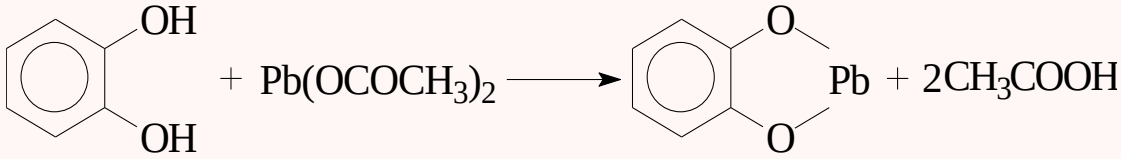




Хімічні властивості

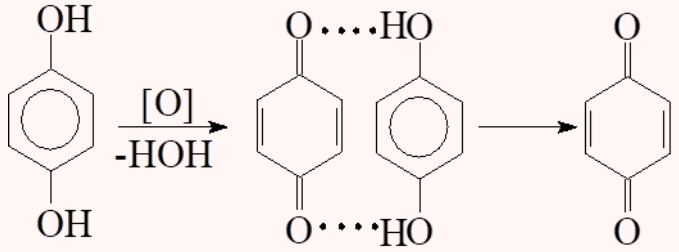
На відміну від одноатомних, двоатомні феноли є більш сильними кислотами, легше окиснюються, вступають в реакції електрофільного заміщення та менш отруйні.

1. Утворення фенолятів металів. Наприклад, пірокатехін, як більш сильна від фенолу кислота, утворює з ацетатом свинцю нерозчинну сіль:



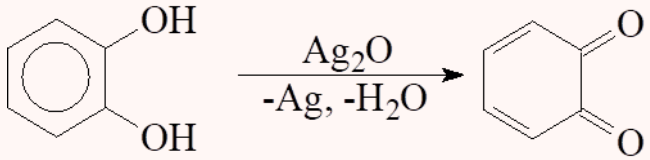
2. Реакція окиснення. При окисненні двоатомні феноли утворюють ароматичні двоатомні кетони – ***хінони***. Це особливо характерно для пірокатехіну і гідрохінону. Гідрохінон легко окиснюється навіть хлорним залізом. Тому розчин гідрохінону та хлорного заліза спочатку зеленіє, потім буріє, а під час зберігання з такого розчину випадають чорно-фіолетові блискучі кристали ***хінгідрону*** – сполуки хінону та гідрохінону.

Хімічні властивості



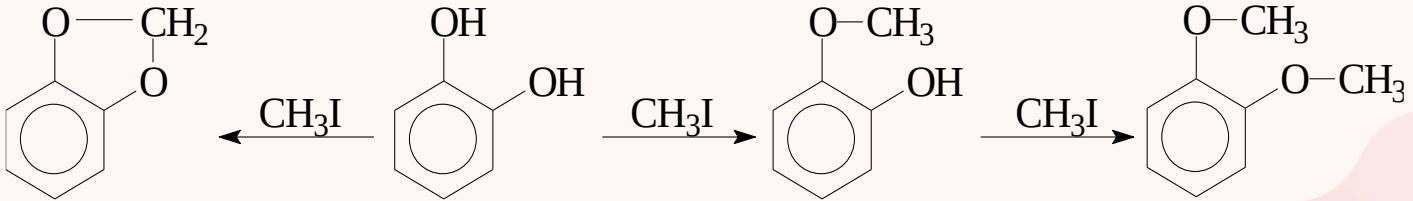
хінгідрон хінон

Оксид срібла в етері окиснює пірокатехін до о-хінону:



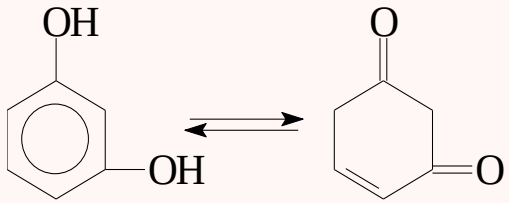
1,2-бензохінон

3. Реакція алкілування. Пірокатехін легко вступає в реакцію алкілування утворюючи етери, у тому числі, і циклічні:

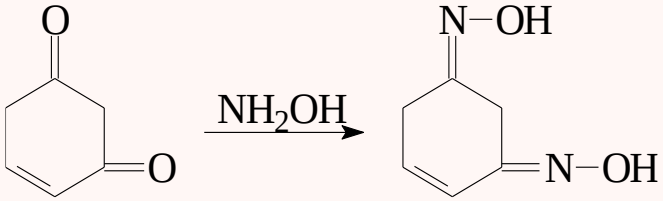


Хімічні властивості

Під впливом двох гідроксилів у двоатомних фенолів зменшується міцність π-електронної хмари ароматичного ядра і сполука має менш явно виражений ароматичний характер, що проявляється у здатності до таутомерної перебудови молекули. Тому ароматичний характер у резорцину виражений менше. Для нього характерна ***кето-енольна таутомерія:***

енольна форма  дикетоформа

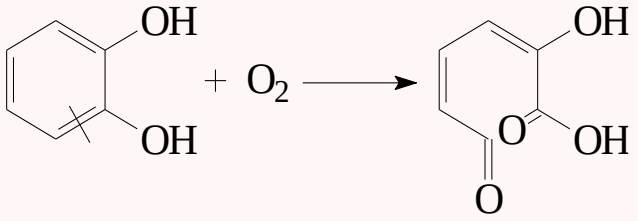
У кетоформі він реагує з гідроксиламіном, утворюючи 5-циклогексан-1,3-діоксином:



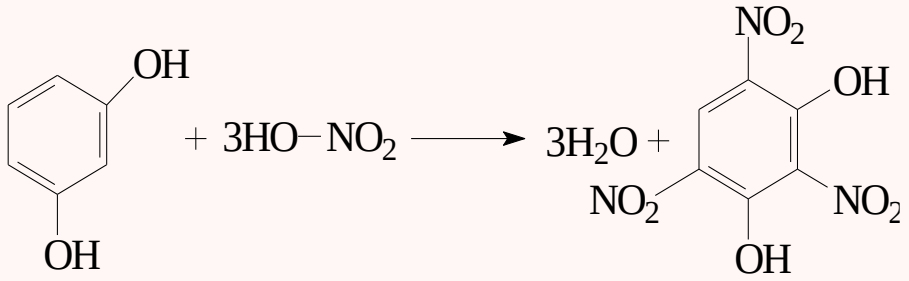
Разом з ферум (III) хлоридом дає фіолетове забарвлення, яке зникає після додавання розчину ацетату натрію.

Хімічні властивості

4. Здатність до циклізації. При окисненні пірокатехін може і дециклізуватися з утворенням 2-гідрокси-6-оксогекс-2,4-дієнової кислоти:



5. Реакція нітрування. Реакція нітрування двоатомних фенолів проходить легше, ніж у фенолу. Ця реакція здійснюється за рахунок атомів Гідрогену бензенового кільця. При цьому утворюються моно-, ди- і тризаміщені похідні, наприклад:

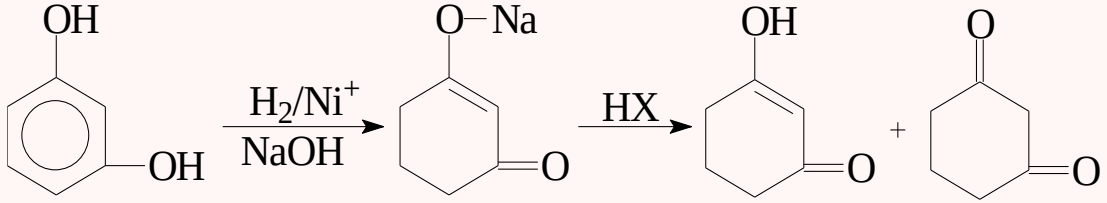


резорцин

стифнілова кислота

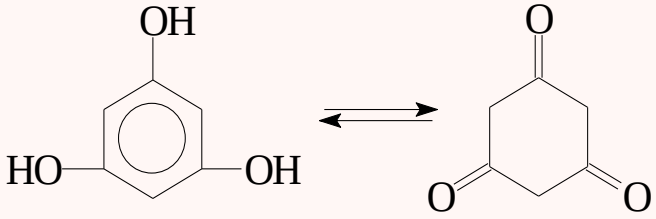
Хімічні властивості

6. Реакція гідрування. У результаті каталітичного гідрування в лужному середовищі резорцин утворює 1,3-циклогексадіон:



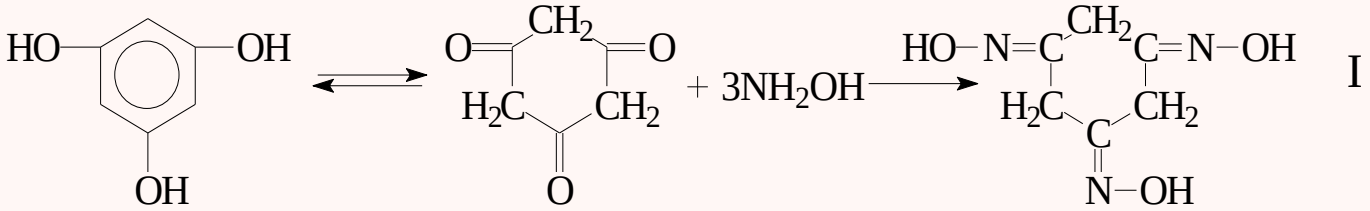
На хімічні властивості триатомних фенолів впливає наявність трьох гідроксильних груп. Вони значно легше, ніж дві попередні групи фенолів, окиснюються і відновлюються. За своєю природою усі триатомні феноли гарні відновники, тому застосовуються як антиоксиданти у порівняно невеликих дозах (0,100-0,001%).

Для флюроглюцину характерна ***кето-енольна таутомерія*** і пов'язана з нею двоїста реакційна здатність.



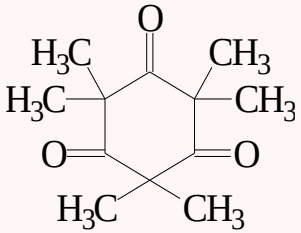
Хімічні властивості

Залежно від природи реагента в реакцію може вступати фенольна або кетонна форма. Наприклад, в реакцію взаємодії з гідроксиламіном може вступати кетонна форма. При цьому утворюється трикетоксим флюроглюцину (I):



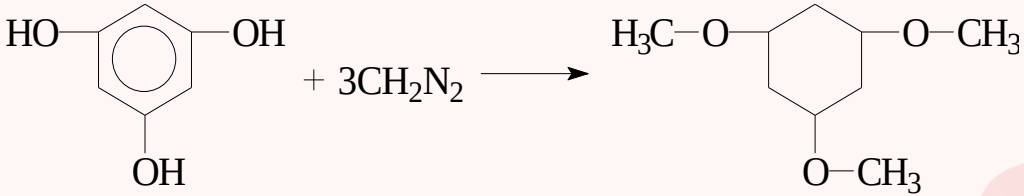
I

З йодистим метилом та KOH реагує також кетоформа, при цьому утворюється гексаметилциклогексатріон (II):



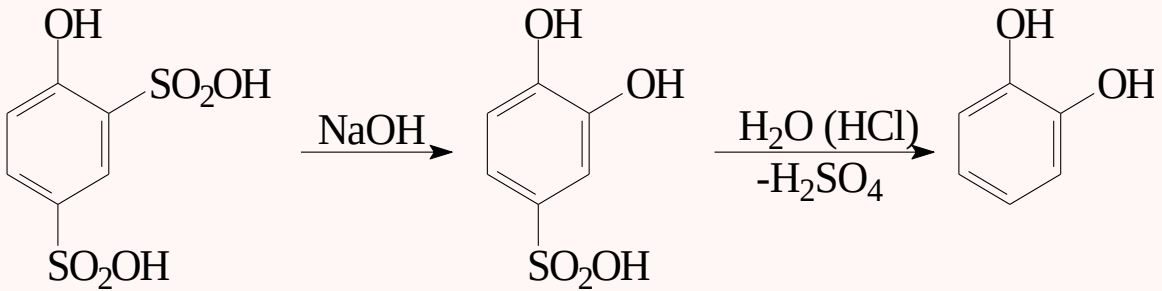
II

Під час взаємодії флюроглюцину з діазометаном в реакцію вступає фенольна форма:

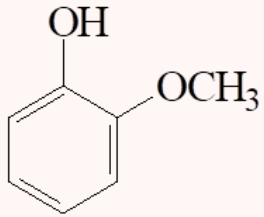


Окремі представники

Пірокатехін (о-діоксибензен) входить до складу лігніну. Вперше одержаний при перегонці смоли катехового дерева, звідси і виникла його назва. Його синтезують із фенолдисульфокислоти:



Широке застосування має монометиловий ефір пірокатехіну – ***гваякол,*** вихідний продукт при синтезі ваніліну:



Гваякол міститься в корі букового дерева, застосовується в медицині для лікування захворювань дихальних шляхів.

Окремі представники

Піротатехін. Застосовується для різних синтезів, як сильний відновник у фотографії, для колориметричного визначення деяких металів (Ti, Mo, W, Fe, Ge) і т.ін. Входить до складу молекули гормону – адреналіну та ваніліну і використовується як сировина для їх одержання.

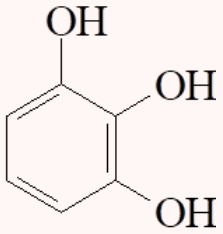
Резорцин. Являє собою безбарвні кристали з характерним запахом. Розчиняється в етанолі, діетиловому ефірі, ацетоні, воді, має слабокислотні властивості. Відноситься до групи антисептичних засобів, має виражений протимікробний ефект, дерматопротекторну та протисеборейну дію, застосовується при лікуванні шкірних захворювань, у косметології. Використовуються у виробництві барвників, антигельмінтних препаратів, антиоксидантів і вибухових речовин.

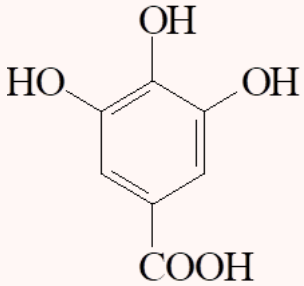
Гідрохінон у вигляді глюкозидів знаходиться в деяких рослинах. Безбарвна кристалічна речовина, легко сублімує, розчинна у воді. Застосовується для визначення pH розчину потенціометричним методом, як відновник у фотографії, антиоксидант та інгібітор у полімеризації. В організмі знаходиться у складі убіхінону (вітаміну Q_{10}). Завдяки відновлювальним властивостям бере участь у транспорті електронів від окиснювального субстрату до кисню в дихальному ланцюзі мітохондрій.

Окремі представники

Триоксибензени також поширені в рослинах. Відомі три ізомери: 1,2,3-триоксибензен (має рядове розташування гідроксилів) – пірогалол; 1,2,4-триоксибензен (несиметричне розташування гідроксилів) – оксигідрохінон; 1,3,5-триоксибензен (симетричне розташування гідроксилів) – флороглюцин. Усі три речовини кристалічні. Їх отримують звичайними методами синтезу спиртів і фенолів. Наявність у молекулі трьох гідроксилів обумовлює ще більшу здатність окиснюватись, ніж у двоатомних фенолів.

Пірогалол (1,2,3-триокисбензен) – безбарвна кристалічна речовина, швидко темніє на повітрі, добре розчинна у воді, етанолі та діетиловому етері, плавиться при 405,8 К. Пірогалол і його похідні знайшли важливе застосування. В різних рослинах містяться похідні пірогалолу: в чорнильних горішках (наростах) на дубовому листі є значна кількість галової кислоти.



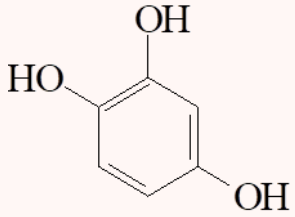


Окремі представники

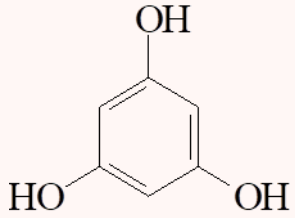
Пірогалол легко окиснюється, поглинаючи кисень із газової суміші. Тому він застосовується в газовому аналізі для кількісного визначення кисню, фарбування хутра й волосся. У медицині пірогалолом лікують захворювання шкіри, оскільки він виявляє кератолітичну дію, тобто розчиняє роговий шар шкіри.

Оксигідрохінон (1,2,4-триоксибензен) – безбарвна кристалічна речовина, солодка на смак, добре розчинна у воді та органічних розчинниках. Застосовується як сильний відновник, а також для поглинання кисню.

Флороглюцин (1,3,5-триокисбензен) – безбарвна кристалічна речовина, солодка на смак, добре розчинна у воді, етанолі та діетиловому етері. Широко розповсюджений рослинному світі у вигляді флавонів та антоціанідів, які зумовлюють забарвлення квітів та ягід.



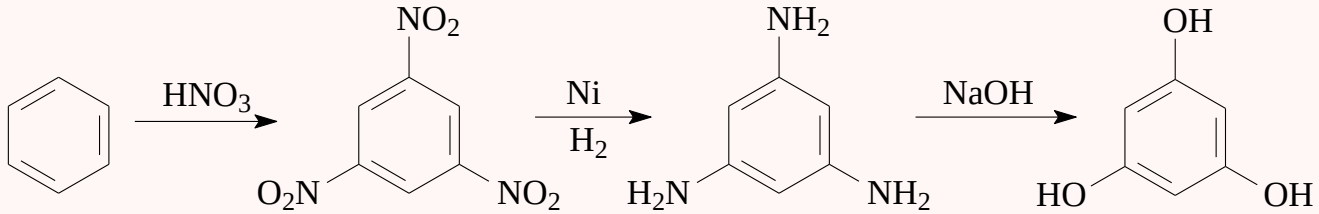
оксигідрохінон



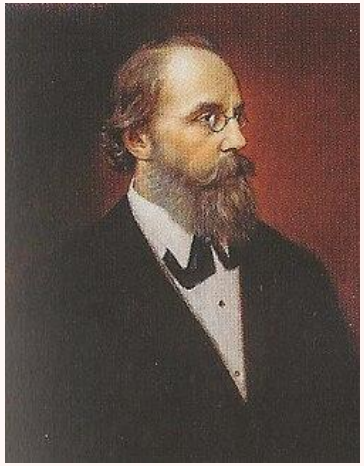
флороглюцин

Окремі представники

Флороглюцин був вперше отриманий у 1855 р. із флоретину австрійським хіміком Генріхом Гласівцем. Сучасний синтез включає в себе гідроліз бензен-1,3,5-тріаміну та його похідних. Тринітробензен одержують з тринітротолуену (окиснення CH_3 до COOH, далі декарбоксилювання), оскільки через електродонорний ефект метильної групи толуен нітрується легше, ніж бензен:



Флороглюцин в основному використовується як сполучний агент у поліграфії. Він зв'язує діазобарвники для отримання швидкого чорного кольору. Він також використовується для промислового синтезу фармацевтичних препаратів (флопропіон), флоретин і вибухові речовини (ТАТБ (2,4,6-триаміно-1,3,5-тринітробензен), тринітрофлороглюцин, 1,3,5 -тринітробензен).



Генріх Глазівець (07.04.1825 – 07.10.1875 рр.) австрійський хімік

Тестові завдання

1. До двоатомних фенолів відноситься:

A резорцин; **B** оксигідрохінон;

C пірогалол; **D** флороглюцин.

2. Перегонкою галової кислоти одержують:

A резорцин; **B** гідрохінон;

C оксигідрохінон; **D** пірогалол.

3. Дво- та триатомні феноли проявляють властивості:

A слабких основ; **B** сильних кислот;

C слабких кислот; **D** сильних окисників.

4. Безпосередньо з фенолу можна добути:

A резорцин; **B** гідрохінон;

C оксигідрохінон; **D** пірокатехін.

Тестові завдання

5. При окисненні двоатомні феноли утворюють:

A ароматичні спирти; **B** гідрохінони;

C хінони; **D** оксихінони.

6. Кето-енольна таутомерія характерна для:

A гідрохінону; **B** флороглюцину;

C оксигідрохінону; **D** такий вид ізомерії не характерний для фенолів.

7. Пірокатехін слугує основою для синтезу:

A ваніліну; **B** вибухових речовин;

C фенолу; **D** бензилового спирту.

8. Дво- та триатомні феноли НЕ взаємодіють з:

A металами; **B** естерами;

C гідроксиламіном; **D** нітратною кислотою.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. Солодким на смак є:

A гідрохінон;

B оксигідрохінон;

C флороглюцин;

D пірогалол.

10. Резорцин у результаті гідрування утворює:

A циклогексан;

B 1,3-циклогексадіон;

C 2,3-циклогексадіон;

D 3-циклогексанон.

Тема 8. Ароматичні альдегіди і кетони



План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Номенклатура
4. Види ізомерії
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

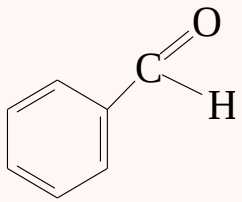
Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 40-52.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-228.
3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 84-99.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-145.

Теоретичні основи. Класифікація

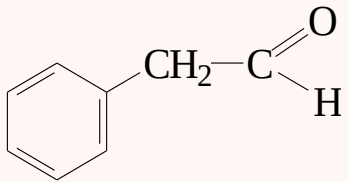
Ароматичні альдегіди та кетони містять у своєму складі карбонільну групу >C=O пов'язану з атомом Карбону бензенового ядра або бічного ланцюга. Ароматичні альдегіди – це похідні ароматичних вуглеводнів, у бічному ланцюзі яких є альдегідна група – CHO. Можливі два типи ароматичних альдегідів:

- з альдегідною групою, безпосередньо пов'язаною з бензеновим ядром, наприклад:



бензойний альдегід (бензальдегід)

- з альдегідною групою, яка знаходиться в кінці довшого бічного ланцюга і безпосередньо не пов'язана з бензеновим ядром:



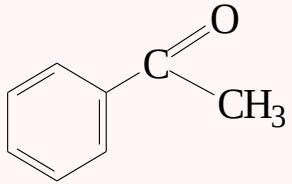
фенілоцтовий альдегід

Класифікація

Сполуки другого типу за хімічними властивостями мало відрізняються від альдегідів жирного ряду.

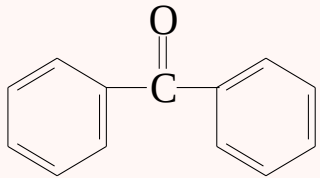
Ароматичні кетони – похідні ароматичних вуглеводнів, що містять карбонільну групу, з'єднану з двома радикалами, з яких один обов'язково ароматичний. При цьому розрізняють дві групи кетонів:

- ***жирно-ароматичні*** (змішані), коли один з радикалів алкіл, а другий арил, наприклад:



ацетофенон
(метилфенілкетон)

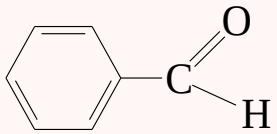
- ***чисто ароматичні***, в яких обидва радикали ароматичні, наприклад найпростіший з них бензофенон або дифенілкетон:



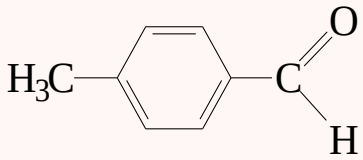
бензофенон
(дифенілметанон)

Номенклатура

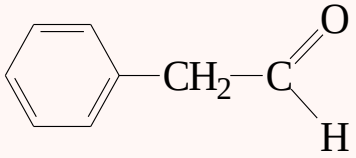
За номенклатурою IUPAC назви арилальдегідів утворюють із назви арилу (Ar) і суфіксів -*карбальдегід*, -*дикарбальдегід* і т. ін. Наприклад:



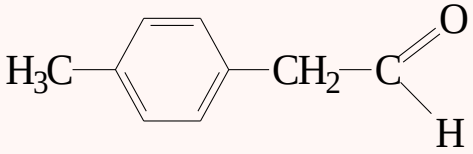
бензойний альдегід
бензенкарбальдегід



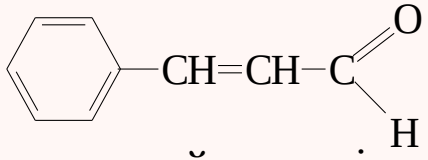
n-толуїловий альдегід
n-толілкарбальдегід



фенілоцтовий альдегід
фенілацетальдегід



n-толілоцтовий альдегід



коричний альдегід
цинамоновий альдегід

Для деяких представників збереглися тривіальні назви, наприклад:

бензальдегід C_6H_5CHO

анісовий альдегід (*n*-ізомер) *n*-$C_6H_4(CHO)_2$

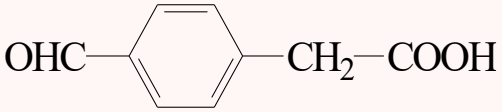
Номенклатура

Назви альдегідів, які відповідають тривіальним назвам багатоосновних кислот, у яких карбоксильні групи замінені на альдегідні групи, отримують заміною закінчення *-ова кислота* на закінчення *-овий альдегід*, наприклад:

фталевий альдегід $o\text{-}C_6H_4(CHO)_2$,

ізофталевий альдегід $м\text{-}C_6H_4(CHO)_2$.

Альдегідну групу позначають префіксом *форміл-*, якщо присутня старша група. Наприклад:

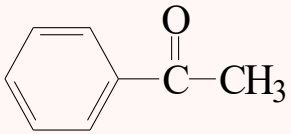


n-формілфенілоцтова кислота

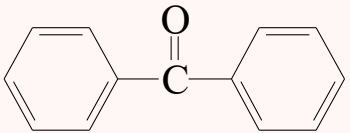
Для кетонів за номенклатурою IUPAC, у яких до ланцюга, що містить одну або кілька карбонільних груп, приєднано один чи більше ароматичних замісників, утворюють із назви ациклічного вуглеводню, до якої додають радикальну назву ароматичного замісника, а кетогрупу визначають суфіксом *-он*.

Номенклатура

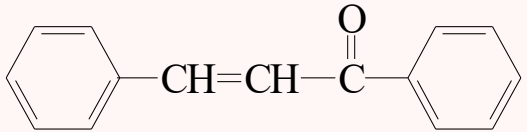
Але застосовують її рідко. Частіше використовують раціональну чи тривіальну номенклатуру:



фенілетанон

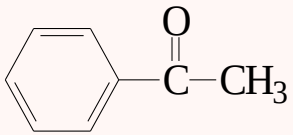


дифенілметанон

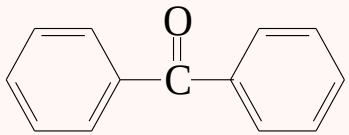


1,3 - дифенілпропенон

За радикально-функціональною номенклатурою назву кетонів $R^1–CO–R^2$ утворюють переліченням за алфавітом назв радикалів і суфікса -*кетон*:



метилфенілкетон

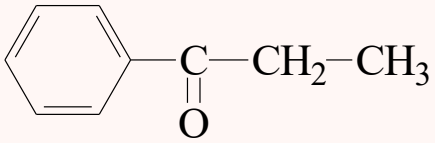


дифенілкетон

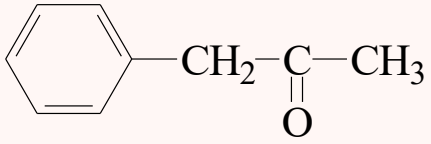
Види ізомерії

Структурна ізомерія

***Ізомерія положення функціональної групи (у бічному ланцюзі*):**

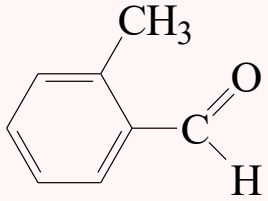


1-фенілпропан-1-он
(пропіофенон, фенілетилкетон)

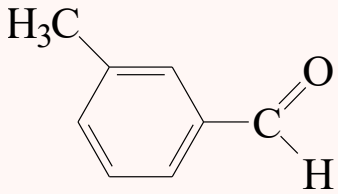


1-фенілпропан-2-он
(фенілацетон, бензилметилкетон)

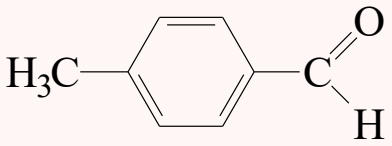
Ізомерія положення замісників у бензеновому кільці: взаємне розташування карбонільної групи та інших замісників (орто-, мета-, пара-ізомери). Наприклад, о-толуїловий альдегід, м-толуїловий альдегід та п-толуїловий альдегіди:



о-толуїловий альдегід
о-толілкарбальдегід



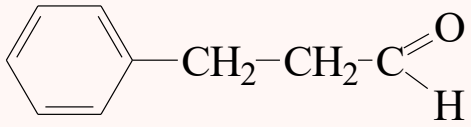
м-толуїловий альдегід
м-толілкарбальдегід



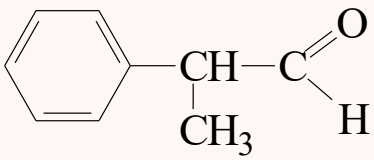
п-толуїловий альдегід
п-толілкарбальдегід

Види ізомерії

Ізомерія карбонового скелета: розгалуження у бічному ланцюзі

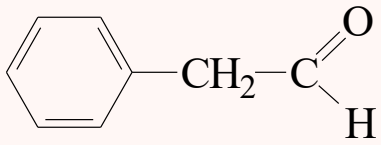


3-фенілпропаналь

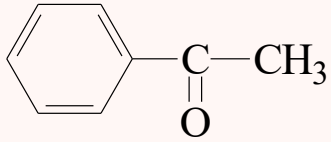


2-фенілпропаналь

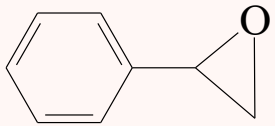
Міжкласова ізомерія: ароматичні альдегіди та кетони можуть бути ізомерні сполукам інших класів, що мають однакову емпіричну формулу.



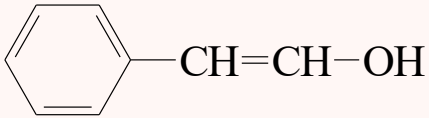
фенілацетальдегід
фенілетаналь



фенілетанон
метилфенілкетон



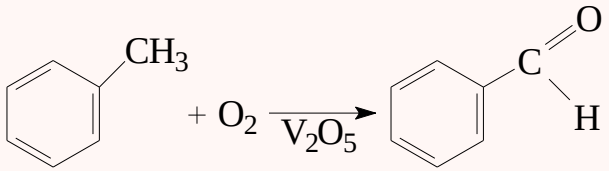
фенілоксиран
стиролоксид



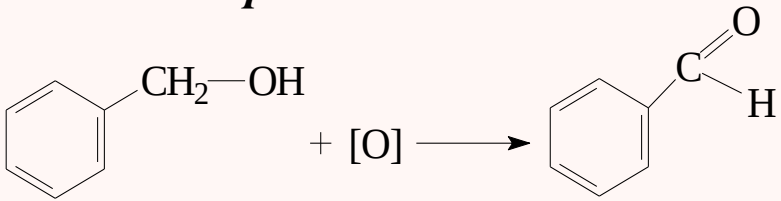
фенілетеновий спирт

Способи утворення

1. Окиснення ароматичних вуглеводнів киснем повітря на ванадієвому каталізаторі



2. Окиснення ароматичних спиртів

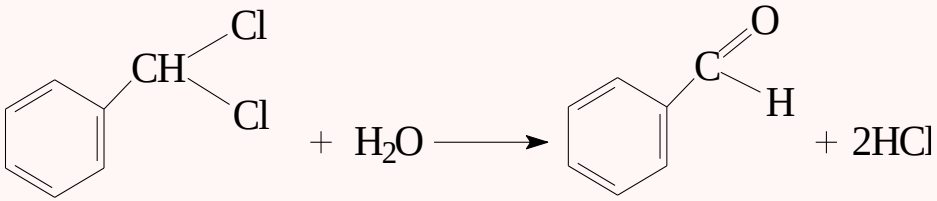


3. Каталітичне окиснення етилбензену. Продуктом реакції окиснення етилбензену киснем повітря або конденсацією бензену з оцтовим ангідридом в присутності алюміній чи ферум (III) хлориду у промислових масштабах отримують ацетофенон:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \xrightarrow[Mn(OCOCH_3)]{300^oC} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

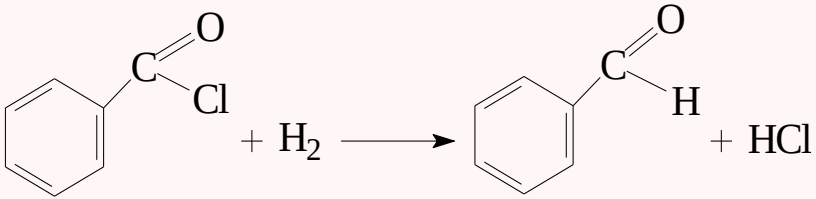
Способи утворення

4. Гідроліз ароматичних дигалогенопохідних



хлористий бензиліден бензальдегід

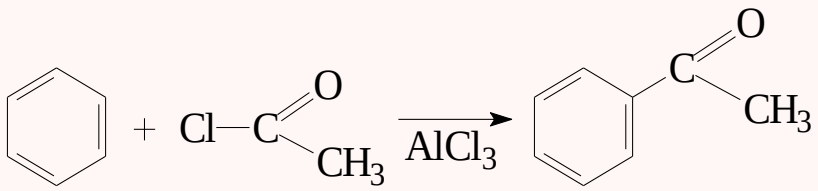
5. Відновлення хлорангідридів ароматичних кислот на паладієвих або нікелевих каталізаторах



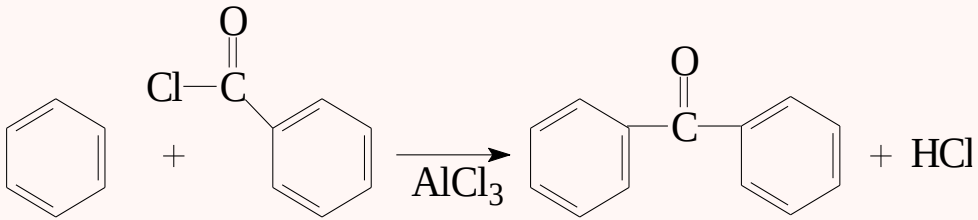
хлорангідрид бензойної кислоти бензальдегід

Способи утворення

6. Жирно-ароматичні кетони отримують реакцією Фріделя – Крафтса – Густавсона дією хлорангідриду оцтової кислоти на бензен в присутності алюміній хлориду

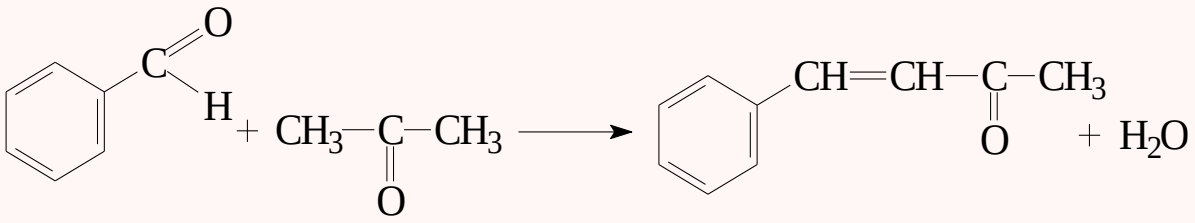


7. Ароматичні кетони отримують з бензену дією хлористого бензоїлу в присутності хлориду алюмінію

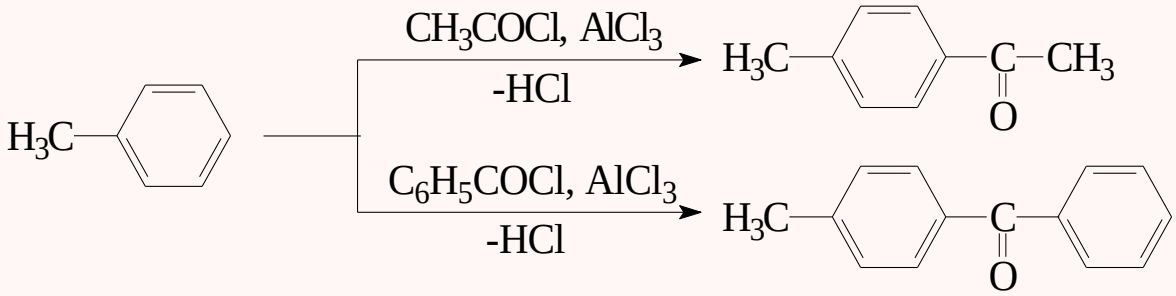


Способи утворення

8. Ненасичені ароматичні кетони отримують конденсацією ароматичних альдегідів з жирними кетонами

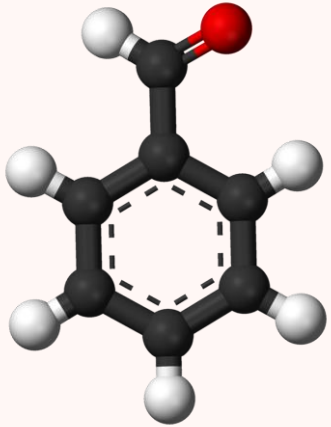


9. Пряме введення карбонільної групи >C=O. В присутності кислот Льюїса арени реагують з ацилгалогенідами з утворенням кетонів ***(ацилювання за Фріделем–Крафтсом)***

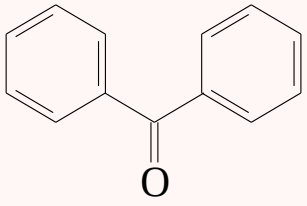


Фізичні і хімічні властивості

Ароматичні альдегіди – переважно рідини з приємним запахом, погано розчиняються у воді. Ароматичні кетони – рідини або тверді речовини із приємним квітковим запахом чи запахом гіркого мигдалю. Нерозчинні у воді. Спектральні характеристики ароматичних альдегід і кетонів близькі до характеристик ненасичених карбонільних сполук.



Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду.

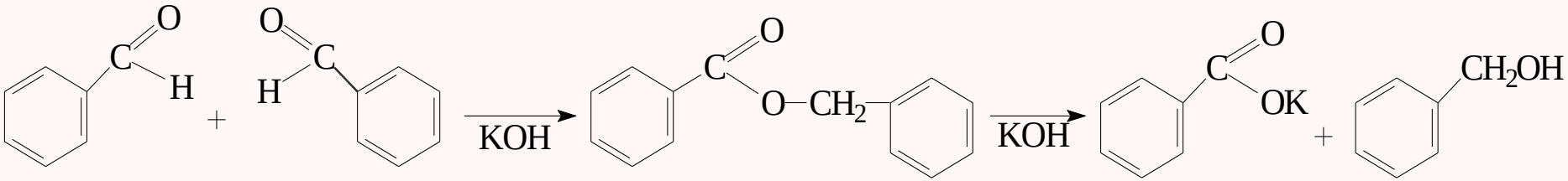


Вони легко вступають у реакції відновлення, приєднання і заміщення (взаємодія з ціанідною кислотою, гідразином, фенілгідразином, гідроксиламіном, реактивами Гриньяра), проте мають і специфічні особливості.

Хімічні властивості

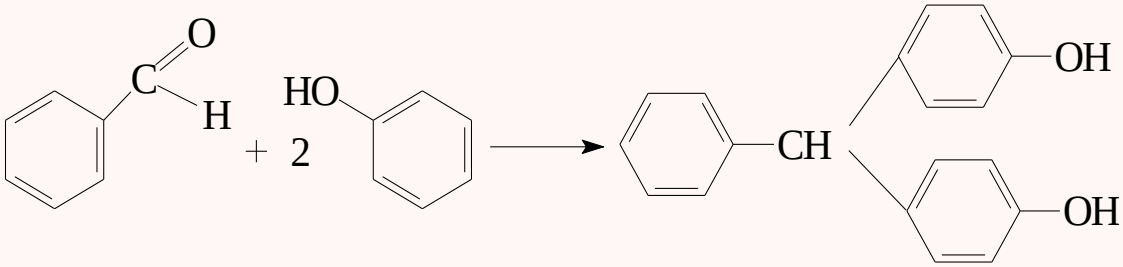
Ароматичні альдегіди вступають в усі хімічні реакції, характерні для альдегідів аліфатичного ряду, і мають специфічні властивості.

1. Реакція диспропорціонування альдегідів у сильнолужному середовищі із утворенням відповідних спирту і карбонової кислоти. На відміну від альдегідів жирного ряду ароматичні альдегіди вступають в окисно-відновну взаємодію з утворенням відповідного спирту та солі кислоти (***реакція Канніццаро, 1853 р.***)



Велике промислове значення має реакція конденсації ароматичних альдегідів з ароматичними фенолами та амінами. Так отримують барвники трифенілметанового ряду:

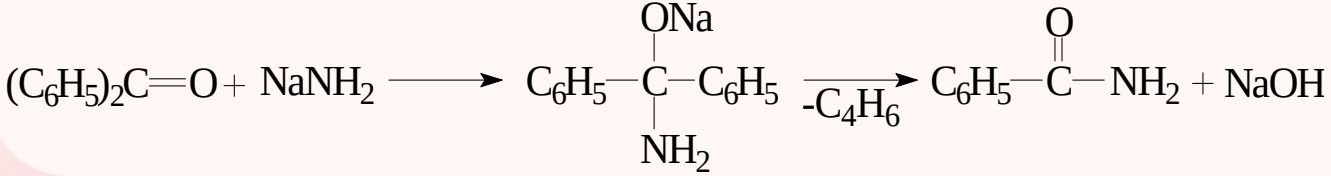
Хімічні властивості



діокситрифенілметан

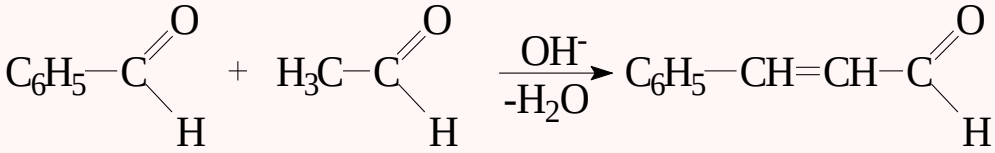
Ароматичні кетони дають усі реакції, характерні для кетонів жирного ряду: окиснення, відновлення (не реагують з натрій гідросульфітом), приєднання спиртів та ціанідної кислоти, галогенування, заміщення атома Оксигену на галоген, конденсації, утворенні фенілгідразинів і оксимів та ін.

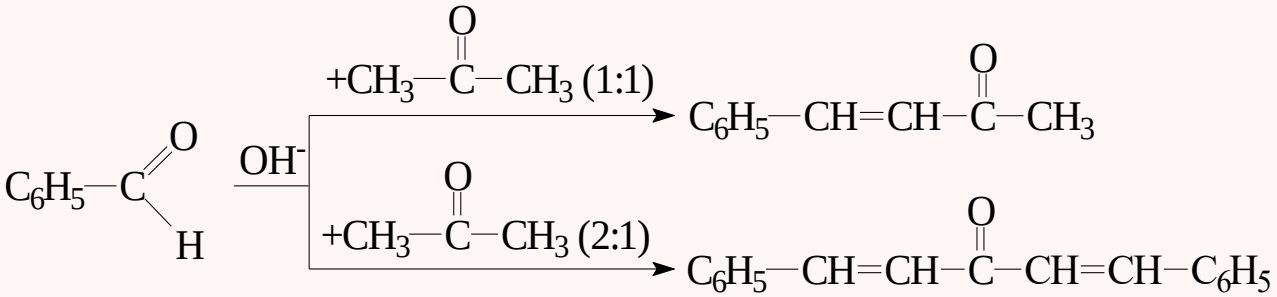
Чисто ароматичні кетони розщеплюються амідом натрію. Ця реакція дозволяє встановлювати будову ароматичних кетонів.



Хімічні властивості

2. Реакція конденсації. Аренкарбальдегіди і діарилкетони не вступають в альдольну конденсацію, тому що в α-положенні відносно карбонільної групи відсутні атоми Гідрогену. Проте з карбонільними аліфатичними сполуками реагують ***(конденсація Л. Клайзена):***



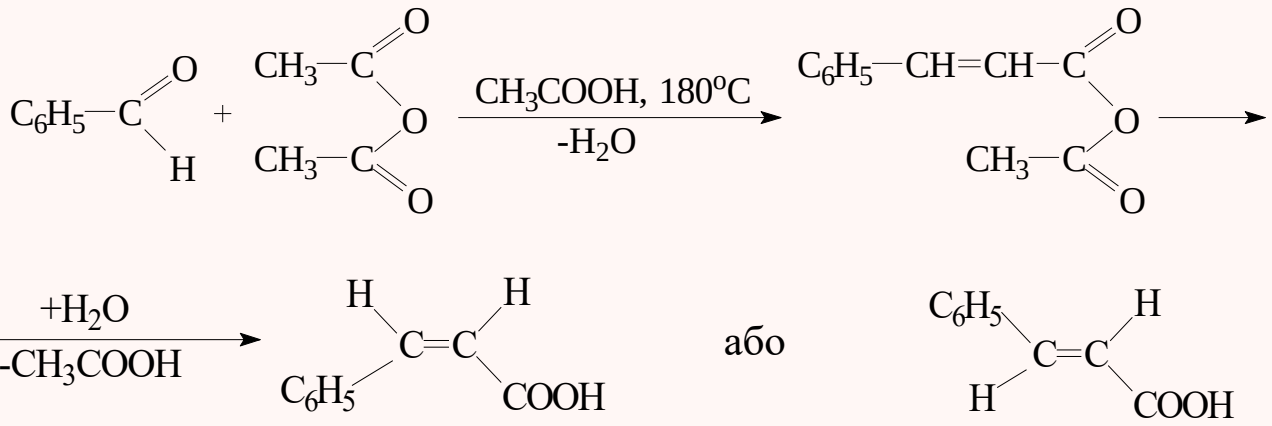




Людвіг Райнер Кляйзен (14.01.1851 – 05.01.1930 рр.) німецький хімік-органік

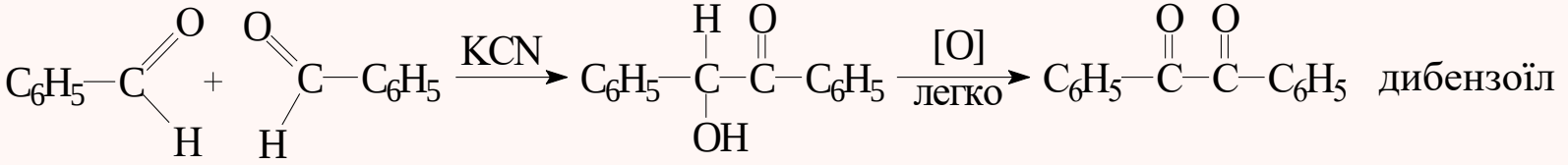
Хімічні властивості

3. Взаємодія ароматичних альдегідів з ангідридами карбонових кислот. Реакція протікає в присутності каталізаторів основного характеру (лужних солей карбонових кислот, третинних амінів тощо) і призводить до утворення β-арилакрілових кислот ***(реакція У. Пекіна):***



Хімічні властивості

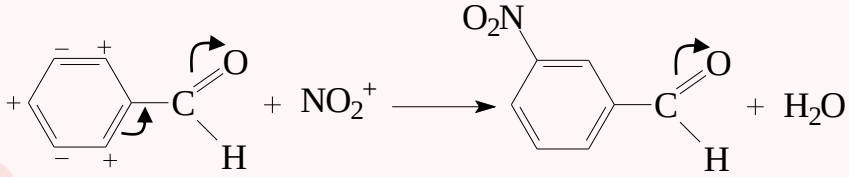
4. Реакція приєднання двох молекул альдегідів з утворенням α-оксикетону (бензоїнова конденсація Ю. Лібіха, Ф. Велера, 1834 р.):



5. Реакція окиснення. Аренкарбальдегіди на відміну від аліфатичних легко окиснюються вже на повітрі:

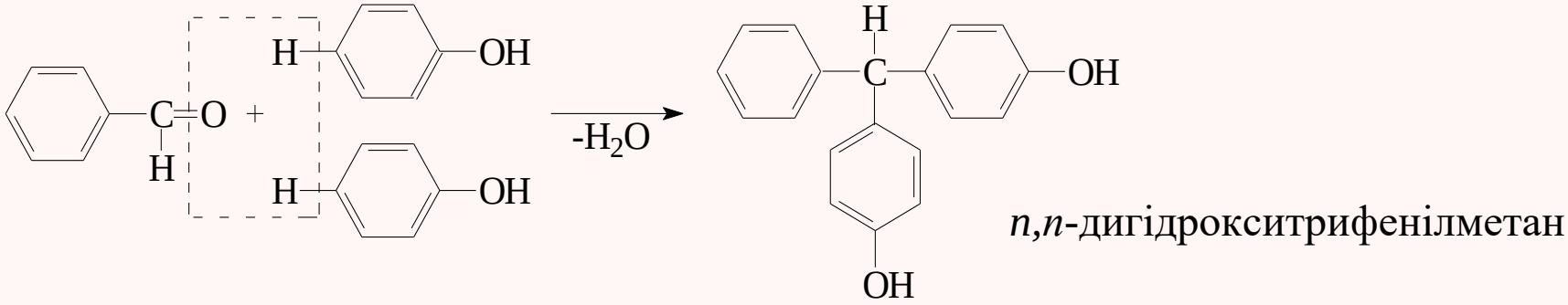


6. Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі. Карбонільна група проявляє електроно-акцепторні властивості (замісник II роду), унаслідок чого π-електронна густина в *о*- і *п*-положеннях зменшується. Під час дії електрофільних реагентів новий замісник направляється в *м*-положення:

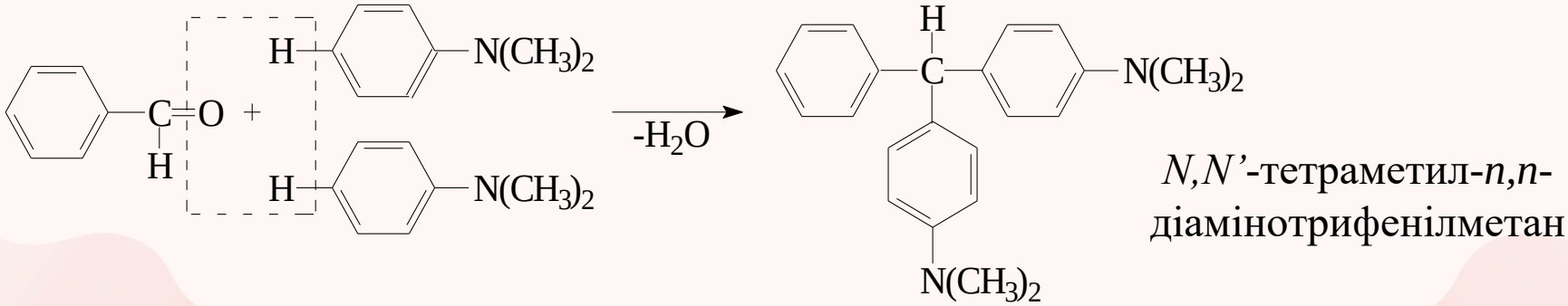


Хімічні властивості

7. Взаємодія аренкарбальдегідів з фенолами і ароматичними амінами



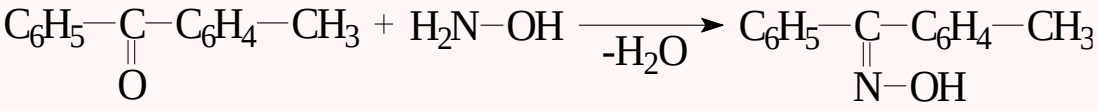
n,n-дигідрокситрифенілметан



N,N'-тетраметил-*n,n*-діамінотрифенілметан

Хімічні властивості

8. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана (1886 р.). Аренкарбальдегіди і аренкетони за взаємодії з гідроксиламіном утворюють оксими:



n-толілфенілкетон кетоксим

Такі несиметричні кетоксими можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів: *син-* і *анти-*. *Син*-формою прийнято вважати ізомер, який містить менший радикал у *цис*-положенні до ОН-групи. Для кетонів більш зручно використовувати *Z,E-номенклатуру*. Z-конфігурація відповідає *цис*-положенню, Е-конфігурація – *транс*-положенню старших груп. Більш стійкою є *анти*-форма.

Окремі представники

Бензальдегід ***(C_6H_5CHO)*** **–** найпростіший ароматичний альдегід. Безбарвна рідина, що має характерний приємний запах, схожий на запах мигдалю. Він є головним компонентом гіркої мигдалевої олії і може бути екстрагований з великої кількості інших природних джерел.

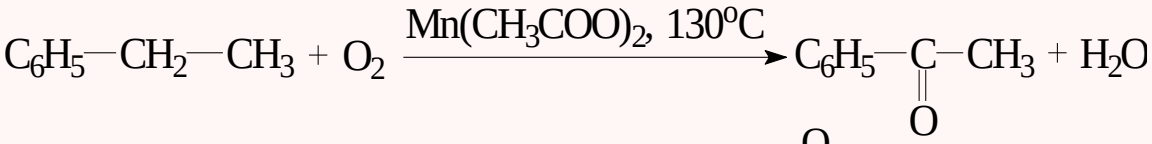
Бензальдегід вперше був екстрагований з гіркого мигдалю у 1803 р. французьким аптекарем Мартре. У 1832 р. німецькі хіміки Ф. Велер та Ю. Лібіх вперше синтезували бензальдегід. Основний промисловий спосіб отримання – хлорування та окиснення толуену.

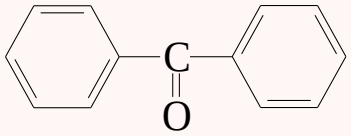
Головні сфери застосування: ароматизатор у харчовій промисловості; парфумерна галузь; виробництво косметики, головним чином, мила і лосьйонів (надає косметичним засобам приємного запаху мигдалю). Застосовується у синтезах запашних речовин: цинамалі, коричної кислоти, бензилбензоату, жасмоналі та ін. Бензальдегід може слугувати розчинником, брати участь в синтезі деяких ліків та бути вихідною сировиною для фармацевтичної продукції. Здатний до самозаймання і вибухонебезпечний. Може викликати подразнення при контакті з очима і дихальними шляхами.

Окремі представники

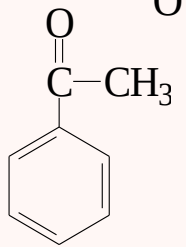
Бензофенон (дифенілкетон) – рідина з т. пл. 48,1°С, т. кип. 305°С; не розчиняється у воді, але розчиняється у спирті, ефірі, бензені та оцтовій кислоті. Отримують взаємодією бензену з чотирихлористим вуглецем з подальшим гідролізом дифенілдихлорметану, що утворився.

Ацетофенон (метилфенілкетон) – рідина з т. пл. 19,6°С, т. кип. 202,3°С, не розчиняється у воді, розчиняється у органічних розчинниках. Одержують його ацетилюванням бензену або окисненням етилбензену і використовують в парфумерії:





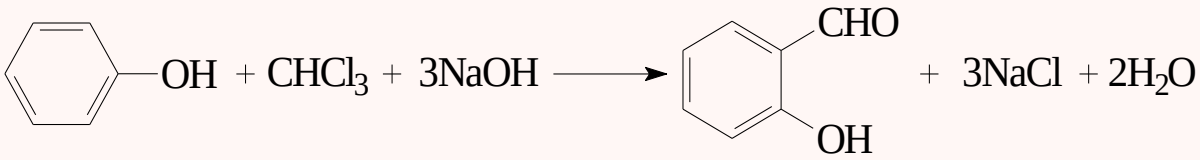
бензофенон



ацетофенон

Окремі представники

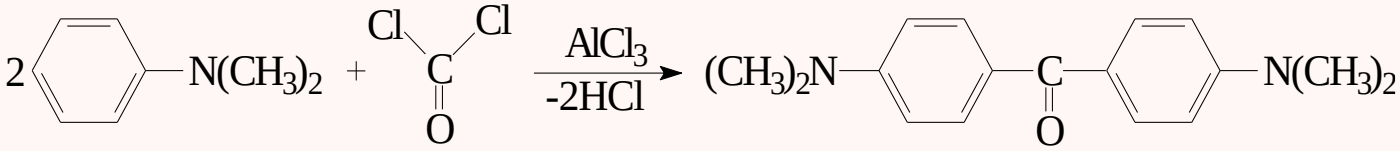
Саліциловий альдегід одержують реакцією Тімана–Реймера із фенолу і хлороформу:



о-гідроксибензальдегід

Саліциловий альдегід отримують із фенолу й хлороформу. Застосовують в аналітичній хімії, в органічному синтезі – для отримання саліцилової кислоти.

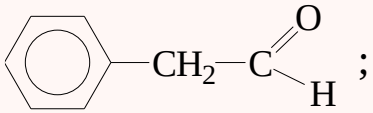
Кетон Міхлера (n,n′-N,N′-тетраметилдіамінодифенілкетон) отримують шляхом ацилювання фосгеном *N*,*N*-диметиланіліну:

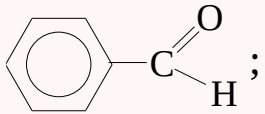


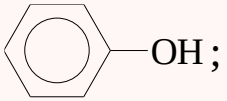
Використовують у виробництві арилметанових барвників.

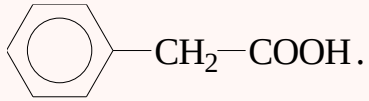
Тестові завдання

1. **Фенілоцтовий альдегід має структуру формулу:**

A  ;

B  ;

C  ;

D  .

2. **Бензофенон – це:**

A двоядерний ароматичний кетон; **B** одноядерний ароматичний кетон;

C жирно-ароматичний кетон; **D** циклічний кетон.

3. **Бензальдегід отримують реакцією окиснення:**

A толуену; **B** етилбензену;

C фенолу; **D** циклогексанолу.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

4. Окисненням бензилового спирту добувають:

A бензойну кислоту; **B** бензофенон;

C бензальдегід; **D** ацетофенон.

5. Дією хлористого ацетилу на бензен можна утворити:

A ацетофенон; **B** фенол;

C оцтову кислоту; **D** бензальдегід.

6. Дією етанолу на бензальдегід отримують:

A ацеталь; **B** ацетохлорид;

C ацетон; **D** бензойна кислота.

7. При дії на бензальдегід оцтового альдегіду конденсацією Кляйзена утворюють:

A кротоновий альдегід; **B** п-толілоцтовий альдегід;

C коричний альдегід; **D** фенілоцтовий альдегід.

Тестові завдання

8. Окисненням бензальдегіду можна добути:

A бензойну кислоту; **B** фталеву кислоту;

C оцтову кислоту; **D** ізофталеву кислоту.

9. За допомогою реакції перегрупування Е. Бекмана ароматичні кетони перетворюються на:

A оксими альдегідів; **B** кетоксими;

C гідразони; **D** фенілгідразони.

10. Шляхом нітрування бензальдегіду отримують:

A *м*-нітробензальдегід; **B** *о*-нітробензальдегід;

C *п*-нітробензальдегід; **D** суміш *о*- і *п*-нітробензальдегідів.

Тема 9. Ароматичні карбонові кислоти



План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Види ізомерії
4. Номенклатура
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 438-444.

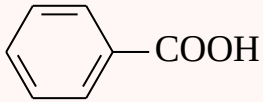
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 726-741.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 285-297.

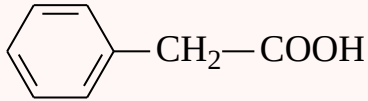
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 376-389.

Теоретичні основи. Види ізомерії

Ароматичними кислотами називають сполуки, що містять у молекулі одночасно ароматичне кільце і карбоксильну групу. Слід розрізняти кислоти в яких карбоксил зв'язаний безпосередньо з атомом Карбону кільця (ароматичні кислоти):

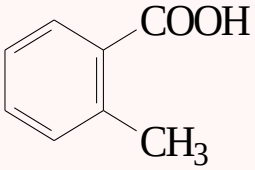


бензойна кислота
(бензенкарбонова кислота

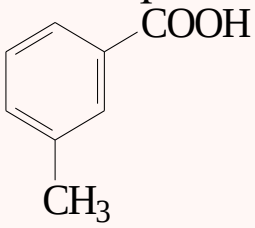


п-толуїлова кислота
(п-метилбензенкарбонова)

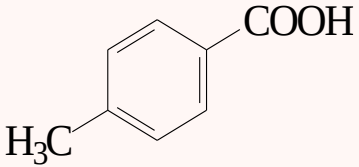
Бензойна кислота (бензенкарбонова) – найпростіша карбонова кислота, її найближчий гомолог може існувати в декількох ізомерних формах (***ізомерія положення***):



о-толуїлова кислота
(о-метилбензойна кислота



м-толуїлова кислота
(м-метилбензойна кислота

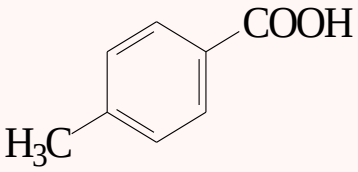


п-толуїлова кислота
(п-метилбензойна кислота)

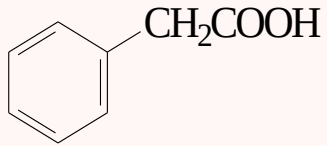
Класифікація. Номенклатура

Залежно від кількості карбоксильних груп, розрізняють ***монокарбонові, дикарбонові*** і ***полікарбонові*** кислоти.

Назви ароматичних карбонових кислот утворюються залежно від положення карбоксильної групи – у ядрі або у боковому ланцюзі:



n-толуїлова
(*n*-метилбензойна кислота)

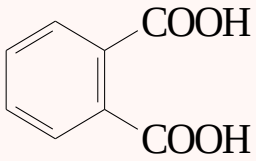


фенілоцтова
(2-фенілоцтова кислота)

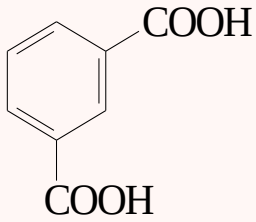
Останню речовину слід розглядати як похідну жирної (оцтової) кислоти, у якої атом Гідрогену вуглеводневого радикала заміщений на арильний радикал. Тому такі кислоти називаються жирно-ароматичними.

Номенклатура

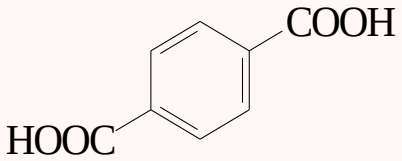
Назви ароматичних кислот будуються за тим самим принципом, що застосовується і в номенклатурі інших кислот. Диметилбензойні кислоти називаються ***ксилоловими кислотами***. Ароматичні карбонові кислоти з двома чи більше карбоксильними групами називаються дикарбоновими, трикарбоновими і т.ін. кислотами. Деякі з них наведені нижче:



бензен-1,2-дикарбонова кислота (фталева)



бензен-1,3-дикарбонова кислота (ізофталева)



бензен-1,4-дикарбонова кислота (терефталева)

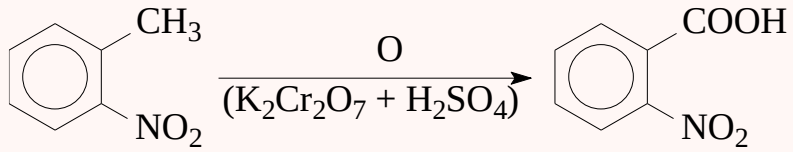
Терефталева кислота використовується для утворення синтетичного волокна лавсан (в США аналогічне волокно називають дакроном).

Способи утворення

Ароматичні кислоти можуть бути отримані всіма загальними способами синтезу кислот жирного ряду. Із спеціальних способів отримання ароматичних кислот з карбоксильною групою в бензеновому ядрі найбільш важливими є такі:

1. Окиснення гомологів бензену, а також різноманітних ароматичних сполук з заміщувачами у бокових ланцюгах. Окиснення толуену у найпростішу карбонову кислоту – бензойну, вперше виділену в XVII столітті при перегонці смоли бензою (звідси й виникла її назва), проводять у рідинній або газовій фазах.

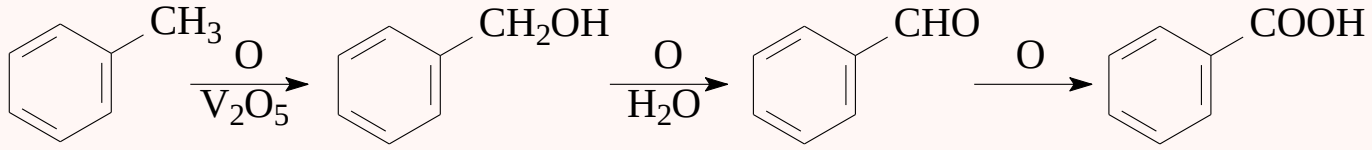
У першому випадку окисниками виступають хромова суміш, калій перманганат (у водному чи лужному середовищі):



о-нітротолуен о-нітробензойна кисота

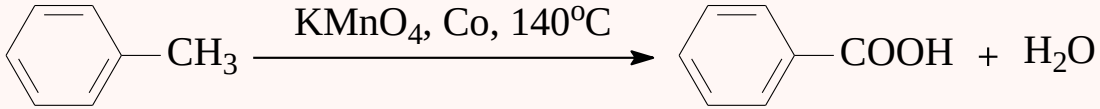
Способи утворення

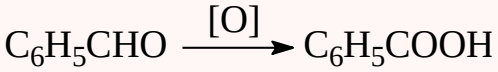
У другому – кисень повітря в присутності каталізатора при нагріванні. Наприклад, ванадій (V) оксиду при 773 К або хром(III) оксиду при 513 К і тиску в 250-300 ат.:



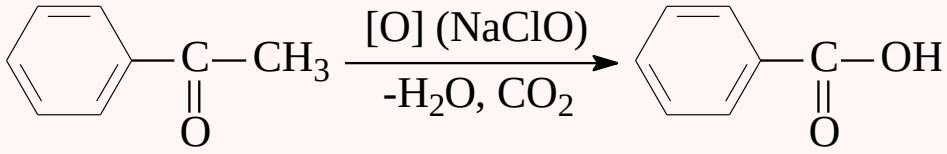
толуен — бензиловий спирт — бензойний альдегід — бензойна кислота

2. Реакції окиснення аренів, аренкарбальдегідів, метиларилкетонів





Способи утворення



3. Дія карбон(IV) оксиду і натрію на галогенозаміщені бензени (карбонізація арилнатрію)

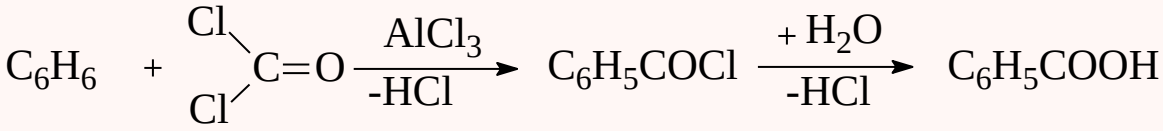
$$C_6H_5Cl + 2Na \xrightarrow[-NaCl]{} C_6H_5Na \xrightarrow{CO_2} C_6H_5COONa$$

4. Дія карбон(IV) оксиду на магнійорганічні сполуки

$$C_6H_5MgBr + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOMgBr \xrightarrow{HOH} C_6H_5COOH + Mg(OH)Br$$

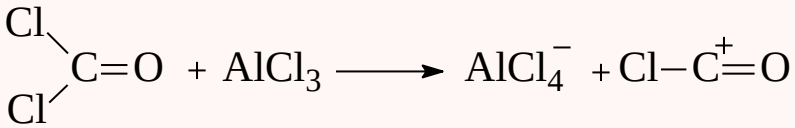
Способи утворення

5. Утворення карбоксильної групи за методом Фріделя– Крафтса:



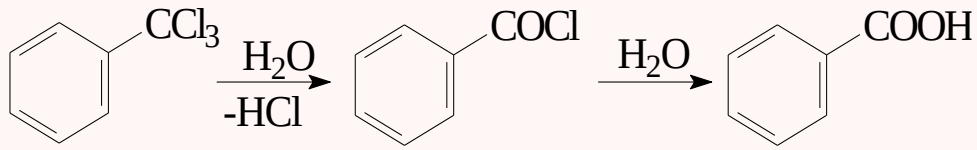
фосген хлорангідрид бензойної кислоти

Механізм цієї реакції S_E, аналогічний до раніше наведених реакцій ацилювання:



Способи утворення

6. Галогенування гомологів бензену та гідроліз продуктів галогенування. Із ароматичних вуглеводнів з метильними групами кислоти можуть утворюватись також шляхом попереднього галогенування вуглеводню і наступною взаємодією галогенопохідного з водою. Наприклад: при хлоруванні толуену утворюється бензотрихлорид, який при дії води легко перетворюється в бензойну кислоту. Одначе процес можна зупинити на стадії утворення хлористого бензоїлу, який утворюється також дією фосфор(V) хлориду на бензойну кислоту:



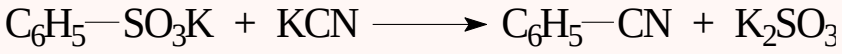
бензо-трихлорид

хлористий бензоїл

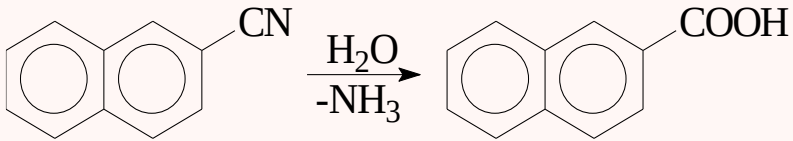
бензойна кислота

Способи утворення

7. Омилення нітрилів. Ціаногрупа може бути введена у бензенове ядро сплавленням солей сульфокислот з калій ціанідом:



Омилення (гідроліз) нітрилів доцільно застосовувати для утворення карбонових кислот нафталенового чи антраценового рядів:

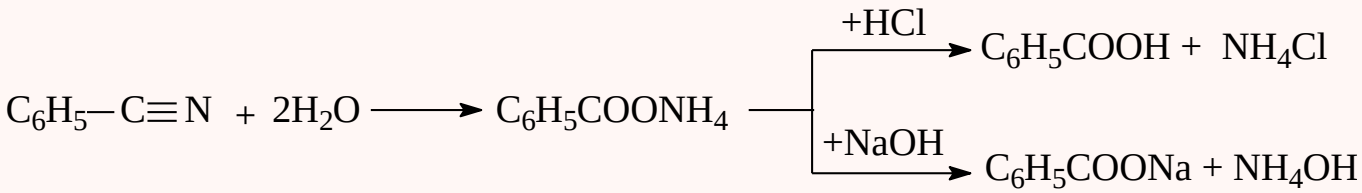


α-нафтонітрил α-нафтойна кислота

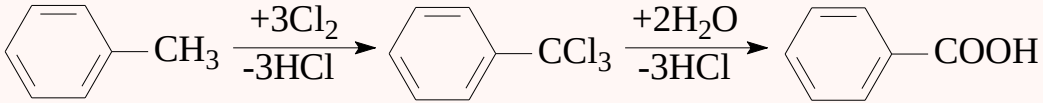
Способи утворення

2. Реакції гідролізу

2.1. Гідроліз нітрилів



2.2. Гідроліз тригалогенопохідних



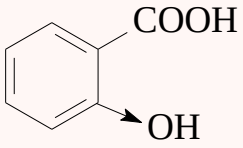
Фізичні властивості

Ароматичні кислоти – безбарвні кристалічні речовини з високою температурою кипіння і, особливо, плавлення (як правило вище 373 К). Найбільш високі температури плавлення у пара-ізомерів. У воді незначно розчиняються лише нижчі гомологи, причому краще у гарячій. Нижчі гомологи переганяються з водяною парою, добре розчиняються у спирті та ефірі. Вони є досить сильними кислотами і переважають жирні кислоти з відповідною кількістю атомів Карбону. Так, бензойна кислота має $K = 6,6 \cdot 10^{-5}$, а у толуїлових кислот величина константи дисоціації така: у орто-ізомера – $13,5 \cdot 10^{-5}$, мета-ізомера – $5,6 \cdot 10^{-5}$, у пара-ізомера – $4,3 \cdot 10^{-5}$.

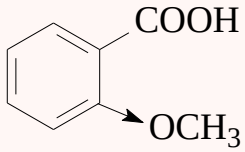
Вплив замісників у бензеновому ядрі на силу ароматичних кислот складний. Зокрема, їх кислотність не залежить від мезомерних (резонансних) ефектів, хоч існує тенденція до збільшення сили кислот під час переходу від замісників I роду до замісників II роду. Це пов’язано з тим, що негативний заряд карбоксилат-іона не може бути делокалізований на ароматичному ядрі.

Фізичні властивості

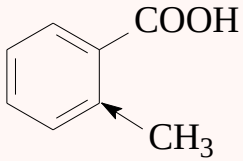
Замісники, які проявляють -*I*-ефект особливо в *орто*-положенні, збільшують кислотність, а ті, що провляють +*I*-ефект – зменшують. Так, *о*-метоксибензойна кислота сильніша, ніж *о*-толуїлова, яка, у свою чергу, сильніша за *п*-толуїлову:



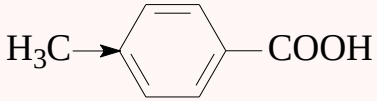
саліцилова кислота pKa=2,98



о-метоксибензойна кислота pKa=3,09

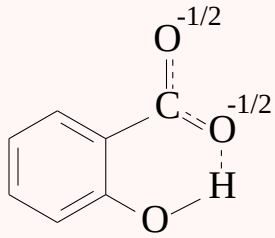


о-толуїлова кислота pKa=3,90



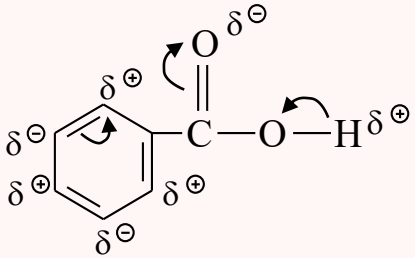
п-толуїлова кислота pKa=4,40

Крім того, наявність в *орто*-положенні груп, здатних утворювати водневі зв’язки, сприяє стабілізації карбоксилат-іона або силі кислоти, що бачимо на прикладі саліцилової кислоти:



Хімічні властивості

Хімічні перетворення ароматичних кислот проходять за участю карбоксильної групи та атомів Гідрогену у кільці. Карбоксильна група знижує електронну густину бензенового кільця переважно в орто- та пара-положеннях; одначе, її електрофільні властивості виражені слабкіше, ніж у нітро-, нітрильної, альдегідної, кетонної та сульфогруп. Ця обставина пояснюється тим, що в карбоксильній групі має місце внутрішнє супряження електрофільного карбонільного залишку з нуклеофільною гідроксильною групою:



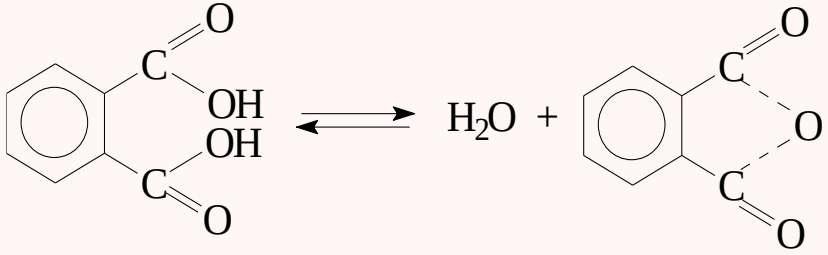
Ароматичні кислоти дають усі характерні реакції карбоксильної групи:

1. Утворення складних ефірів (естерів)

$$C_6H_5—CO—OH + H—O—CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5COOCH_3 + H_2O$$

Хімічні властивості

2. Утворення ангідридів. Деякі двоосновні кислоти утворюють ангідриди при відщепленні однієї молекули води від молекули кислоти. Наведене нижче рівняння показує утворення фталевого ангідриду:



бензен-1,2-дикарбонова кислота (фталева)

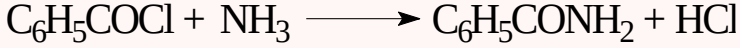
ізобензенфурандіол (фталевий ангідрид)

Ангідриди одноосновних ароматичних кислот утворюються дією хлористого бензоїлу на суху порошкоподібну натрієву сіль бензойної кислоти:

$$C_6H_5COCl + NaOOC{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}O{-}OC{-}C_6H_5 + NaCl$$

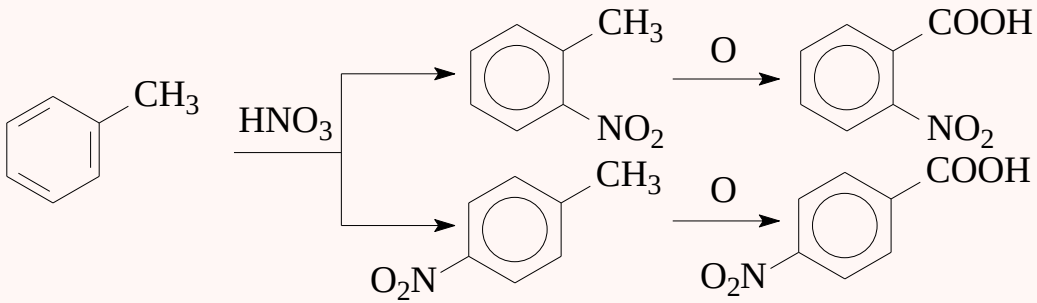
Хімічні властивості

3. Утворення амідів. Отримують дією амоніаку чи амоній карбонату на хлористий бензоїл:



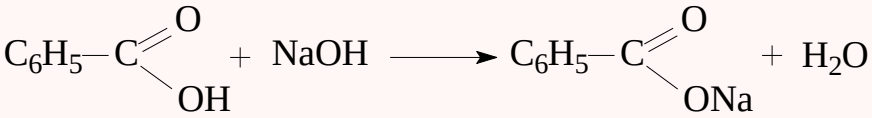
$$C_6H_5COCl + NH_3 \longrightarrow C_6H_5CONH_2 + HCl$$

4. Нітрування. Реакції заміщення при нагріванні (сульфування, галогенування) в ароматичному кільці кислот відбуваються в мета-положенні. Для отримання заміщених кислот в орто- та пара-положеннях заміщувачі вводяться в молекулу раніше утворення карбоксилу. Наприклад, нітрують толуен, а при окисненні нітротолуену утворюється *о*- чи *п*-нітробензойна кислота:



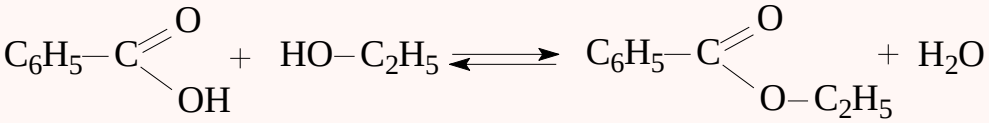
Хімічні властивості

5. Утворення солей



натрій бензоат

6. Утворення естерів

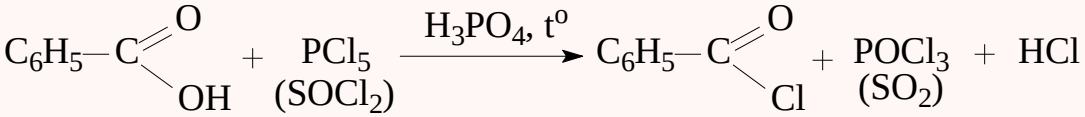


етиловий естер бензойної кислоти

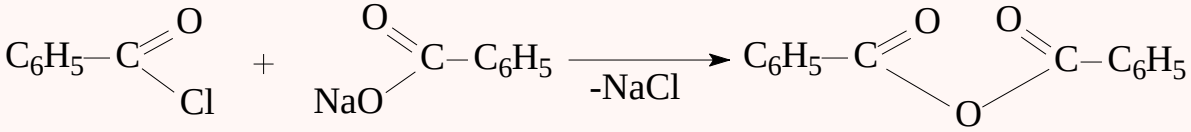
Об’ємні замісники, уведені в *о*-положення бензенового ядра, понижують швидкість естерифікації. За наявності двох замісників в *о*-положенні етерифікація може не відбуватися через стеричні перешкоди.

Хімічні властивості

3. Утворення галогенангідридів й ангідридів кислот

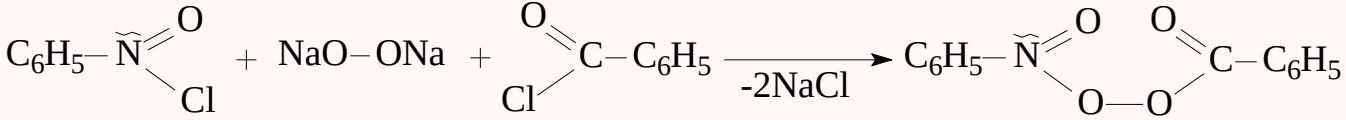


бензоїлхлорид



ангідрид бензойної кислоти

4. Отримання пероксиду бензоїлу: пероксид бензоїлу добре відомий як ініціатор вільнорадикальної полімеризації мономерів, що широко застосовують в промисловості. Його одержують з хлорангідриду бензойної кислоти за реакцією:



пероксид натрію

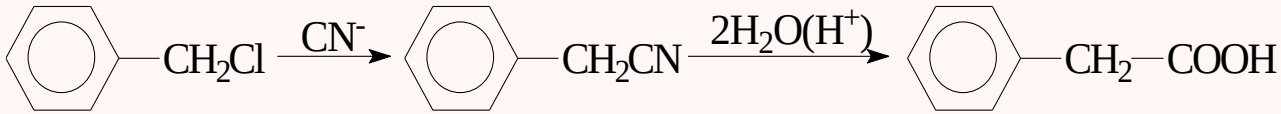
пероксид бензоїлу

Окремі представники

Бензойна кислота. Вперше отримана у 1608 році. Це безбарвні кристалічні пластинки або голки, що можуть плавитись при 394 К. Розчиняється у спирті, ефірі та хлороформі, погано – у воді. Її випари мають сильний подразнюючий запах. Міститься в деяких природних смолах і в невеликій кількості (для фармацевтичних цілей) одержують перегонкою бензойної смоли. У великих масштабах її отримують із толуену безпосереднім окисленням чи хлоруванням з наступним омиленням бензотрихлориду, що утворився. Бензойна кислота є важливою сировиною для синтезу. Вона дуже гарний антисептик і в невеликих концентраціях бензоат натрію використовується при консервуванні. У досить значній кількості вона використовується у виробництві барвників, є вихідним матеріалом для отримання пероксиду бензоїлу – одного із ініціаторів полімеризаційних процесів.

Окремі представники

Фенілоцтова (2-фенілетанова) кислота утворюється із бензилхлориду через фенілацетонітрил:



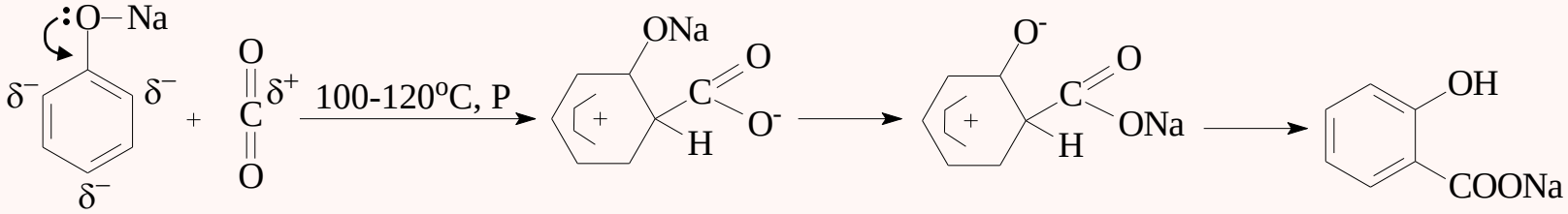
фенілацетонітрил

Ця кислота має метиленову групу з дуже рухливими атомами Гідрогену, реакційна здатність яких використовується в органічних системах. Кислота та її ефіри застосовуються у хімічній промисловості, у парфюмерії, а також для “віддушки” меду, восків; у медицині – при біосинтезі пеніциліну.

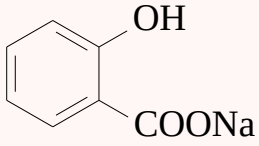
Окремі представники

Коричну кислоту (транс-ізомер) одержують реакцією Перкіна або конденсацією Кляйзена. Застосовують у виробництві лікарських речовин та в парфумерії.

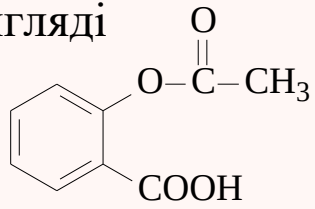
Саліцилову кислоту (о-гідроксибензойну) отримують карбоксилюванням фенолу за реакцією Г. Кольбе (1860 р.) – Р. Шмідта (1885 р.):



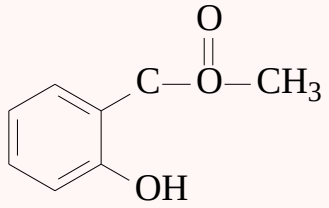
Використовують у медицині у вигляді



саліцилат натрію



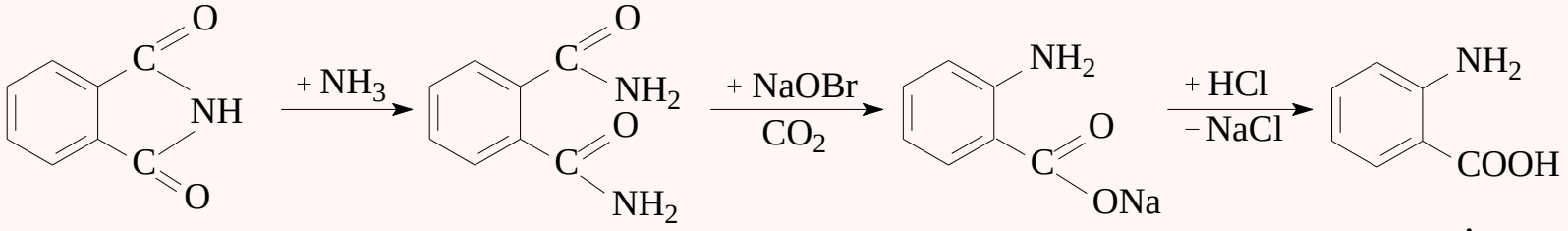
ацетилсаліцилова кислота (аспірин)



метилового естеру саліцилової кислоти

Окремі представники

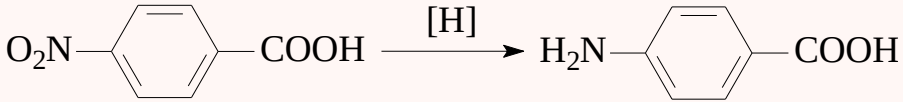
Антранілову (о-амінобензойну) кислоту отримують із фталевого ангідриду або із фталіміду за реакцією А. Гофмана (1881 р.):



фталімід — фталамінова кислота — антранілова кислота

Використовують для органічного синтезу, в аналітичній хімії і парфумерії.

п-Амінобензойну кислоту отримують відновленням *п*-нітробензойної кислоти:



Естери *п*-амінобензойної кислоти (анестизин, новокаїн) застосовують у медицині як болезаспокійливі засоби.

Тестові завдання

1. **Формула бензойної кислоти:**

   A C_6H_5COOH; **B** C_6H_5OH;

   C CH_3COOH; **D** C_6H_5CHO.

2. **Окисненням толуену отримують:**

   A бензойну кислоту; **B** ізофталеву кислоту;

   C фталеву кислоту; **D** терефталеву кислоту.

3. **Нафтойну кислоту отримують шляхом гідролізу:**

   A метилнітрилу; **B** фенілнітрилу;

   C нафтонітрилу; **D** етилнітрилу.

4. **Реакцію дегідратації фталевої кислоти отримують:**

   A етилбензоат; **B** фталевий ангідрид;

   C натрій бензоат; **D** метилбензоат.

Тестові завдання

5. Антранілова кислота містить у своєму складі функціональні групи:

A аміногрупу і карбоксильну групу; **B** аміногрупу;

C гідроксильну; **D** карбоксильну групу.

6. Анестезин і новокаїн – болезаспокійливі засоби, які є естерами:

A п-нітробензойної кислоти; **B** антранілової кислоти;

C о-нітробензойної кислоти; **D** п-амінобензойної кислоти.

7. Фенілоцтова кислота має формулу:

A $C_6H_5CH_2COOH$; **B** C_6H_5OH;

C C_6H_5COOH; **D** C_2H_5COOH.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

8. Ізофталева кислота містить у своєму складі дві карбоксильні групи, які розташовані у положенні:

A мета; **B** пара;

C орто; **D** мезо.



9. Гідролізом бензотрихлориду отримують:

A бензойну кислоту; **B** фенілоцтову кислоту;

C фталеву кислоту; **D** терефталеву кислоту.

10. Нафтойна кислота має:

A два ароматичних ядра; **B** дві карбоксильні групи;

C два ароматичних ядра і дві карбоксильні групи; **D** одне ароматичне ядро і одну карбоксильну групу.

Тема 10.
Фенолокислоти



План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Номенклатура
4. Види ізомерії
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 445-451.

2. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 363-367.

3. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 428-433.

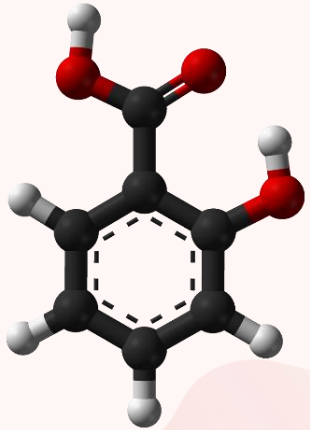
4. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 732-733.

Теоретичні основи

Фенолокислоти – похідні ароматичних вуглеводнів, у молекулах яких атоми Гідрогену бензенового ядра заміщені на карбоксильні (–COOH) і гідроксильні (–OH) групи. Їх іноді розглядають як ароматичні кислоти, в молекулах яких атом Гідрогену бензенового ядра зміщений на гідроксильні групи.

Фенолокислоти одночасно мають властивості карбонових кислот і фенолів. Крім того, для них характерні властивості, зумовлені наявністю в молекулі обох видів функціональних груп і бензенового ядра.

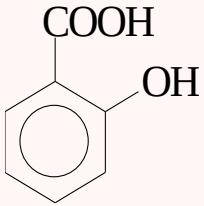
Фенолокислоти дуже поширені у природі, тому їх можна добути з природної сировини такі як: глід криваво-червоний, горбина чорноплідна, прополіс. Фенолокислоти є основним компонентом (55-85 %) залишку від перегонки деревної смоли (пек деревний).



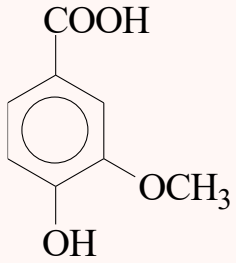
Класифікація

За структурним типом (кількістю атомів Карбону у вуглеводневому радикалі)

С6-С1 ряд (похідні бензойної кислоти):

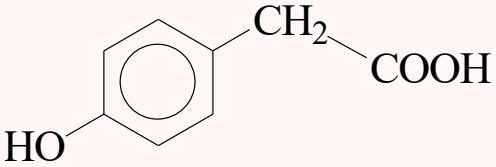


саліцилова кислота

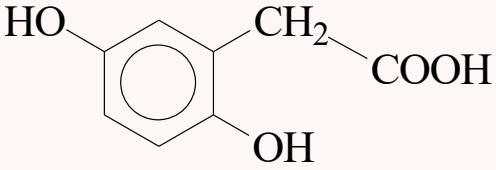


ванілінова кислота

С6-С2 ряд (похідні фенілацетатної кислоти):

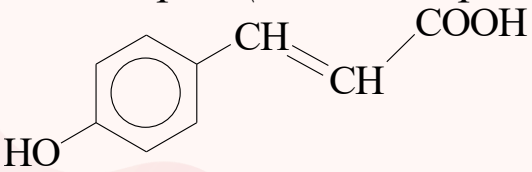


n-гідроксифеніл-ацетатна кислота

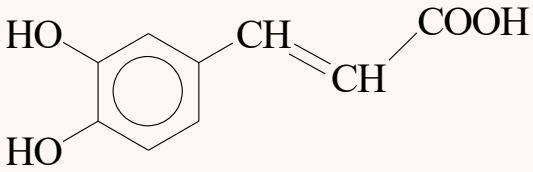


2,5-дигідрокси-фенілацетатна кислота

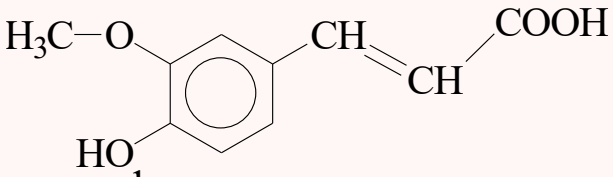
С6-С3 ряд (похідні коричної кислоти):



n-кумарова кислота (4-гідроксикорична)



кавова кислота, (3,4-діоксикорична)

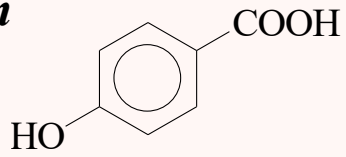


ферулова кислота, 3-метокси-4-гідрокси-корична кислота

Класифікація

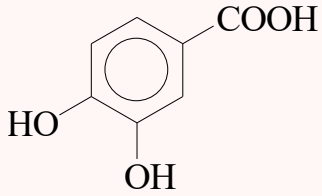
За кількістю гідроксильних груп

Моногідроксифенолокислоти:



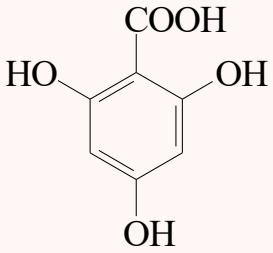
п-оксибензойна

Дигідроксифенолокислоти:

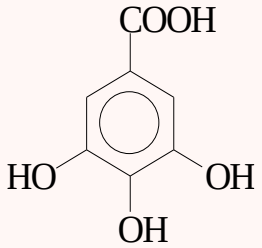


протокатехова кислота
3,4-дигідроксибензойна кислота

Тригідроксифенолокислоти:



2,4,6-тригідрокси-
бензойна кислота



галова
кислота

За розміщенням груп (на прикладі моногідроксибензойних кислот)

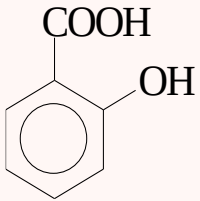
орто-ізомери (2-гідроксибензойна (саліцилова) кислота)

мета-ізомери (3-гідроксибензойна кислота)

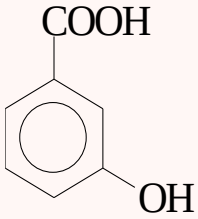
пара-ізомери (4-гідроксибензойна кислота)

Види ізомерії. Номенклатура

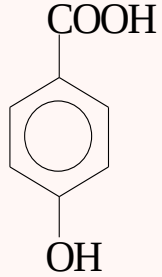
Для фенолокислот характерна ***ізомерія положення карбоксильних і гідроксильних груп*** (орто-, мета- і пара-положення). Найчастіше фенолокислоти називають історичними назвами (наприклад, саліцилова, галова тощо), але іноді і раціональними назвами (наприклад, саліцилова – оксибензойна кислота). Згідно з номенклатурою IUPAC фенолокислоти відносять до ароматичних гідроксикислот. Наприклад, саліцилова кислота називається 2-гідроксибензойна кислота. Нижче наведено декілька формул ізомерних фенолокислот і їх найменувань:



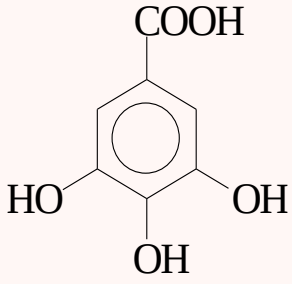
2-гідроксибензойна (саліцилова) кислота



3-гідроксибензойна кислота



4-гідроксибензойна кислота



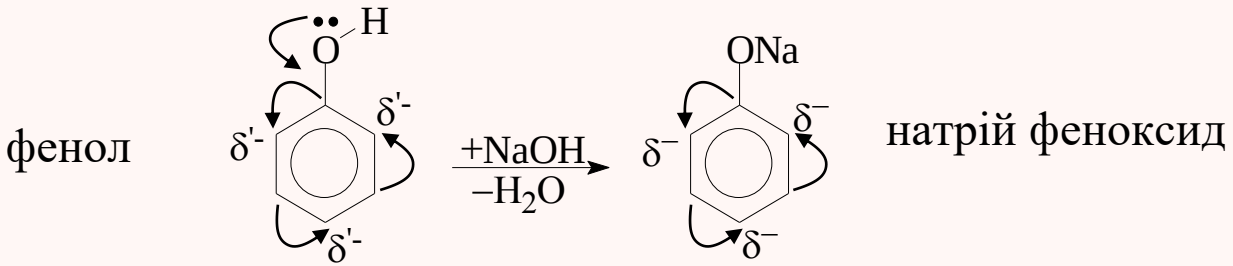
тригідроксибензойна (галова) кислота

Способи утворення

Кислоти одержують із природної сировини і синтетичним шляхом.

1. Отримання із рослинних матеріалів. Джерелом фенолокислот найчастіше є продукти рослинного походження, в яких кислоти знаходяться у вільному або зв'язаному станах (у вигляді естерів). Якщо залишки фенолокислот входять до складу естерів, то проводять гідроліз і одержують кислоти, після чого використовують різні методи виділення (наприклад, екстракцію, сублімацію) та ідентифікації.

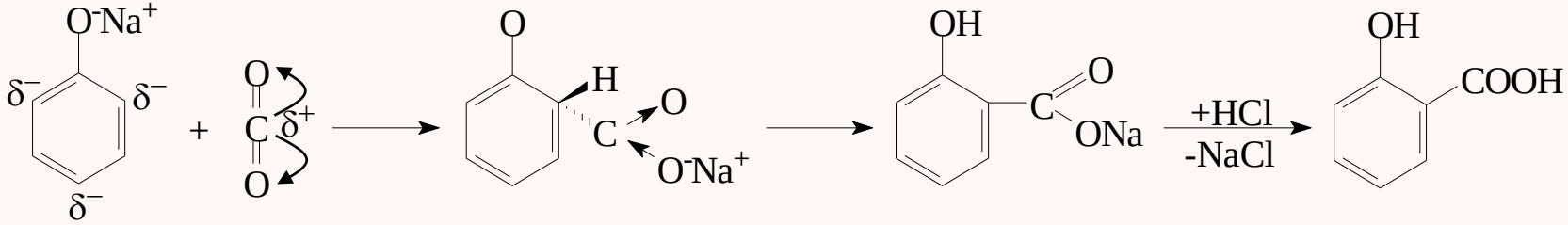
2. Синтез за методом Кольбе. Для цього фенол переводять у фенолят (феноксид) натрію. Наявність часткового негативного заряду біля атома Оксигену фенолокислоти (феноксидіону) обумовлює сильні електроно-донорні властивості і дає можливість активно вступати в реакції електрофільного заміщення з натрій гідроксидом:



$\delta^- > \delta'^-$

Способи утворення. Фізичні властивості

При взаємодії сухого натрій феноляту з карбон(IV) оксидом при температурі 398 К і тиску 506,5 кПа через проміжну сполуку утворюється натрій саліцилат, який після взаємодії з мінеральною кислотою перетворюється в саліцилову кислоту:



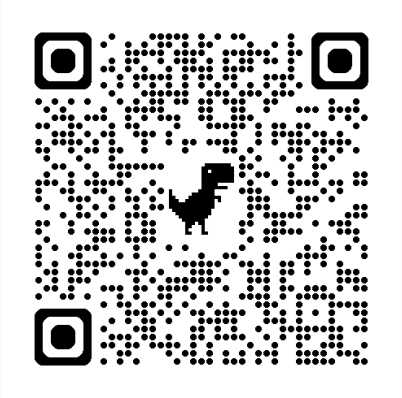
натрій саліцилат

саліцилова кислота

Фенолокислоти – тверді кристалічні речовини, мають високі температури плавлення і кипіння. Сполуки з однією гідроксильною групою погано розчинні у воді, з двома і трьома – добре розчиняються. Деякі представники мають специфічний запах і гіркий смак. Фенолокислоти, які мають у своєму складі один фенольний гідроксил, порівняно малорозчинні у холодній воді, однак добре розчиняються в гарячій воді та багатьох органічних розчинниках. Зі збільшенням числа фенольних гідроксилів розчинність фенолокислот збільшується.

Хімічні властивості

Фенолокислоти – органічні речовини зі змішаними функціями. Для них типові основні властивості усіх карбонових кислот і фенолів, що обумовлені наявністю в молекулі двох видів функціональних груп – карбоксильної та гідроксильної.



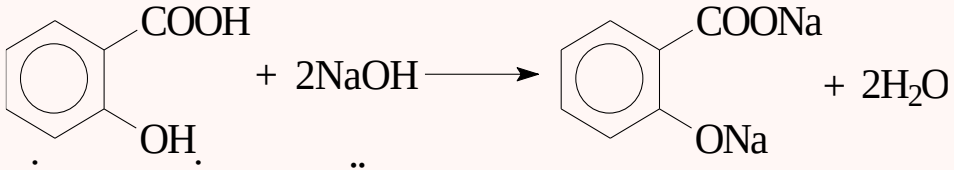
Часто на прояв певних хімічних властивостей впливає взаємне розміщення цих груп (орто-, мета- і пара-положення).

Крім того, частина хімічних властивостей у фенолокислот зумовлена і реакціями, у які здатні вступати карбонові радикали.

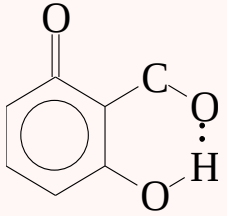
Кислота має два центри кислотності – карбоксильну і гідроксильну групи, а також сильні кислотні властивості (pKa 2,98), причому у орто-ізомеру вони більш виражені, ніж у мета- і пара-ізомерів.

Хімічні властивості

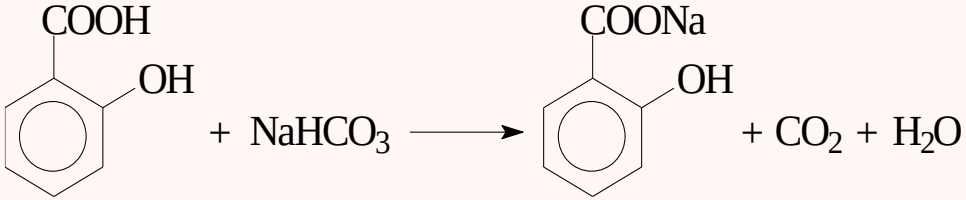
1. Утворення фенолятів. Наявність у молекулі саліцилової кислоти двох центрів кислотності дозволяє їй утворювати феноляти за гідроксильною групою:



Підвищена кислотність саліцилової кислоти зумовлена тим, що її аніон додатково стабілізується внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Цьому сприяє орто-розміщення двох різних функціональних груп:



Саліцилова кислота вступає в реакцію навіть із слабкими мінеральними кислотами, витісняючи їх із відповідних солей:



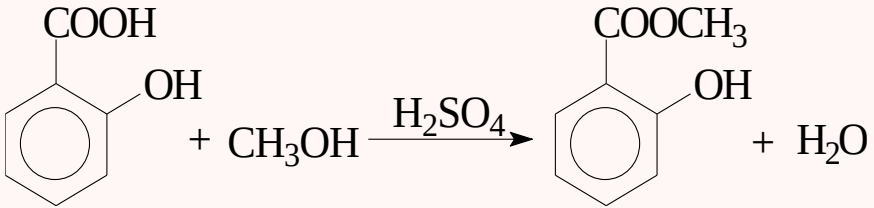
саліцилова кислота — натрій саліцат

Хімічні властивості

I. Реакції карбоксильної групи. Фенокислоти вступають в усі реакції хімічні реакції, що характерні для карбонових кислот.

1.1. Реакція естерифіції (за карбоксильною групою). Фенолокислоти як і карбонові кислоти, завдяки наявності карбоксильної групи утворювати естери.

Наприклад, при взаємодії саліцилової кислоти з метиловим спиртом утворюється метилсаліцилат, який використовується у медицині і ветеринарії:

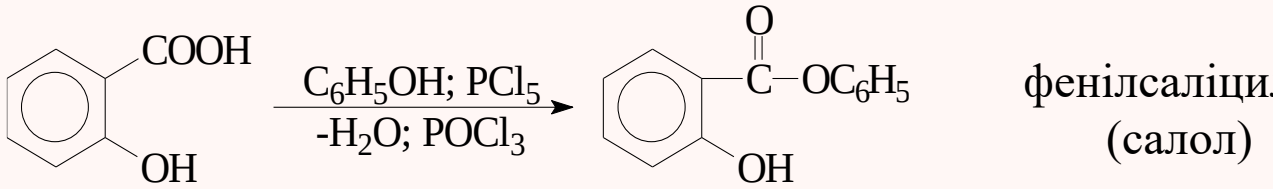


метилсаліцилат

Метиловий естер саліцилової кислоти (метилсаліцилат) використовують у вигляді мазей, розтирань, емульсій для лікування ревматизму суглобів. Це – безбарвна рідина з характерним ароматним запахом. Майже не розчиняється у воді, змішується з етанолом, жирними та ефірними маслами.

Хімічні властивості

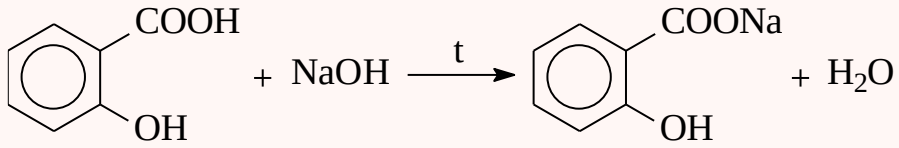
При взаємодії саліцилової кислоти і фенолу утворюється фенілсаліцилат, або салол. Оскільки саліцилова кислота не може безпосередньо вступати в реакцію з фенолом, її карбоксильну групу спочатку хлорують, а потім із хлорангідриду одержують фенілсаліцилат:



фенілсаліцилат (салол)

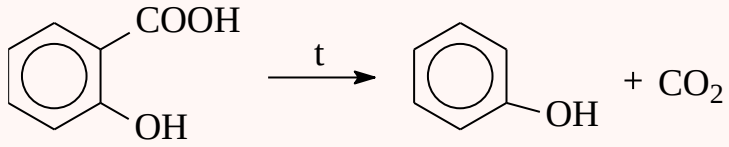
Салол – кристалічна речовина зі слабким ароматним запахом, майже не розчиняється у воді, добре розчинна у етанолі, хлороформі та діетиловому етері. Використовують його як бактерицидний лікувальний засіб, має антисептичні та дезодоруючі властивості. Як зовнішнє, використовується у вигляді порошків для присипок.

1.2. Утворення солей. Фенолокислоти, як і карбонові кислоти утворюють солі. Наприклад, утворення саліцилату натрію при взаємодії саліцилової кислоти та їдкого натру:



Хімічні властивості

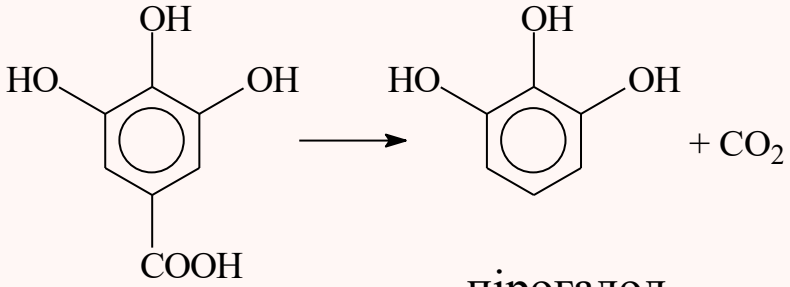
1.3. Розкладання при нагріванні. Фенолокислоти при нагріванні розкладаються з утворенням фенольних сполук та вуглекислого газу. Наприклад, при нагріванні саліцилова кислота розкладається на фенол і вуглекислий газ:



саліцилова кислота фенол

Галова кислота при нагріванні втрачає карбоксильну групу й перетворюється на трьохатомний фенол – пірогалол.

галова кислота

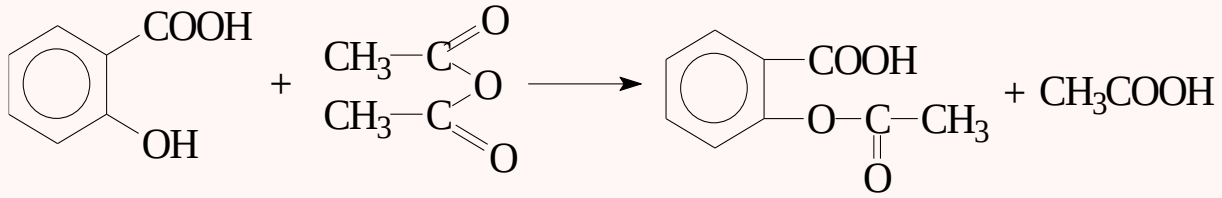


пірогалол

Хімічні властивості

II. Реакції фенольної групи. Саліцилова кислота за рахунок гідроксильної групи здатна вступати у всі реакції, що характерні для фенолів.

2.1. Реакція естерифікації саліцилової кислоти з оцтовою кислотою, що дозволяє одержати лікарський препарат – ***ацетилсаліцилову кислоту***, або ***аспірин***. Як ацилюючий агент при одержанні ацетилсаліцилової кислоти застосовують оцтовий ангідрид:

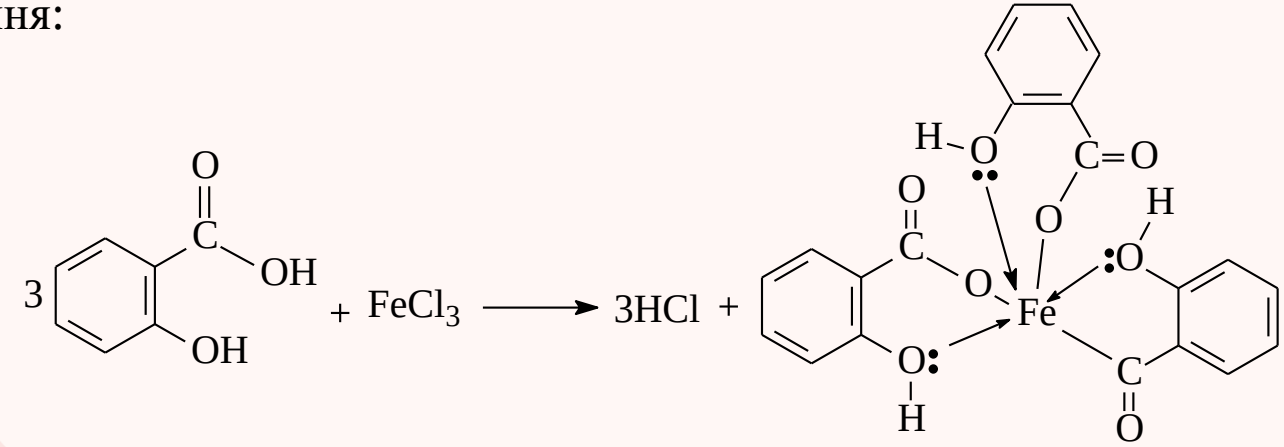


Ацетилсаліцилова кислота – білі голчасті кристали або пластинки з слабко-кислим смаком і запахом. Погано розчиняється у воді, краще – у етанолі та діетиловому етері. Застосовується як жарознижувальний і болезаспокійливий засіб при невралгіях і застудних захворюваннях, часто – в комбінаціях з іншими медикаментами (кофеїном, антипірином тощо). Легко гідролізується в кишковому тракті до саліцилової і оцтової кислот. Ця властивість лежить в основі лікувальної дії медикаменту, що слід враховувати і при зберіганні препарату.

Хімічні властивості

При утворенні естеру галової кислоти одна молекула галової кислоти реагує своїм карбоксилом, інша – фенільним гідроксилом. Китайський танін є глюкозидом дигалової кислоти та глюкози.

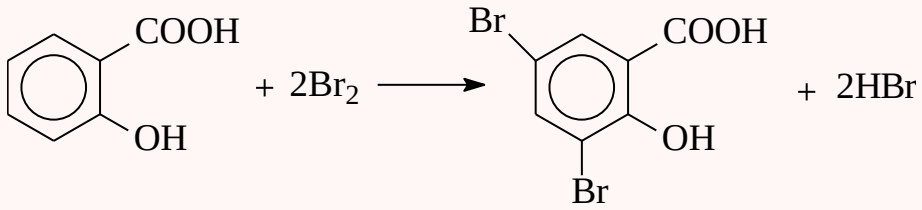
2.2. Реакція з ферум (III) хлоридом. Нерідко виникає необхідність у виявленні наявності саліцилової кислоти та інших фенолокислот в консервованих продуктах. При додаванні розчину ферум (III) хлориду до саліцилової кислоти виникає фіолетове забарвлення:



Хімічні властивості

Забарвлення виникає в результаті утворення комплексних солей при взаємодії фенольних груп молекул фенолокислоти з молекулою ферум (III) хлориду. Саліцилова кислота легко взаємодіє з ферум (III) хлоридом і утворює продукт реакції синьо-чорного кольору (***чорнило***).

III. Реакція нуклеофільного заміщення з галогенами. Наявність у молекулі фенолокислот фенольних груп (–OH) дає їм змогу вступати в реакції заміщення атомів Гідрогену бензенового ядра на атоми галогену за звичайних умов. Бензойна кислота і звичайні ароматичні кислоти у такі реакції не вступають. Фенольна група в молекулі саліцилової кислоти діє як замісник першого роду – спрямовує атомні групи та окремі атоми на заміщення атомів гідрогену бензенового ядра в о- і п-положення відносно себе:



Окремі представники

Саліцилова кислота (о-оксибензойна кислота)

$HO–C_6H_4–COOH$ – білі дрібні голчасті кристали або легкий кристалічний порошок без запаху, солодкувато-кислого смаку, погано розчиняється у воді, краще – в етанолі, ацетоні, діетиловому етері, плавиться при 432 К. Вперше виділена в чистому вигляді з кори верби (лат. *salix* – верба), звідки пішла її назва. Нею багата гаультерова олія. Солі й естери саліцилової кислоти називаються саліцилатами. Може бути одержана синтетично – методом А. Кольбе. У вільному стані саліцилову кислоту застосовують як зовнішньо (у вигляді мазей, розчинів, розтирань, присипок тощо) – сильний бактерицидний засіб і специфічний препарат для лікування ревматизму, а також для синтезу багатьох лікарських препаратів (ацетилсаліцилової кислоти, метилсаліцилату, салолу тощо), запашних речовин, барвників.



Адольф Вільгельм Герман Кольбе (27.09.1818 – 25.11.1884 рр.) німецький хімік-органік

Окремі представники

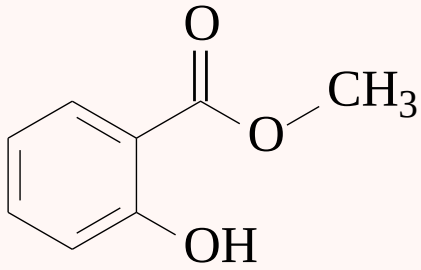
Галова кислота ***(3,4,5-триоксибензойна кислота)*** $C_6H_2(OH)_3COOH$ – кристалічна речовина, погано розчинна у воді, добре – в етанолі, діетиловому етері, плавиться при 513 К (з розкладанням). Міститься в чаї, корі дуба, чорнильних горішках, дубильних речовинах. Вперше одержана у Франції з кори дуба. Використовується як сильний відновник.

Танін – аморфний порошок жовтуватого кольору, добре розчиняється у воді, сильно в'яжучий на смак. Використовується у шкіряній промисловості для дублення шкір і хутряних виробів. У хімічному аналізі його застосовують як алкалоїдний реактив. Особливо багато таніну (25 – 75%) міститься в так званих чорнильних горішках-наростах на листі деяких видів дуба, комах, що утворюються в результаті уколу, – горіхотворок. У медичній і ветеринарній клінічній практиці розчини таніну застосовують при лікуванні багатьох захворювань – опіків, проносів, як кровоспинний засіб. Розчини таніну осаджують алкалоїди, і їх застосовують як протиотруту при отруєннях алкалоїдами, які попадають до складу їжі (у людей) і кормів (у тварин).

Окремі представники

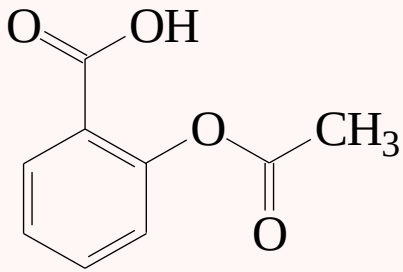
Натрій саліцилат $C_6H_4(OH)COONa$ – кристалічна речовина, сіль саліцилової кислоти, добре розчиняється у воді й органічних розчинниках, використовується в медицині і ветеринарії як протиревматичний і жарознижувальний засіб, сировина для добування інших лікарських засобів. Належить до протиревматичних та жарознижувальних препаратів. Він добре розчиняється у воді і не дратує кишківник. Ця сіль також використовується у виробництві деяких подвійних солей, наприклад, з кофеїном (*Coffenium nitrosalicyylicum*).

Метилсаліцилат (метиловий естер саліцилової кислоти) входить до складу ефірного масла рослини *Gaulteria*. Отримують переважно шляхом метилювання саліцилової кислоти. Цей естер являє собою маслоподібну рідину з дуже сильним характерним запахом.



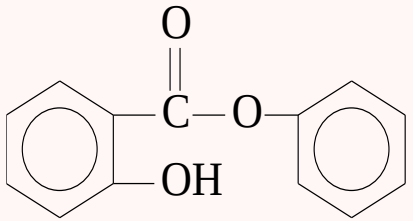
Окремі представники

Ацетилсаліцилова кислота – біла кристалічна речовина, естер саліцилової кислоти. Застосовується в медицині й ветеринарії як жарознижувальний, протизапальний, антиревматичний і антиневралгічний засіб. В тканинах організму відбувається поступовий гідроліз ацетилсаліцилової до саліцилової і ацетатної кислот, що лежить в основі механізму дії медикаменту. Ця речовина є естером, що утворився внаслідок взаємодії оцтової і саліцилової кислот, причому остання реагує як фенол. Ацетилсаліцилову кислоту можна отримати, діючи на саліцилову кислоту концентрованной оцтовою кислотою або оцтовим ангідридом. Ацетилсаліцилова кислота є кристалічною речовиною слабокислого смаку. На відміну від саліцилової кислоти вона не дає реакції з ферум (III) хлоридом, оскільки не має вільного фенольного гідроксилу.



Окремі представники

Фенілсаліцилат або салол (мусол) $HOC_6H_4(CO)OC_6H_5$ – кристалічна речовина, похідне саліцилової кислоти. Салол – кристалічний порошок, дуже погано розчинний у воді. Має вільний фенольний гідроксил. Вперше був отриманий польським хіміком М.В. Ненцким.

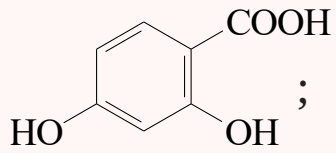


Внаслідок малої розчинності у воді салол у водних розчинах не дає реакції забарвлення з ферум (III) хлоридом, проте його спиртові розчини забарвлюються від ферум (III) хлориду у фіолетовий колір. Салол гідролізується поволі.

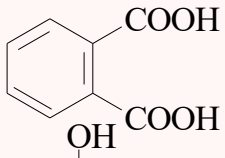
Використовується в медицині і ветеринарії як дезинфікуючий засіб при лікуванні деяких кишкових захворювань, а також при ревматизмі. Дезинфікуюча дія салолу пов’язана з його гідролізом і звільненням при цьому саліцилової кислоти і фенолу.

Тестові завдання

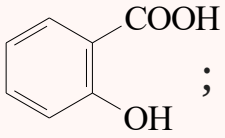
1. Яка із наведених формул відповідає саліциловій кислоті:

A 

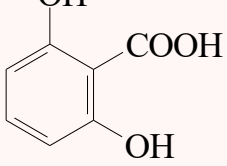
;

B 

;

C 

;

D 

.

2. При нагріванні фенолокислоти досить легко піддаються декарбоксилуванню. Продуктом декарбоксилування саліцилової кислоти є:

A резорцин; **B** піроглол;

C бензенова кислота; **D** фенол.

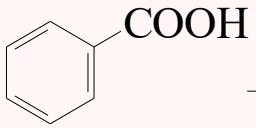
3. Який лікарський препарат утвориться при взаємодії саліцилової кислоти з оцтовим ангідридом:

A саліциламід; **B** аспірин;

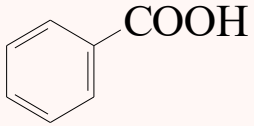
C фенілсаліцилат; **D** бензилсаліцил.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

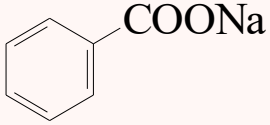
4. Вкажіть реакцію, за якою можна одержати саліцилову кислоту:

A 

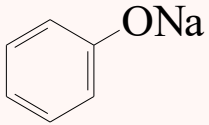
;

B 

;

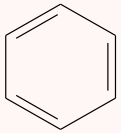
C 

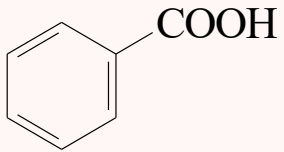
;

D 

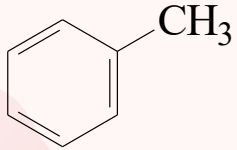
.

5. Яка з наведених сполук при додаванні розчину ферум (III) хлориду дає темно-фіолетове забарвлення:

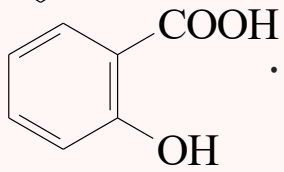
A 
;

B 

;

C 

;

D 

.

Тестові завдання

6. Якісною реакцією на саліцилову кислоту є взаємодія з:

A H_2SO_4; **B** $FeCl_3$;

C CH_3COOH; **D** NaOH.

7. Як називається реакція взаємодії саліцилової кислоти з оцтовим ангідридом, яка приводить до утворення ацетилсаліцилової кислоти:

A приєднання; **B** ацилювання;

C естерифікації; **D** перегрупування.

8. Який реагент використовується для одержання аспірину із саліцилової кислоти:

A C_2H_5ONa; **B** NaOH;

C $(CH_3CO)_2O$; **D** CH_3Cl.

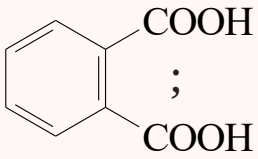
Тестові завдання

9. Який реагент використовують для того щоб відрізнити фенол від саліцилової кислоти:

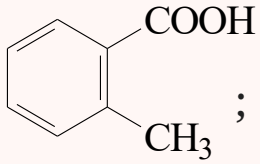
A Br_2; **B** $FeCl_3$;

C $NaHCO_3$; **D** NaOH.

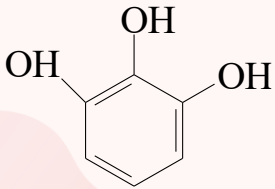
10. Вкажіть яка із наведених речовин відноситься до фенолокислот:

A 

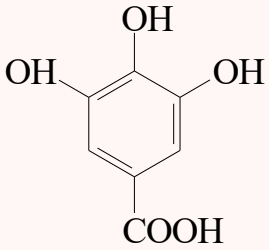
;

B 

;

C 

;

D 

.

Тема 11. Ароматичні аміни



План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Номенклатура
4. Види ізомерії
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: “Центр Європи”. С. 662-671.

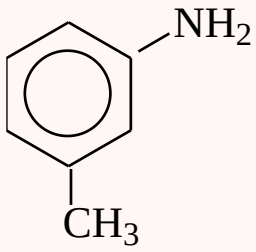
2. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: “Дакор”. С. 314-323.

3. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 377-393.

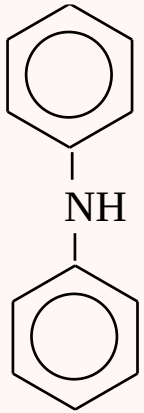
4. Іващенко О., Копанцева Л., (2023). Органічна хімія. Полтава: ПДМУ. С. 148-149.

Теоретичні основи. Класифікація

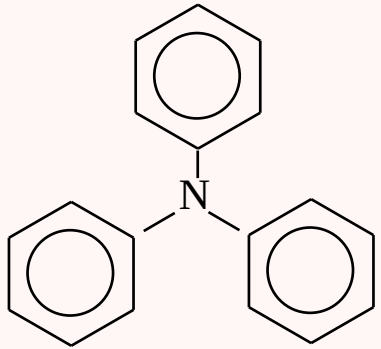
Сполуки з групами $–NH_2$, –NHR (–NHAr) або $–NR_2$ ($–NAr_2$), які безпосередньо сполучені з бензеновим ядром, називаються ***ароматичними амінами (ариламінами).*** Вони поділяються на ***ароматичні*** й ***жирно-ароматичні***, або алкілароматичні, у яких з атомом Нітрогену сполучені арильні та алкільні групи. Як похідні амоніаку арени поділяють на ***первинні, вторинні й третинні***.



м-Толуїдин
(первинний)



Дифеніламін
(вторинний)



Трифеніламін
(третинний)

Номенклатура

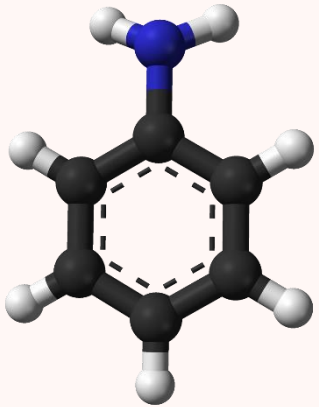
За систематичною номенклатурою для ариламінів використовують суфікс *-амін*, який додають до назви арену, наприклад бензиламін, або, якщо вона є основною групою, префікс *аміно-*, наприклад *n*-амінобензойна кислота. Але переважно застосовують дозволені правилами IUPAC тривіальні назви:

анілін $C_6H_5 – NH_2$

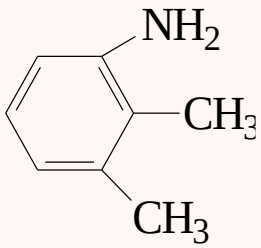
анізидин $CH_3O – C_6H_4 – NH_2$

метилфеніламін $C_6H_5 – NH – CH_3$

толуїдин $CH_3 – C_6H_4 – NH_2$

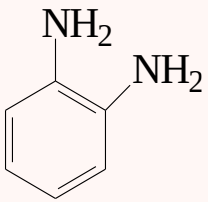


ксилідин

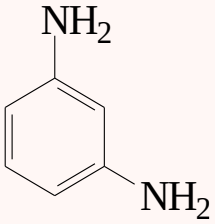


Номенклатура

Сполуки, що містять дві аміногрупи, безпосередньо приєднані до циклічного ядра, називаються діамінами. Їх назви утворюють введенням суфікса -*діамін* до назви вихідної сполуки або до назви багатовалентного радикалу:



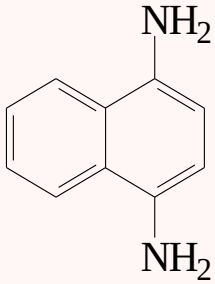
о-фенілендіамін



м-фенілендіамін



п-фенілендіамін

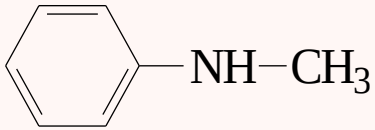


1,4-нафталендіамін

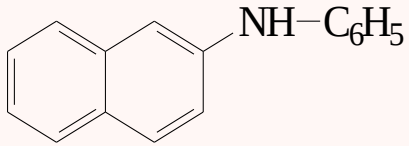
Назви симетричних вторинних і третинних амінів утворюють введенням до назви радикалу числівників *ди* або *три*, відповідно, і суфікса -*амін*, наприклад, дифеніламін.

Номенклатура

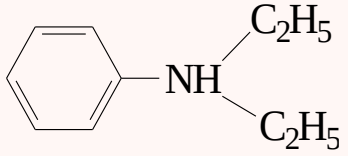
Несиметричні вторинні і третинні аміни позначають як N-заміщені найбільш складного первинного аміну. Наприклад:



N-метиланілін

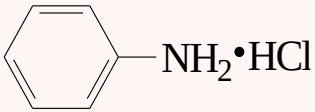


N-феніл-2-нафтиламін

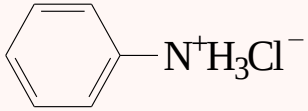


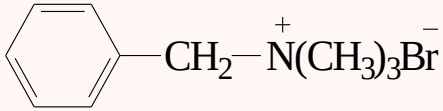
N, N-діетиланілін

Назви солей аренамінів утворюють заміною суфікса -*амін* або назви *анілін* на *амоній*, або *аніліній* відповідно:



або





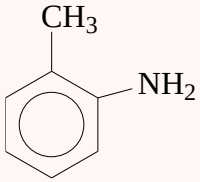
аніліній хлорид або хлористий аніліній (анілін гідрохлорид)

бензилтриметиламоній бромід або бромистий бензилтриметиламоній

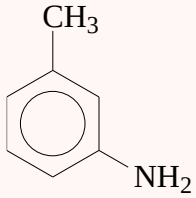
Види ізомерії

Для ароматичних амінів характерні два види ізомерії.

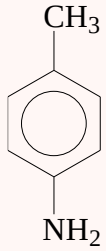
1. Структурна ізомерія (ізомерія карбонового скелета): зміна положення алкільних груп у бічних ланцюгах, приєднаних до ароматичного ядра.



о-толуїдин

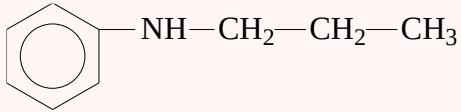


м-толуїдин

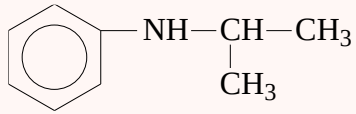


п-толуїдин

2. Ізомерія положення аміногрупи: розташування аміногрупи в різних положеннях відносно інших замісників на ароматичному кільці (орто-, мета-, пара-положення). Наприклад, толуїдини можуть бути орто-, мета- або пара-ізомерами.



N-пропіланілін



N-ізопропіланілін

Способи утворення

Головні методи одержання основних амінів полягають у відновленні нітросполук, амонолізі галогенаренів та процесах алкілювання, арилювання.

1. Відновлення нітро- та інших нітрогеновмісних сполук. Відновлення нітрогеновмісних сполук (нітроаренів, нітрозоаренів, аренгідроксиламінів, нітрилів, азосполук тощо) дозволяє одержувати відповідні аміни. Промислового значення набув метод каталітичного відновлення нітробензену в присутності міді (парофазний метод) або нікелю Ренея (рідкофазний метод):

$$C_6H_5{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{200\text{-}300^oC,\ Ni} C_6H_5{-}NH_2 + 2H_2O$$

Існує значна кількість відновлювальних систем: H_2 в присутності Ni, Cu, Pd; Fe + HCl, Sn + HCl, H_2S, Na_2S, NaHS тощо. Часто в промисловості відновником виступають чавунні ошурки в присутності невеликої кількості хлоридної кислоти.

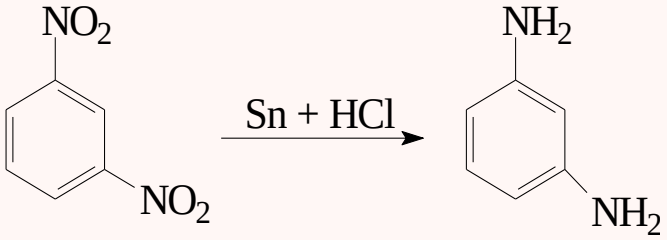
Способи утворення

Вважають, що спочатку залізо взаємодіє з гідроген хлоридом з утворенням електроліту хлориду феруму (II), який каталізує реакцію і зв'язує Оксиген нітрогрупи:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

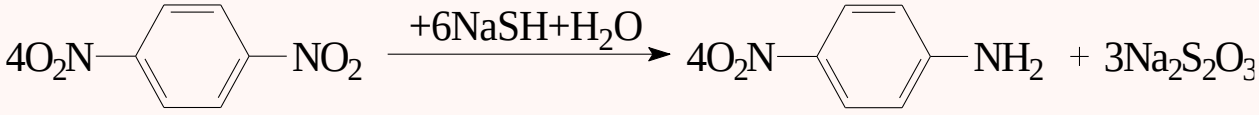
$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow{95^oC} 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

Аналогічно з динітроаренів добувають ароматичні діаміни, наприклад:



Специфічними відновниками є сульфіди або гідросульфіди лужних металів, які відновлюють лише одну нітрогрупу з двох:

Способи утворення



n-динітробензен *n*-нітроанілін

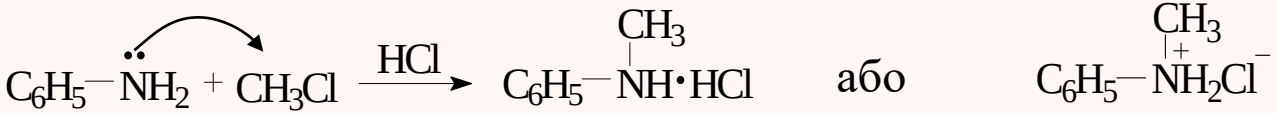
2. Амоноліз галогенаренів. Під час амінування (амонолізу) галогенопохідних аренів одержують відповідні первинні аміни, завдяки нуклеофільному заміщенню галогену аміногрупою в жорстких умовах у присутності мідного каталізатора або через ариновий механізм з утворенням дегідробензену:



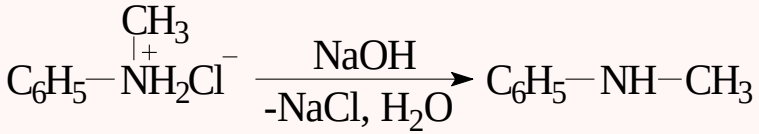
За наявності в *о*-або *п*-положенні щодо атома хлору сильноакцепторних груп (– NO_2, – CN) аміноліз галогенаренів відбувається значно легше.

Способи утворення

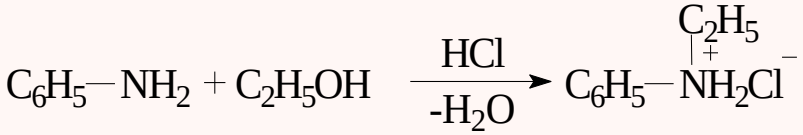
3. Реакції алкілування. Алкілуванням ароматичних амінів одержують вторинні та третинні аміни жирно-ароматичного ряду. Алкілуючими агентами виступають частіше галогеналкани й аліфатичні спирти:



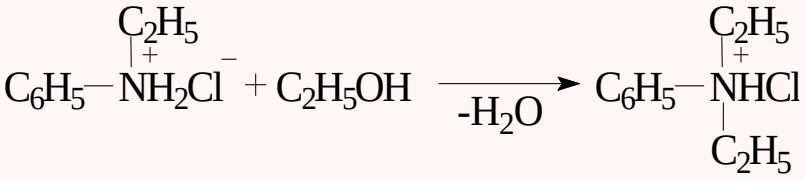
N-метиланіліній хлорид



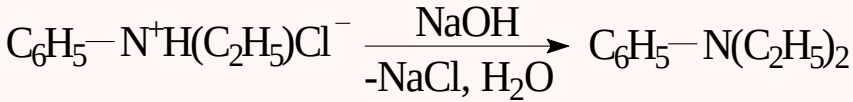
У промисловості алкілювання переважно проводять спиртами в присутності мінеральних кислот:



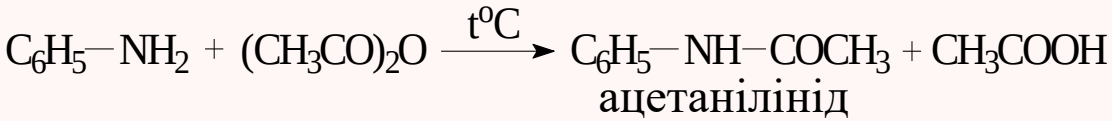
Способи утворення



хлористий N,N-діетиланілін

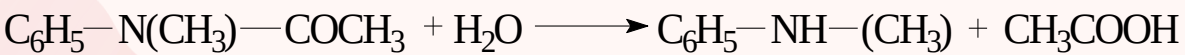


Під час алкілування утворюється, як правило, суміш вторинних і третинних амінів. З метою синтезу тільки вторинних амінів аміногрупу попередньо захищають реакцією ацилювання за допомогою оцтового ангідриду або інших ацилюючих реагентів і проводять моноалкілування:





N-метилацетанілід



Способи утворення

4. Реакції арилювання. Реакція відбувається між арилгалогенідом і сполукою, що містить нуклеофільний центр (наприклад, амін, фенол, тіофенол). Цим методом одержують діариламіни та триариламіни. Наприклад, вторинні аренаміни синтезують взаємодією солей первинних амінів з аніліном, натомість третинні аміни отримують нагріванням дифеніламіну з хлоробензеном у присутності міді (***конденсація Ф. Ульмана***):



Фріц Ульман
(02.07.1875 – 17.03.1939 рр.)
німецько-швейцарський хімік-органік

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + H_2N{-}C_6H_5 \xrightarrow{250^oC} C_6H_5NH{-}C_6H_5 + NH_4Cl$$

$$C_6H_5Cl + HN(C_6H_5)_2 \xrightarrow{K_2CO_3,\ Cu} (C_6H_5)_3N + HCl$$

Фізичні властивості

Ароматичні аміни являють собою рідини або кристалічні речовини, які окиснюються під час зберігання.

Аренаміни проявляють певну розчинність у воді, наприклад 3,4 % для аніліну (20°С). Із збільшенням кількості NH_2 – груп розчинність у воді зростає.

Ароматичні аміни є сильними отрутами й часто мають неприємний запах.

Первинні та вторинні аренаміни утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки, а з водою і спиртами водневі зв'язки утворюють усі типи амінів.

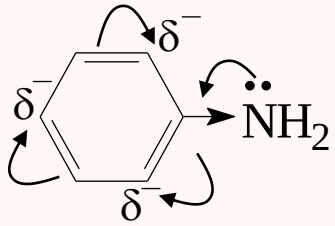
В УФ-частині спектра ароматичні аміни максимально поглинають за 230 і 280 нм.

ІЧ-спектри первинних аренамінів характеризуються для зв'язку N-H несиметричними валентними коливаннями ν^{as} за 3490 $см^{-1}$ і симетричними ν^{s} за 3400 $см^{-1}$.

Валентні коливання зв'язку C-N проявляються двома сильними смугами за 1360 і 1180 $см^{-1}$.

Хімічні властивості

Ароматичні аміни проявляють меншу основність, ніж аліфатичні, внаслідок *p*-π-спряження вільної пари *p*- електронів атома Нітрогену із π-спряженням бензенового ядра:



Завдяки цьому, зменшується здатність атома Нітрогену взаємодіяти з кислотою (H^+) або протонізуватися. Уведення наступного бензенового кільця ще помітніше знижує основність, а третинні ароматичні аміни основних властивостей не мають.

Хімічні властивості

У наведеному ряду подано константи основності амінів $K_в$, порівняно з амоніаком:

Сполука:	NH_3	CH_3NH_2	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	$(C_6H_5)_2NH$
$K_в$:	$1{,}8\cdot10^{-5}$	$4{,}4\cdot10^{-5}$	$3{,}8\cdot10^{-5}$	$11{,}5\cdot10^{-5}$	$7{,}0\cdot10^{-5}$

Сполука:	*n*-CH_3-C_6H_4-NH_2	*n*-$NO_2C_6H_4NH_2$
$K_в$:	$11{,}8\cdot10^{-10}$	$0{,}1\cdot10^{-12}$

Введення електронодонорного замісника в ароматичне ядро або в аміногрупу збільшує основність, а електроноакцепторного, навпаки – зменшує. Тому аміни за зменшенням основності можна розмістити у наступний ряд:

$$R-NH_2 > NH_3 > C_6H_5N(R)_2 > C_6H_5NHR > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH > (C_6H_5)_3N$$

Основні властивості аренамінів зумовлюють утворення солей у разі додавання до суміші якої небудь сильної кислоти (HCl, H_2SO_4):

$$C_6H_4(NH_2) + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_4(NH_2)\cdot H_2SO_4 \quad \text{або} \quad C_6H_4(N^+H_3)HSO_4^-$$

аніліній гідрогенсульфат (анілін гідросульфат)

Хімічні властивості

Тому слід пам’ятати, що в більшості реакцій аміни беруть участь у формі солей. Аміни, як слабкі основи, зі слабкими кислотами на зразок CH_3COOH або H_2CO_3, солей не утворюють.

Солі аренамінів легко гідролізуються водою, унаслідок чого водні розчини проявляють кислу реакцію:

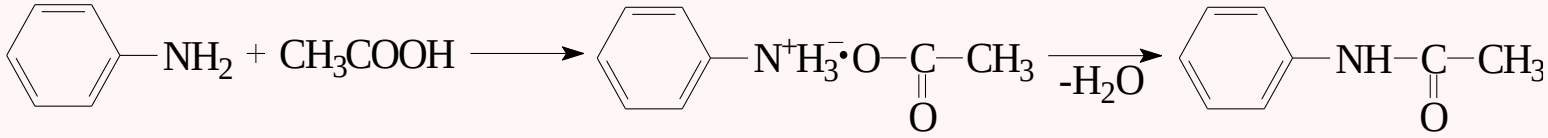
$$C_6H_5NH_3^+HSO_4^- + HOH \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+OH^- + H^+ + HSO_4^-$$

Ароматичні аміни здатні вступати в хімічні реакції за участю як NH_2-групи (алкілування, ацилювання, арилювання, окиснення, взаємодія з альдегідами й кетонами, нітритною кислотою тощо), так і бензенового ядра (електрофільне заміщення атома гідрогену). Розглянемо спочатку реакції для аміногрупи.

1. Алкілування амінів. У промисловості метиланілін і диметиланілін одержують взаємодією парів метилового спирту з аніліном над дегідратуючим Al_2O_3. Їх використовують для синтезів барвників і вибухових речовин.

Хімічні властивості

2. Ацилювання амінів. Як було вже зазначено, під час ацилювання амінів утворюються відповідні ацилпохідні, або аніліди. З ацилюючих реагентів частіше застосовують ангідриди кислот, хоча галогенангідриди ефективніші. Під час ацилювання карбоновими кислотами необхідне нагрівання реакційної суміші для відщеплення води від солеподібного адукту:



Продукти ацилювання являють собою, по суті, аміди відповідних кислот. Це, як правило, кристалічні речовини із чіткими температурами топлення, унаслідок чого їх застосовують для ідентифікації амінів.

Ацильовані аміни стійкі до окиснення, що використовують для захисту аренамінів за необхідності їх нітрування або сульфування.

Хімічні властивості

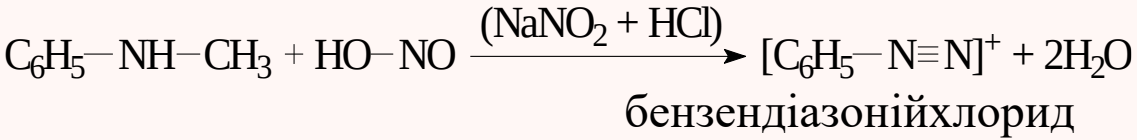
Як аміди кислот ацильовані аміни гідролізуються за нагрівання в лужному або кислому середовищі. Ацетамідна група –NH–C(CH_3)=O належить до електронодонорних замісників, але її активуючий вплив в *о*- і *п*-положеннях значно слабкіший, ніж NH_2–групи, завдяки електроноакцепторній дії карбонільної групи (–$I_{C=O}$, –$M_{C=O}$). У результаті такого впливу карбонільної групи ацильовані аміни втрачають основні властивості й не розчиняються в розведених розчинах сильних кислот.

Деякі ацильовані ароматичні аміни застосовують переважно як ліки з жарознижуючою дією, наприклад *п*-ацетилфенетидин (фенацетин) *п*-C_2H_5O-C_6H_4-NH-$COCH_3$.

4. Взаємодія з нітритною кислотою. Аренаміни по-різному реагують з нітритною кислотою, що дозволяє розрізняти первинні, вторинні й третинні аміни аналогічно з аліфатичними амінами.

Хімічні властивості

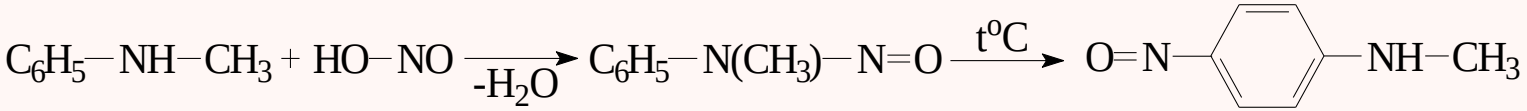
Первинні аренаміни при цьому вступають у реакцію з одержанням солей діазонію:



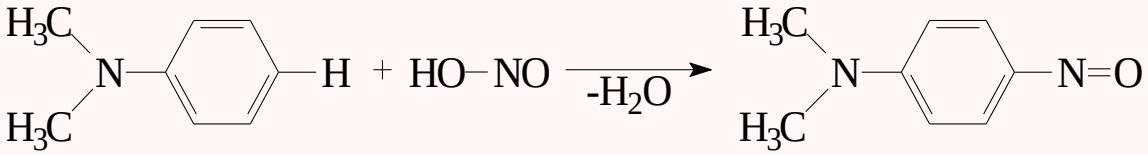
бензендіазонійхлорид

У подібних умовах аліфатичні аміни утворюють переважно спирти.

Вторинні аренаміни, як і аліфатичні, дають N-нітрозаміни й здатні далі за нагрівання перегруповуватися до *n*-нітрозо-N-метиланіліну:



Третинні аренаміни утворюють, переважно, *n*-нітрозопохідні з нітрозогрупою в бензеновому ядрі (якщо *n*-положення зайняте, нітрозогрупа вступає в *o*-положення):

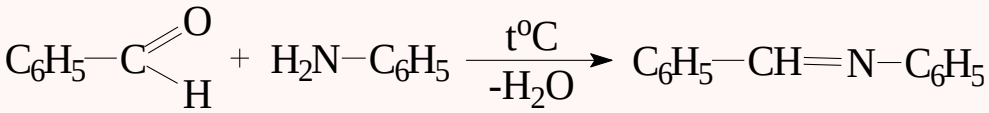


n-нітрозо-N,N-диметиланілін

Хімічні властивості

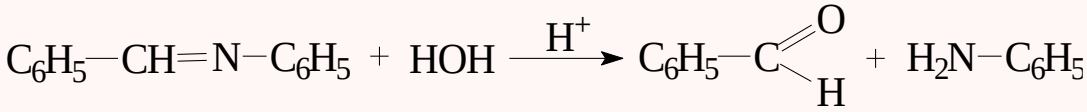
Нагадаємо, що третинні аліфатичні аміни з нітритною кислотою практично не взаємодіють.

5. Реакції з альдегідами. Первинні аміни здатні взаємодіяти з ароматичними альдегідами з утворенням азометинів, або основ Шиффа, аналогічно до взаємодії альдегідів з амоніаком. Назву азометинів утворюють з назви двовалентного залишку типу $C_6H_5 – CH$ і закінчення *-анілін:*



бензальдегід — бензиліденанілін

Під дією кислот або лугів азометини розкладаються на вихідні сполуки й це можна використовувати для тимчасового захисту аміногрупи:

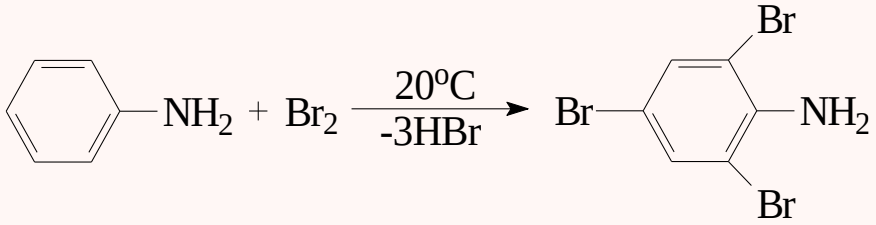


Хімічні властивості

Азометини застосовують під час синтезу, зокрема, гетероциклічних сполук (похідних піридину та хіноліну).

До наступної групи реакцій належать реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

6. Галогенування. Галогенування аренамінів, залежно від природи галогену та умов реакції, відбувається, як правило, з одержанням тригалогенаренамінів (хлор і бром вступають у всі вільні *о*- і *п*-положення). Так, під час дії на анілін бромної води реакція проходить легко з утворенням триброманіліну:



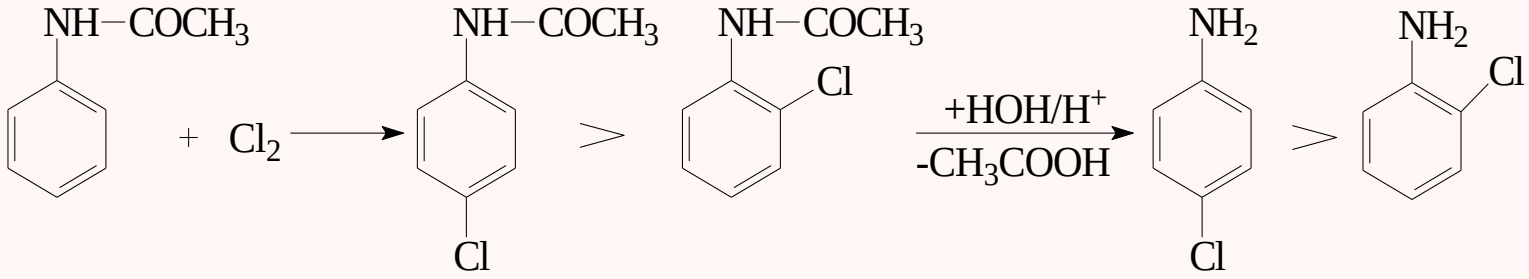
2,4,6-триброманілін

Аналогічно взаємодіє з аніліном йод.

Хімічні властивості

Перебіг реакцій галогенування підтверджує сильний активуючий вплив аміногрупи на процеси електрофільного заміщення.

Під час хлорування може відбуватись окиснення аміногрупи. Для запобігання окисненню аренамінів їх обов'язково захищають ацилюванням:



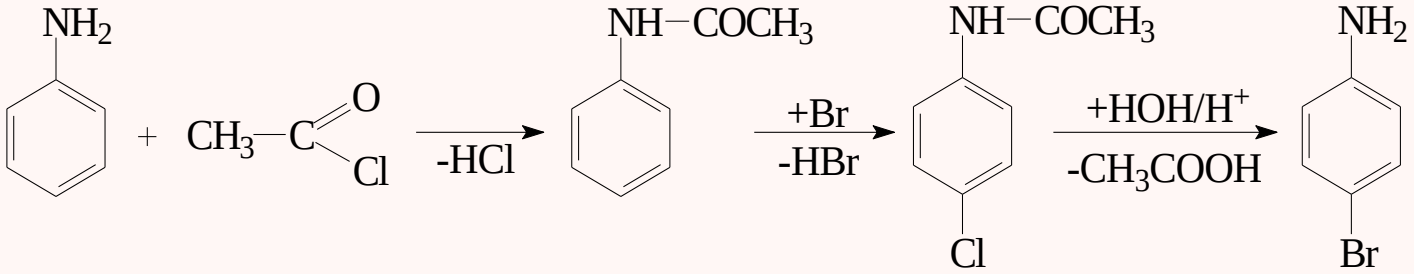
n-хлорацетанілід

n-хлоранілін

При цьому, унаслідок стеричних перешкод (об'ємної ацетамідної групи), хлорування в *o*-положення практично не відбувається.

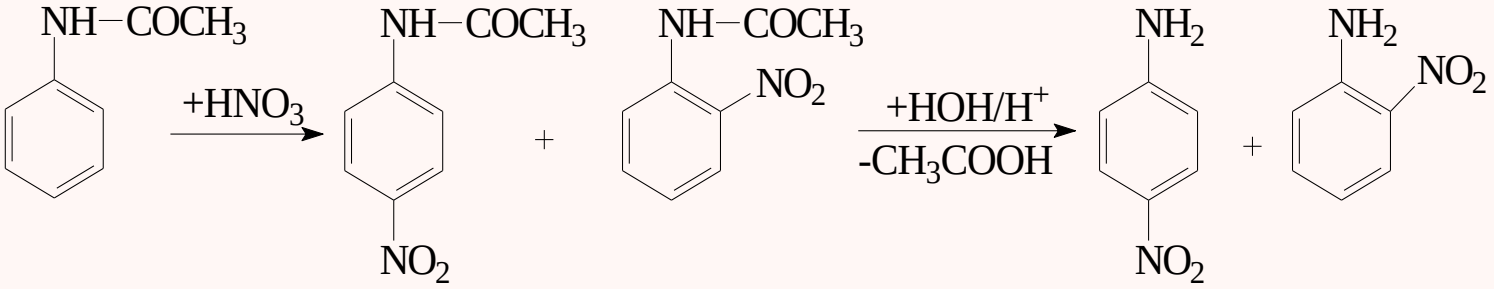
Хімічні властивості

В основному утворюється *п*-хлорацетанілід, з якого потім гідролізом знімають захист аміногрупи. За необхідності добути лише *п*-ізомер спочатку ізолюють аміногрупу, а потім, наприклад, бромують ацетанілід аналогічно до попереднього випадку:



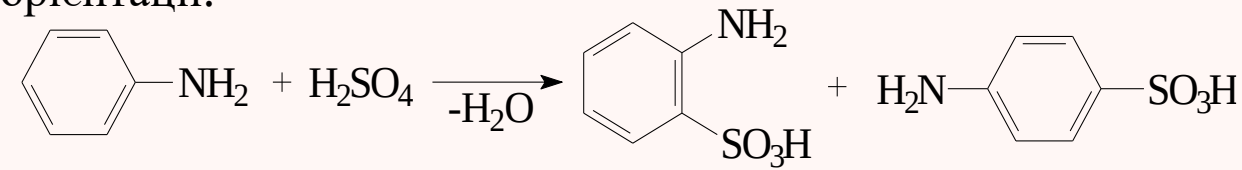
7. Нітрування. Нітрування аренамінів безпосередньою взаємодією з нітратною кислотою не проводять унаслідок здатності цієї окиснювати аміногрупу. Тому попередньо аміногрупу обов’язково захищають:

Хімічні властивості



Для одержання *м*-нітроаніліну використовують *м*-динітробензен, для відновлення якого застосовують сульфіди або гідросульфіди лужних металів, що здатні відновлювати лише одну нітрогрупу.

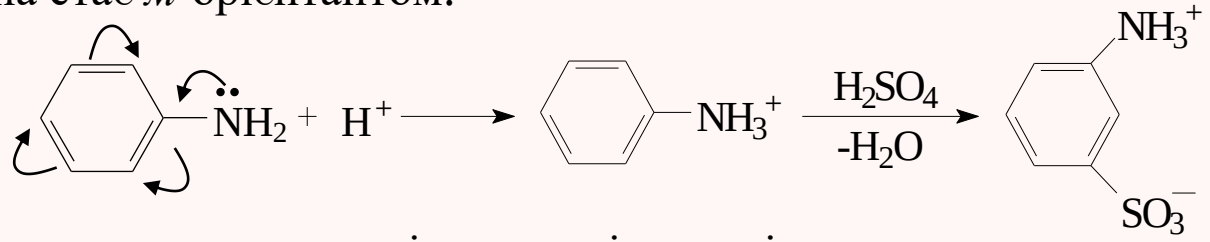
8. Сульфування. Сульфування аренамінів проводять сильнорозведеним розчином сульфатної кислоти. При цьому утворюється в основному суміш *о*- і *п*-ізомерів згідно з правилами орієнтації:



ортонілова кислота сульфанілова кислота

Хімічні властивості

Однак у таких умовах реакція сульфування відбувається повільно, часто з одержанням *м*-ізомера, кількість якого зростає з підвищенням концентрації кислоти. Це пояснюється протонізацією аміногрупи, яка переходить в анілінієву. Вважають, що при цьому зникає *p*-π-спряження електронної пари нітрогену з бензеновим кільцем й амонієва група стає *м*-орієнтантом:

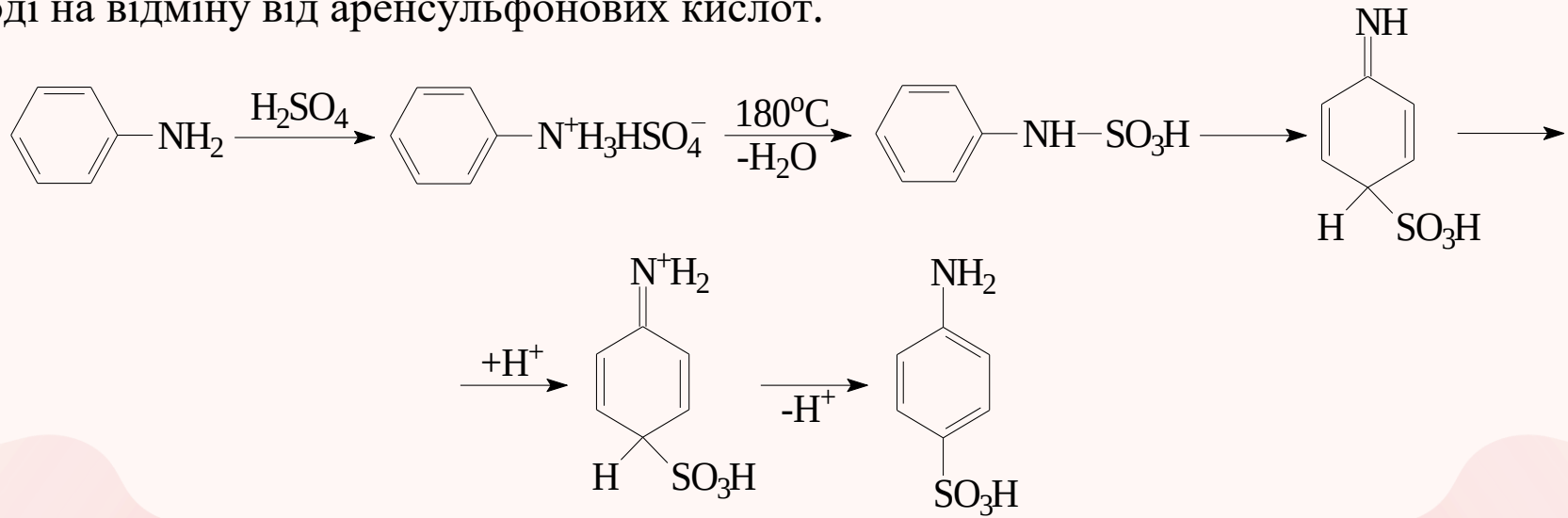


Аналогічна картина спостерігається під час нітрування незахищених аренамінів, де кількість *м*-ізомера може бути значною. Тому, як і в попередніх процесах, сульфування аренамінів проводять, як правило, із захищеною аміногрупою. Широке застосування у виробництві азобарвників і лікарських препаратів набула сульфанілова кислота, яку синтезують без попереднього захисту аміногрупи в жорстких умовах з використанням концентрованої сульфатної кислоти.

Хімічні властивості

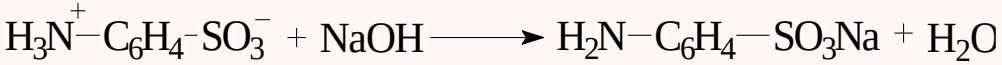
Спочатку утворюється гідросульфатна сіль аніліну, яка за нагрівання перетворюється у феніламід сульфонової кислоти. Остання за умов реакції шляхом внутрішньомолекулярного перегрупування дає сульфанілову кислоту.

Сульфанілова кислота містить одночасно кислотну ($-SO_2OH$) і основну ($-NH_2$) групи. Тому вона існує у вигляді цвітеріона, унаслідок чого слабо розчиняється у воді на відміну від аренсульфонових кислот.



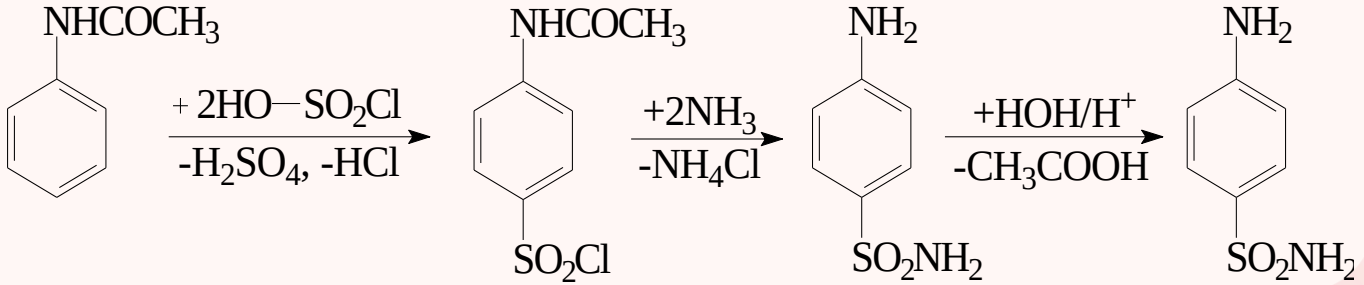
Хімічні властивості

Але завдяки своїм кислотним властивостям під час взаємодії з лугами або із содою сульфанілова кислота утворює відповідні водорозчинні солі:



На основі сульфанілової кислоти синтезовано велику кількість (близько 6000) сульфамідних препаратів, з яких приблизно 20 мають антибактеріальні властивості, їх застосовують для лікування людей.

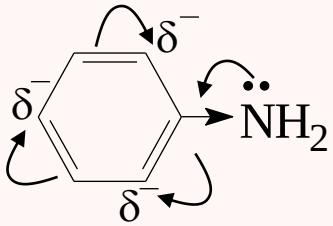
Один з високоефективних сульфамідних препаратів – білий стрептоцид у промисловості одержують сульфохлоруванням ацетаніліду:



Окремі представники

Анілін – найпростіший представник ароматичних амінів. Його молекулярна формула $C_6H_5NH_2$. Це маслянистa рідина без кольору, при зберіганні внаслідок окиснення набуває рожевого забарвлення, малорозчинний у воді, має характерний запах, токсичний.

Неподілена електронна пара атома Нітрогену обумовлює основні властивості аніліну, як і інших амінів. Але шестиелектронна π-система бензенового кільця відтягує до себе електронну пару Нітрогену. Це послаблює основні властивості аніліну. Анілін є більш слабкою основою порівняно з аліфатичними амінами. Водночас, аміногрупа зміщуючи до себе електрони бензенового кільця, активує його. Реакції за участю бензенового кільця в аніліну відбуваються більш активно, порівняно з бензеном.



Окремі представники

Толуїдини (амінотолуени, метиланіліни, толіламіни) – ароматичні органічні сполуки, амінопохідні толуену. Існують три основні ізомери: орто-, мета- та пара-толуїдини, які є безбарвними рідинами або твердими речовинами, що стають червоно-коричневими на повітрі або світлі та мають характерний запах. Добре розчиняються в етанолі, діетиловому ефірі, ацетоні, хлороформі, погано – у воді.

Для толуїдинів характерні властивості ароматичних амінів: вони легко утворюють солі, окиснюються, діазотуються, вступають в реакції електрофільного заміщення.

Використовуэться для отримання амінотолуенсульфокислот, крезолів, азобарвників, трифенілметанових та сірчистих барвників. п-толуїдин входить до складу інгібіторів корозії; м-толуїдин використовують для отримання 3-хлортолуену.

Тестові завдання

1. Яка із наведених сполук є ароматичним аміном?

A CH_3NH_2; **B** $C_6H_5NH_2$;

C $(CH_3)_2NH$; **D** NH_3.

2. Основні властивості ароматичних амінів слабші, ніж у аліфатичних, тому що:

A вони мають більшу молекулярну масу;

B аміногрупа бере участь у водневих зв'язках;

C неподілена пара електронів атома Нітрогену делокалізується в ароматичне кільце;

D у них менше атомів Гідрогену.

3. Основний представник ароматичних амінів – анілін. Його формула:

A $C_6H_6NH_2$; **B** $C_6H_5NH_2$;

C $C_6H_4NH_2$; **D** C_6H_5NH.

Тестові завдання

4. При нітруванні аніліну без попереднього ацилювання утворюється переважно:

A п-нітроанілін;
B суміш о- і п-нітроанілінів;
C о-нітроанілін;
D м-нітроанілін.

5. Ацетилювання аніліну проводять для того, щоб:

A збільшити основність сполуки;
B запобігти окисненню;
C зменшити активність аміногрупи під час нітрування;
D покращити розчинність у воді.

6. Який реагент можна використати для виявлення аніліну?

A фенолфталеїн;
B розчин купрум (II) сульфату;
C бромна вода;
D аргентум нітрат.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. При проведенні реакції нітрування аніліну його попередньо ацилюють з метою захисту аміногрупи від процесів окиснення. Який із нижче перерахованих реагентів при цьому використовують:

A $(CH_3CO)_2O$; **B** C_2H_5Cl;

C CH_3CHO; **D** $CHCl_3 + NaOH$.

8. Який із наведених реагентів сприяє утворенню азобарвника із аніліну?

A β-нафтол; **B** бензен;

C етанол; **D** фенілетанол.

9. Ароматичні аміни у воді:

A добре розчинні; **B** повністю дисоціюють;

C практично не розчиняються; **D** утворюють сильно лужне середовище.

10. Який із наведених амінів є вторинним ароматичним аміном?

A $C_6H_5NH_2$; **B** $(C_6H_5)_2NH$;

C $(CH_3)_2NH$; **D** $C_6H_5CH_2NH_2$.

Тема 12. Ароматичні діазо- і азосполуки



План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Номенклатура
4. Види ізомерії
5. Взаємні перетворення діазосполук
6. Способи утворення
7. Фізичні властивості
8. Хімічні властивості
9. Азобарвники
10. Окремі представники
11. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А. А. С. 452-461.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 672-683.
3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С.323-331.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 457-463.
4. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 393-406.

Теоретичні основи. Класифікація

Діазосполуками називаються такі, що містять угрупування із двох атомів Нітрогену, яке сполучене з одним атомом Карбону вуглеводневого залишку:



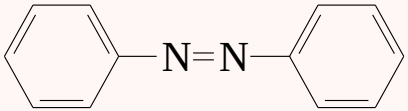
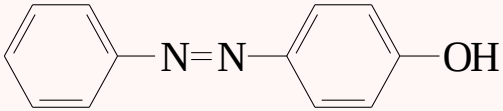
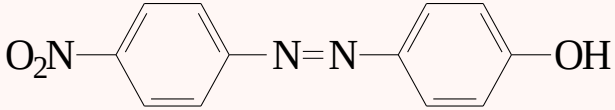
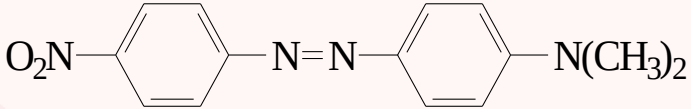
Азосполуки – органічні речовини, у складі яких є угрупування – N=N– (азогрупа), пов'язане з двома вуглеводневими радикалами. Загальна формула R–N=N–R′.

Залежно від природи вуглеводневих радикалів розрізняють ***аліфатичні*** та ***ароматичні*** азосполуки. Відомі азосполуки, які утримують у своєму складі один аліфатичний, а другий ароматичний або гетероциклічний радикали.

Назви азосполук з однаковими вуглеводневими радикалами складаються з префікса *азо-* та назви відповідного вуглеводню. Азосполуки з різними радикалами при азогрупі розглядають як похідні вуглеводню зі складнішою структурою, що містять як замісник арилазогрупу (Ar–N=N–). За систематичною номенклатурою за основу назви береться азобензен, положення заміщувачів у обох бензенових кільцях позначається цифрами, для позначення положень у різних кільцях користуються цифрами зі штрихом (табл. 4).

Номенклатура

Таблиця 4. Номенклатура азосполук

Формула	Назва	
	за раціональною номенклатурою	за систематичною номенклатурою
	*n*-фенілазобензен	азобензен
	*n*-фенілазофенол	*n*-гідроксіазобензен
	*n*(*n′*-нітрофенілазо)-фенол	4-нітро-4′-гідроксиазобензен
	*n*(*n′*-нітрофенілазо)-N,N′-диметиланілін	4-нітро-4′-(N,N-диметиламіно)-азобензен

Види ізомерії

Для азосполук характерні три види ізомерії.

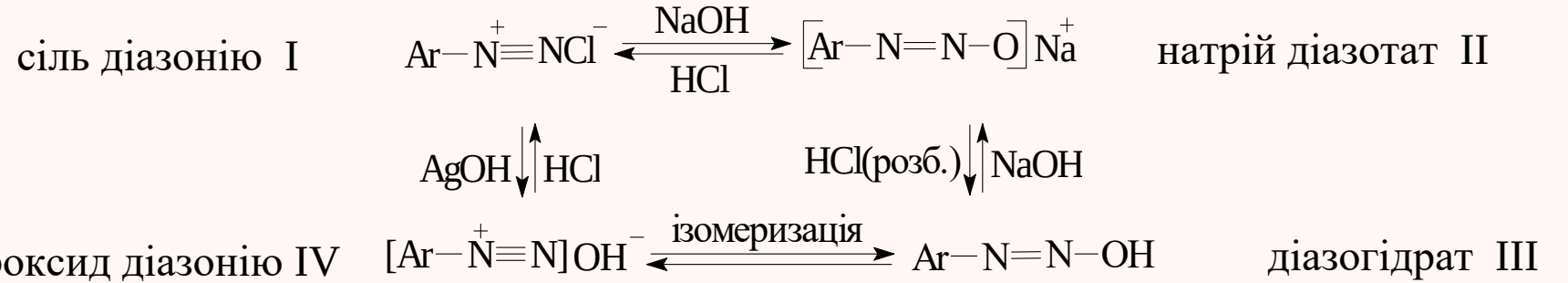
1. ***Геометрична ізомерія.*** Азосполуки існують у вигляді двох геометричних ізомерів ***син-(цис-)*** і ***анти-(транс-).*** Цис-ізомерія характерна для азосполук типу Ar–N=N–Ar (азобензен, азобарвники). Атоми Нітрогену в азогрупі знаходяться у стані sp^2-гібридизації, що дозволяє здійснювати обертання навколо подвійного зв'язку –N=N–. Транс-ізомери (коли радикали з протилежних боків від –N=N–) є більш стійкими. Цис-ізомери (радикали по один бік) нестійкі і утворюються при опроміненні транс-ізомерів ультрафіолетом.

2. Структурна ізомерія характеризується ізомерією положення азогрупи і в залежності від природи вуглеводневого радикалу. Ізомерія положення азогрупи виникає при зміні місця –N=N – у вуглеводневому скелеті або на бензеновому кільці. Різні радикали (аліфатичні чи ароматичні, заміщені чи незаміщені) призводять до різного типу азосполук (аліфатичні менш стійкі сполуки, ніж ароматичні).

3. Таутомерія характерна для діазосполук. Солі діазонію можуть вступати в реакцію з утворенням діазоаміносполук (триазенів) замість азосполук, що є формою структурної ізомерії (таутомерії), яка може перегруповуватися в азосполуки.

Взаємні перетворення діазосполук

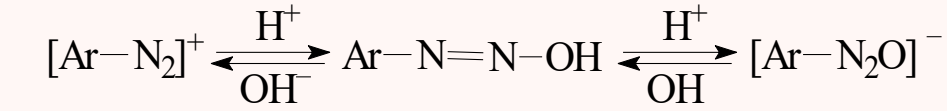
Аліфатичні діазосполуки є дуже нестійкими і швидко розкладаються. Найбільший інтерес мають ароматичні діазосполуки, які широко застосовуються в органічних синтезах. Залежно від кислотності середовища діазосполуки можуть існувати в кількох формах. Нижче наведено схему взаємних перетворень різних форм діазосполук^



У кислих середовищах діазосполуки існують у формі солей діазонію (I), тобто є солями сильних основ, подібних до четвертинних амонієвих основ (звідси закінчення *-оній у* назвах цих солей). Під дією на них надлишку їдкого лугу на холоді утворюються солі діазосполук – діазотати (II).

Взаємні перетворення

Діазотати є солями діазокислоти – діазогідрату (III). Діазогідрат – амфотерна сполука, здатна дисоціювати з утворенням катіона та аніона:



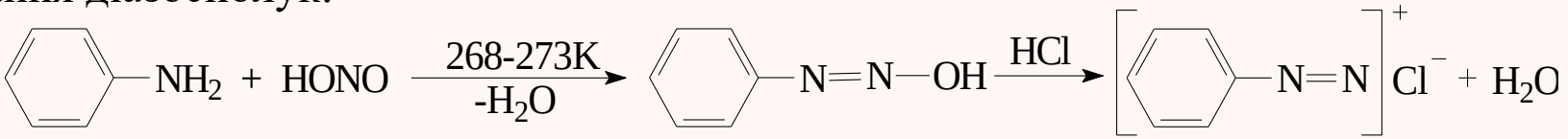
діазокатіон діазоаніон

При низьких значеннях pH середовища рівновага зсувається в бік діазокатіона, а при високих (у лужному середовищі) – в бік діазоаніона. У молекулі діазогідрату атоми Нітрогену є sp^2-гібридизованими. Діазогідрати дуже лабільні. Обережна дія на солі діазонію вологого аргентум гідроксиду або еквімолярної кількості лугу зумовлює утворення гідроксидів діазонію (IV), які в нейтральному середовищі повільно ізомеризуються в діазогідрати (III), які під дією мінеральних кислот перетворюються на вихідні солі діазонію.

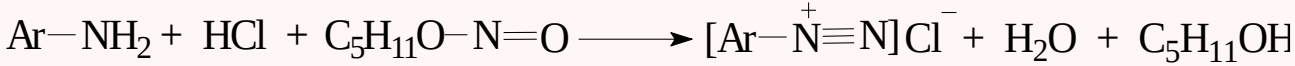
Способи утворення

Основним способом утворення солей діазонію є реакція діазотування первинних ароматичних амінів.

1. Дія нітритної кислоти. Нітритну кислоту добувають безпосередньо в процесі діазотування. Весь процес відбувається при охолодженні (не вище 278 К), щоб уникнути розкладання діазосполук:



2. Дія алкілнітриту і сухого гідроген хлориду в абсолютному спирті застосовується для синтезу солей діазонію у твердому (кристалічному) стані:



Аміни діазотуються тим легше, чим вища їх основність.

Азосполуки отримують також відновленням металами (Zn, Fe) нітро-, нітрозо- та азоксисполук у лужному середовищі.

Фізичні властивості

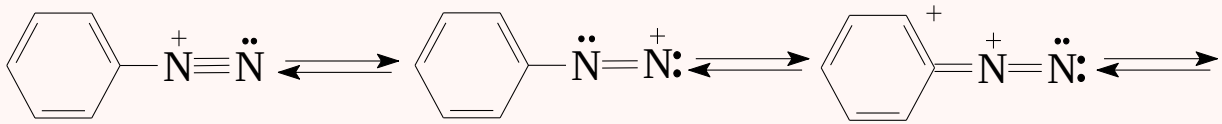
Ароматичні азосполуки – кристалічні речовини, забарвлені у жовтий, оранжевий, червоний, синій та інші кольори; колір залежить від природи замісників, їх кількості та розташування в арильних радикалах. Аліфатичні азосполуки нестійкі, при нагріванні розкладаються з виділенням азоту та утворенням вільних радикалів, завдяки чому застосовуються як ініціатори вільно-радикальних реакцій; при розкладанні їх водних розчинів утворюються спирти.

Солі діазонієвих основ легкорозчинні у воді, в розчинах вони повністю дисоційовані на іони. Їх розчини мають нейтральну реакцію. У спирті й оцтовій кислоті солі діазонію погано розчинні і виділяються у кристалічному стані. Розчини гідроксидів діазонію мають сильно лужну реакцію і проводять електричний струм. Однак зазвичай їх лужність і електропровідність швидко зменшуються. Діазосполуки найменш стійкі у середовищі, близькому до нейтрального, більш стійкі вони у кислому середовищі у вигляді солей діазонію.

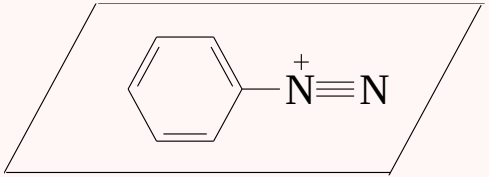
Зберігають діазосполуки тільки у спеціальних стабільних формах. У сухому вигляді діазосполуки вибухонебезпечні, тому їх одержують і переробляють у водному середовищі.

Хімічні властивості

Відносна стійкість ароматичних діазосполук порівняно з аліфатичними пояснюється їх стабілізацією внаслідок мезомерної рівноваги. Так, для фенілдіазонію існує рівновага між п'ятьма граничними структурами:



За допомогою інструментальних методів аналізу встановлено також, що катіони діазонію мають плоску будову – обидва атоми Нітрогену компланарні і розміщені вздовж продовження осі бензенового кільця:



Ароматичні діазосполуки досить лабільні і надзвичайно реакційноздатні. Для них характерні два типи реакцій: з виділенням або без виділення азоту.

Хімічні властивості

Такі реакції можуть відбуватися або за гетеролітичним (іонним) або гомолітичним (радикальним) механізмом.

1. Термічний розклад солей діазонію з утворенням фенолів. За наявності води і спиртів цей процес відбувається за механізмом S_N1 у дві стадії:

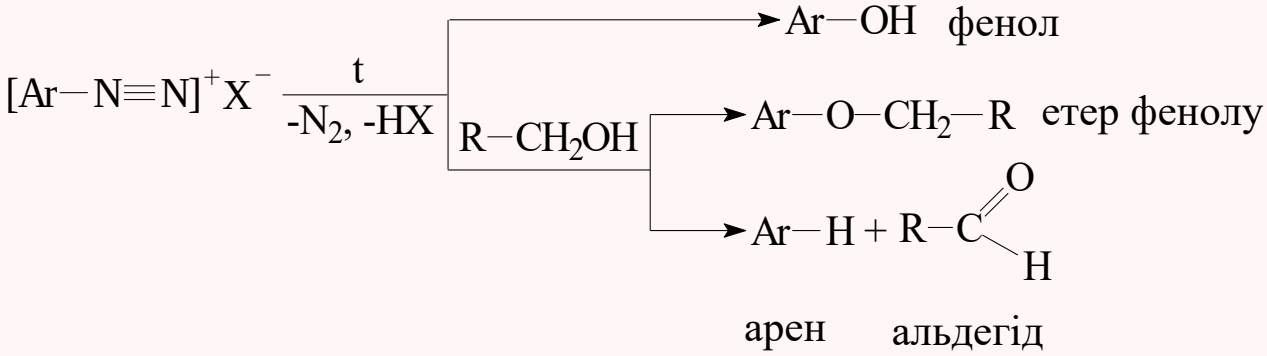
$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]^+X^- \xrightarrow{\text{повільно}} Ar^+ + \ddot{N}\equiv\ddot{N} + X^-$$

Далі швидко відбувається взаємодія з нуклеофілом:

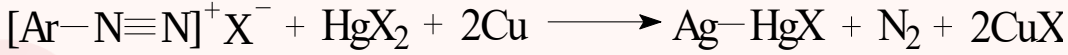
$$Ar^+ + Y^- \xrightarrow{\text{швидко}} Ar-Y^-$$

Діазозалишок заміщується на гідроксил у водному розчині вже за кімнатної температури (реакція значно прискорюється під час нагрівання). Взаємодія зі спиртами під час кип'ятіння розчину може йти у двох напрямках: у бік окиснення спирту до альдегіду або в бік утворення етеру фенолу:

Хімічні властивості



2. Реакція Несміянова. За допомогою цієї реакції отримують багато металоорганічних сполук. Вона відбувається при взаємодії з галогенідами Меркурію, Стибію, Бісмуту, Стануму, наприклад:

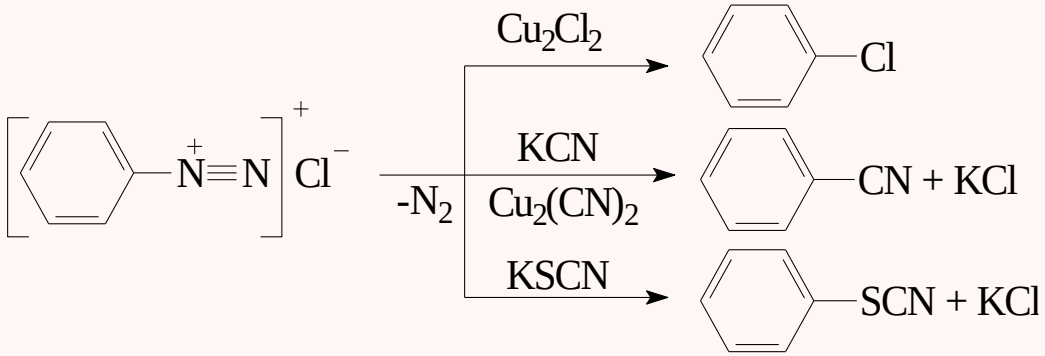




Олександр Миколайович Несмєянов (09.09.1899 – 17.01.1980 рр.) хімік-органік

Хімічні властивості

3. Реакції Зандмейєра. Ця реакція дозволяє замістити діазогрупу на атоми галогенів, родано- та ціаногрупи:



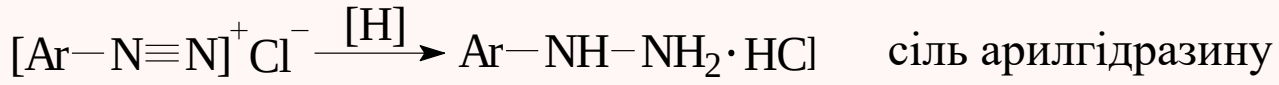
4. Заміщення діазогрупи на Іод здійснюється обробкою розчину діазонієвої солі на холоді калій іодидом із наступним нагріванням суміші:

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]\overset{+}{Cl}^{-} + KJ \xrightarrow[-KCl]{} [Ar-\overset{+}{N}\equiv N]J^{-} \xrightarrow{t} Ar-J + N_2$$

Хімічні властивості

Реакції діазосполук без виділення азоту

5. Реакція відновлення (добування арилгідразинів):



Відновником є цинк хлорид у хлоридній кислоті або натрій гідросульфіт.

6. Реакції азосполучення є основним способом синтезу найбільш важливих азобарвників. Ця реакція – взаємодія солей діазонію (слабких електрофілів) з фенолами або ароматичними амінами, тобто нуклеофільними реагентами, які містять сильні електронодонорні угрупування (–OH, $–NH_2$, –NHR, $–NR_2$) і виявляють високу активність до реакцій електрофільного заміщення.

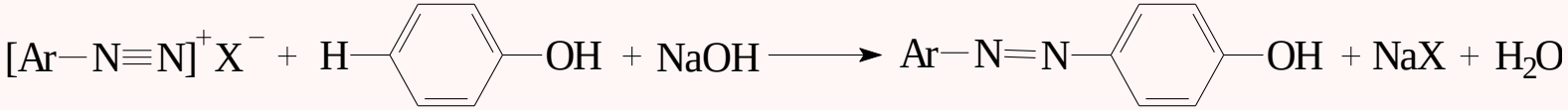
Сіль діазонію в цій реакції називається діазоскладовою (діазокомпонентом), а фенол чи ароматичний амін, який сполучається з нею, – азоскладовою (азокомпонентом).

Хімічні властивості

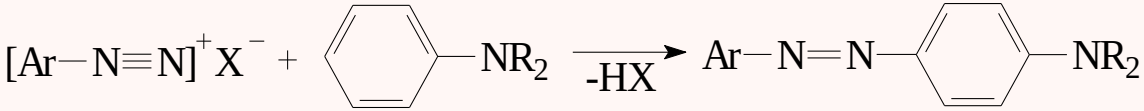
Реакція азосполучення за цим механізмом є типовою реакцією електрофільного заміщення у ароматичному кільці сполуки з електронодонорним заміщувачем (аміну чи фенолу) – внаслідок якої з відносно нестійкої діазосполуки утворюється досить стійка азосполука. Атака електрофілу відбувається майже виключно в пара-положення до електронодонорного заміщувача (гідрокси- чи аміногрупи), а коли воно зайняте, тоді в орто-положення.

Для кожної реакції існує певне оптимальне значення pH. Практично сполучення фенолів здійснюють у слабколужному середовищі, де негативно заряджений атом Оксигену фенолят-аніона активує ароматичне кільце сильніше, ніж гідроксил самого фенолу, що є важливим для електрофільної атаки кільця катіоном діазонію:

Хімічні властивості



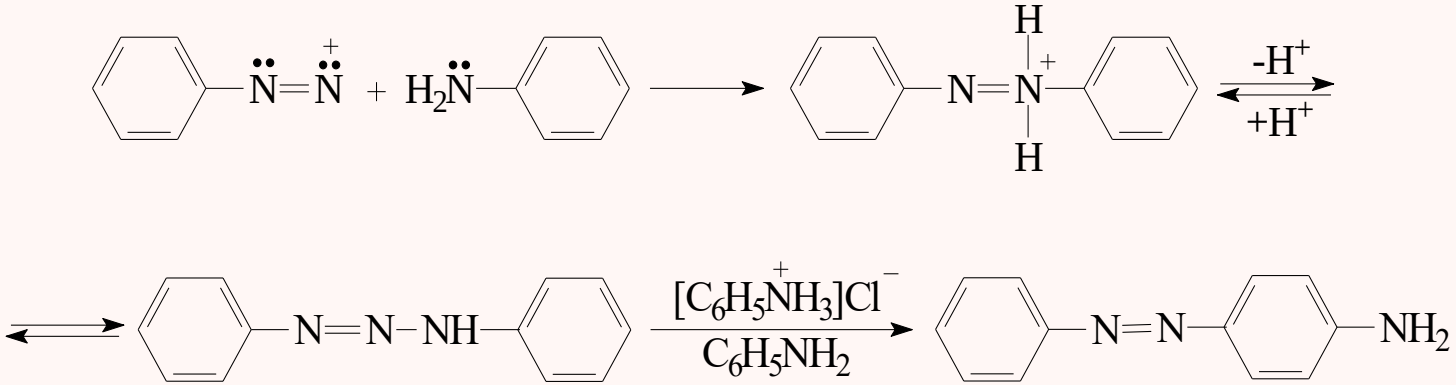
Аміни сполучаються з солями діазонію в нейтральних і слабкокислих середовищах (третинні аміни – у більш кислих середовищах):



На електрофільну активність діазокатіону істотно впливає наявність в ароматичному кільці, особливо в пара- або орто-положеннях, електроно-акцепторних заміщувачів, які зменшують електронну густину бензенового кільця, тим самим збільшують позитивний заряд діазогрупи і підвищують електрофільну активність діазосполук.

Хімічні властивості

Деякі первинні і вторинні аміни сполучаються з діазосполуками не в пара-положення, а за амінним атомом Нітрогену, як за місцем найбільшої електронегативності. У цьому разі утворюються діазоаміносполуки, що при підкисненні ізомеризуються в азосполуки:



діазомінобензен

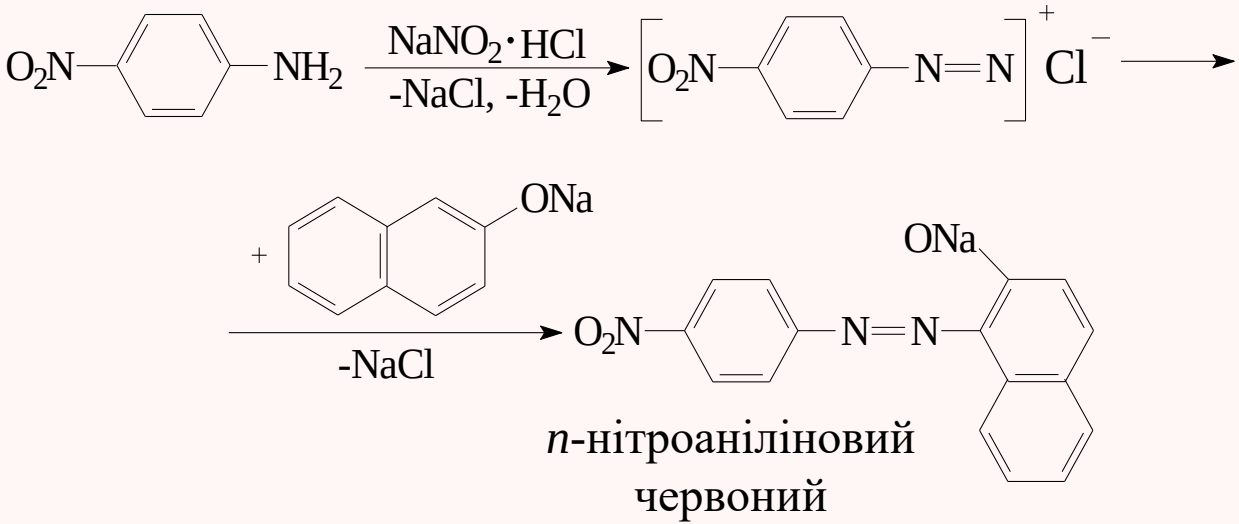
n-аміноазобензен

Азобарвники

Азосполуки відіграють велику роль у виробництві азобарвників, деяких фармацевтичних препаратів. Азобарвниками є клас барвників, які містять у складі молекули азогрупу –N=N–, що є одним із найважливіших хромофорів.

Колір азобарвників змінюється залежно від характеру, кількості і розміщення заміщувачів у молекулі, які відіграють роль ауксохромів. Відомо близько 2000 промислових азобарвників різних кольорів – від жовтого до червоного, які застосовуються для фарбування бавовняних, синтетичних, вовняних тканин, шкіри, паперу. Деякі азобарвники, наприклад п-нітроаніліновий червоний, застосовуються для так званого “льодяного фарбування” бавовняних тканин. Тканину спочатку просочують розчином азоскладової, у даному випадку лужним розчином β-нафтолу, висушують, а потім безпосередньо на тканині проводять сполучення з розчином діазоскладової (п-нітрофенілдіазонієм):

Азобарвники



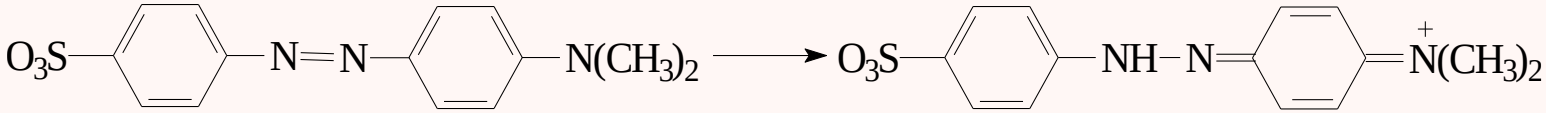
n-нітроаніліновий червоний

Деякі азобарвники в певних межах pH здатні змінювати своє забарвлення і тому можуть використовуватись як кислотно-основні індикатори.

Одним із найпоширеніших індикаторів є метилоранж; (геліантин, оранжевий ПІ), який добувають сполученням діазотованої сульфанілової кислоти з диметиланіліном.

Азобарвники

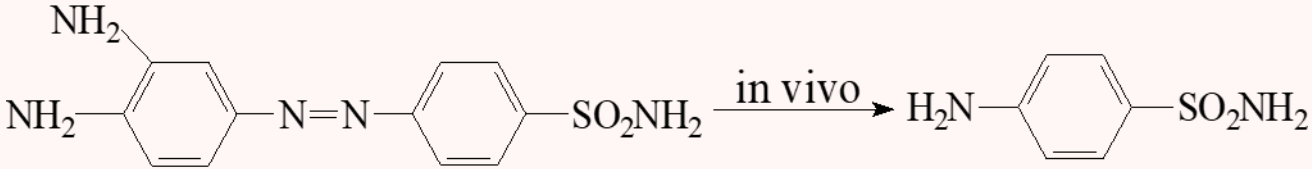
Він має жовтий колір у нейтральному і лужному середовищах та рожево-червоний – у кислому. Зміна забарвлення в нього зумовлена таутомерним переходом від азоїдної (натрієва сіль) до хіноїдної форми (вільна кислота):



pH ≥ 7 жовтий геліантин

pH < 7 червоний геліантин

Для застосування в харчовій промисловості азобарвники непридатні, оскільки мають канцерогенну дію. Деякі азобарвники використовують у фармацевтичній промисловості, наприклад червоний азобарвник пронтозил – дуже ефективний протимікробний засіб для лікування деяких інфекційних захворювань:



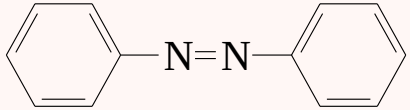
пронтозил

сульфаніламід

Окремі представники

Азометан $CH_3–N=N–CH_3$ є представником азосполук аліфатичного ряду. Являє собою нестійку сполуку, яка вибухає при швидкому нагріванні.

Азобензен $C_6H_5–N=N–C_6H_5$ – найпростіша ароматична азосполука з брутто-формулою $C_{12}N_2H_{10}$

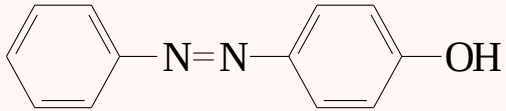


Являє собою помаранчево-червоні ромбічні кристали з $T_{пл.}$ = 68 °C; нерозчинний у воді, розчинний у багатьох органічних розчинниках і концентрованій сульфатній кислоті. Вперше був відкритий Е. Мітчерліхом у 1834 р.

Азобензен добувають відновленням нітробензену та в іншими способами, зокрема, електрохімічним. *Анти*-азобензен при опромінюванні УФ-світлом переходить у нестабільний *син*-ізомер, який швидко знову перетворюється на *анти*-ізомер. Азобензен відновлюється у лужному середовищі до гідразобензену, а в кислому – до аніліну, при окисненні – перетворюється на азоксибензен.

Окремі представники

n-Гіброксиазобензен (4-гідроксіазобензол) – органічна сполука, що отримується в результаті взаємодії фенолу і хлориду фенілдіазонію.



4-гідроксиазобензен застосовують як типовий помаранчевий азобарвник – фарбування текстилю, біологічних тканин, отримання інших азопохідних. З огляду на надзвичайно погану розчинність у воді, невисоку хімічну стабільність і відносно високу токсичність застосовується рідше, ніж інші азобарвники.

В медицині використовують похідні азосполук як хіміотерапевтичні препарати (салапіридазин, салазодиметоксин) для лікування пацієнтів з неспецифічним виразковим колітом та хворобою Крона.

Тестові завдання

1. Яка функціональна група є характерною для ароматичних діазосполук?

A $–NO_2$; **B** –N=N–;

C $–NH_2$; **D** –N≡N.

2. Як називається сполука, що містить дві сполучені азотні групи –N=N– між двома ароматичними кільцями?

A діамін; **B** азосполука;

C нітросполука; **D** амід.

3. Який реагент використовують для діазотування ароматичних амінів?

A сульфатну кислоту; **B** калій перманганат;

C нітрит натрію у кислому середовищі; **D** етанол.

Тестові завдання

4. За якої температури зазвичай проводять реакцію діазотування?

A 60–70 °C;

B 0–5 °C;

C 25 °C;

D 90–100 °C.

5. Як називається реакція сполучення ароматичного діазонію з фенолом або ароматичним аміном?

A реакція Сандмеєра;

B реакція діазосполучення;

C реакція Грігнарда;

D реакція Кольбе.

6. Які сполуки найчастіше використовують як азокомпоненти у реакціях діазосполучення?

A алкани;

B феноли і ароматичні аміни;

C карбонові кислоти;

D спирти.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. Для чого використовують більшість азосполак у промисловості?

A як паливо;
B як барвники;
C як окисники;
D як каталізатори.

8. Яка з наведених сполук є ароматичною діазосполукою?

A $C_6H_5–NH_2$;
B $C_6H_5–N_2^+Cl^-$;
C $C_6H_5–NO_2$;
D $C_6H_5–N=N–C_6H_5$.

9. Який з наведених процесів є нестійким при нагріванні?

A утворення азосполук;
B розклад діазосполук;
C реакція нітрування;
D реакція галогенування.

10. Який тип зв'язку з'єднує два бензенові кільця в азосполуках?

A одинарний карбон-карбоновий;
B подвійний карбон-оксигеновий;
C азозв'язок –N=N–;
D іонний зв'язок.

Зміст

Вступ 3
1. Нітросполуки 4
2. Циклоалкани 32
3. Арени 69
4. Дво- та багатоядерні арени 104
5. Ароматичні спирти 134
6. Феноли 148
7. Дво- і триатомні феноли 176
8. Ароматичні альдегіди і кетони 198
9. Ароматичні карбонові кислоти 226
10. Фенолокислоти 253
11. Ароматичні аміни 279
12. Ароматичні діазо- та азосполуки 313

Навчальне видання

Ольга ЧИГВІНЦЕВА
Ірина РУЛА
Юлія БОЙКО

Органічна хімія. Аліциклічні і ароматичні сполуки. Частина IV: навчальний посібник

Друкується за авторською редакцією
Комп’ютерний набір і верстка Ольга Чигвінцева, Ірина Рула

Підписано до друку 26.03.2026 р.
Фомат 60 ×84/16. Папір офсетний.
Обл. вид. арк. 14,2. Ум. друк. арк. 4,5.