



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет**  
**імені Василя Стефаника»**

**Факультет природничих наук**

**Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р.**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**  
**(АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ)**

Івано-Франківськ, 2019

*Рекомендовано до друку Вченою радою Факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол № 5 від 28 травня 2019 року)*

### **Рецензенти:**

**Сиротинська І.Д.**, доцент кафедри біологічної та медичної хімії імені Г.О. Бабенка, ДВНЗ “Івано-Франківський національний медичний університет”, кандидат хімічних наук.

**Хацевич Ольга Мирославівна**, доцент кафедри хімії факультету природничих наук ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, кандидат технічних наук

**Методичні вказівки до лабораторних робіт з органічної хімії (Ароматичні вуглеводні). Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р./** Факультет природничих наук; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – Івано-Франківськ, 2019. –119 с.

Ці методичні вказівки призначені для студентів II-III курсів усіх форм навчання факультету природничих наук спеціальності “Хімія” для виконання лабораторних робіт із розділів органічної хімії, що вивчаються у IV семестрі згідно навчального плану спеціальності “Хімія”.

Методичні вказівки включають 3 розділи: у розділі 1 розглядаються загальні відомості та практичні завдання про такий клас сполук як ароматичні вуглеводні та їх похідні, у розділі 2 містяться методичні поради до проведення лабораторних робіт та практичні завдання по фенолах, хінонах та ароматичних спиртах, у розділі 3 розглядаються завдання пов’язані з ароматичними альдегідами, кетонами та кислотами. Усі розділи містять тестові завдання.

Методична розробка призначена для викладачів та студентів.

## **ЗМІСТ**

Розділ 1. Ароматичні вуглеводні та їх похідні.....	<b>4</b>
Розділ 2. Феноли, хінони, ароматичні спирти.....	<b>57</b>
Розділ 3. Ароматичні альдегіди, кетони і кислоти.....	<b>88</b>
Список використаних джерел.....	<b>117</b>
Додатки .....	<b>119</b>

# РОЗДІЛ 1

## Ароматичні вуглеводні та їх похідні

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

#### 1. ТЕМА: Ароматичні вуглеводні та похідні.

2. МЕТА: Вивчити властивості бензену, галогено-, сульфо-, нітро-, аміно-, діазо-, азо- похідних ароматичних вуглеводнів.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

#### знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методикку проведення хімічних експериментів;
- основні фізико – хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

#### вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки одержання речовин;
- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;
- складати електронні та структурні формули речовин, складати рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук
- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;
- застосовувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

## **2.2. Самостійна робота на занятті:**

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

## **3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:**

3.1. Бензен, етанол, натрію гідроксид, діетиловий етер, бромна вода,  $\text{KMnO}_4$  1 н.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц., 2 н., толуен, бром (в  $\text{CCl}_4$ ),  $\text{HNO}_3$  (конц.), нітробензен, хлористий бензил,  $\text{AgNO}_3$ .

3.2. Фарфорова чашка, водяна баня, термометр, ділильна лійка, повітряний холодильник, холодильник Лібіха, термометр, прилад для перегонки з водяною парою, конічні колби, алонж.

3.3. Нітробензен, залізні ошурки, хлоридна кислота 2н, вода, натрію гідроксид 2н, 10-%, натрій хлорид, сульфанілова кислота, натрію нітрит, анілін (водний розчин), біхромат калію 0,5н, бромна вода, сірчана кислота 2н, судан (спиртовий розчин), касторове масло, лігнін (газетний папір).

3.4. Водяна баня, круглодонна колба (500 мл), перегонна колба (250 мл), ділильна лійка, повітряний холодильник, холодильник Лібіха, термометр, прилад для перегонки з водяною парою, конічні колби, алонж, стакани хімічні, колба з тубусом, воронка Бюхнера, колба Бунзена, запобіжна склянка, фільтрувальний папір, універсальний індикаторний папір.

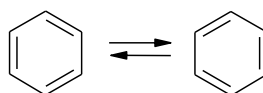
## **4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

### **АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ**

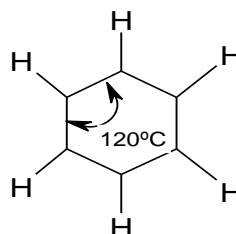
#### **4.1 Арени**

**Ароматичними вуглеводнями** або **аренами** називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійку циклічну групу – **бензенове кільце** (циклогексатрієновий цикл), яке володіє особливими фізичними і хімічними властивостями.

Формулу бензену ( $C_6H_6$ ) запропонував Кекуле (1865 р.). Проте, недивлячись на наявність трьох зв'язків  $=C=C=$  бензен не вступає в реакції приєднання, а, в основному, в реакції заміщення. Крім того, він виявився термічно стійким. На основі цього Кекуле запропонував, що в молекулі бензен немає фіксованих подвійних зв'язків, і висунув ідею *осциляції (переходу) зв'язків*:



Сучасними фізичними методами встановлено, що молекула бензен має будову плоского шестикутника. Всі зв'язки С-С однакові, довжина яких складає 0,140 нм (1,4 Å):

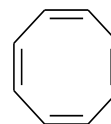
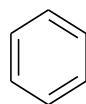
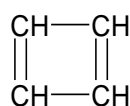


Ароматичний характер або “ароматичність” заключаються у наступному:

1. Делокалізація  $\pi$ -електронів у плоскій, замкнутій системі.
2. Схильність до реакцій заміщення, а не приєднання.
3. Висока стійкість ароматичних сполук до деяких реакцій.
4. Підпорядкування правилу Хюккеля.

**Правило Хюккеля** (1931 р.) – замкнуті циклічні сполуки із кратними зв'язками можуть володіти ароматичним характером при умові, що вони містять  $4n+2$   $\pi$ -електронів, де  $n=0,1,2,3\dots$  – натуральний ряд цілих чисел.

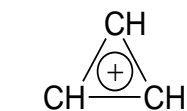
Наприклад, в циклобутадієні число  $\pi$ -електронів становить 4:



циклооктатетраен

І він не володіє ароматичними властивостями, це так звані *антиароматичні сполуки*. Аналогічно і циклооктатетраен їх не проявляє. У бензені вказане число  $\pi$ -електронів, як вже вказувалося, становить 6 ( $n=1$ ). Сума  $\pi$ -електронів  $=4 \cdot 1 + 2 = 6$ .

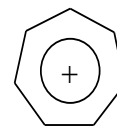
Правила Хюккеля підпорядковуються і сполуки, що не є похідними бензену, так звані *бензоїдні ароматичні сполуки*, наприклад:



іон циклопропеніл  
( $n=0$ )  
 $\Sigma=2$



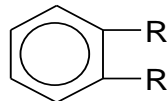
циклопентадієнільний  
іон  
( $n=1$ )  
 $\Sigma=6$



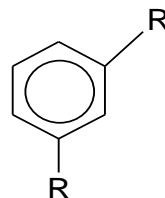
іон тропілін  
( $n=1$ )  
 $\Sigma=6$

**Ізомерія, номенклатура.** За правилами IUPAC, назви аренів повинні закінчуватися на *-ен*, тобто не *бензол*, а *бензен*. Проте, історично залишився суфікс (закінчення) *-ол*. Не слід його плутати із закінченням *-ол* у спиртів. Взагалі, в ароматичних сполуках до цих пір збережені і використовуються у великій кількості тривіальні назви.

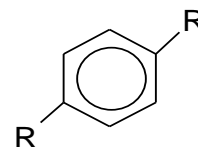
Для двозаміщеного бензену (ксилену) існують три типи ізомерів:



орто-ізомер  
о-ізомер

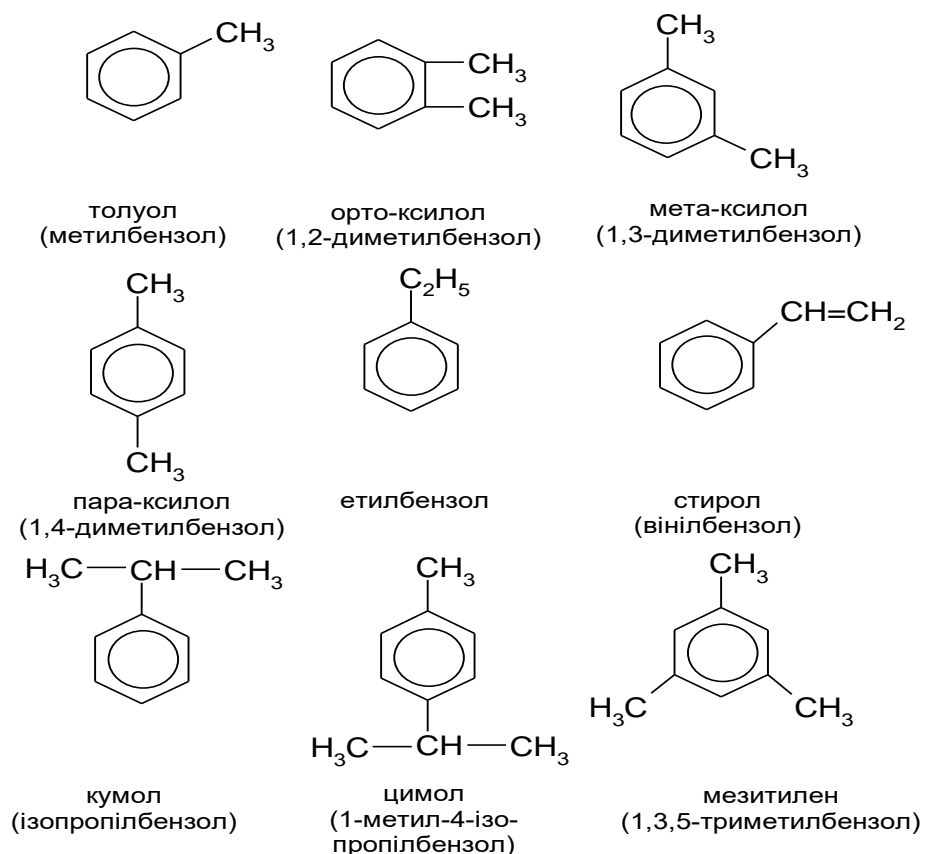


мета-ізомер  
м-ізомер

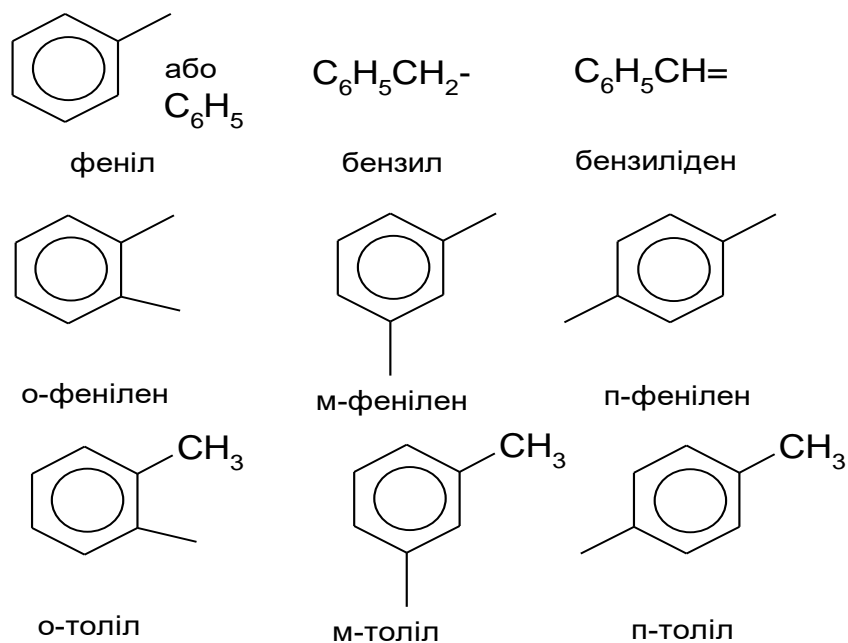


пара-ізомер  
п-ізомер

До найважливіших представників аренів відносяться:



Ароматичні радикали називаються арилами (Ar) і мають закінчення –іл:



## Методи одержання

### 1. Отримання із природних джерел

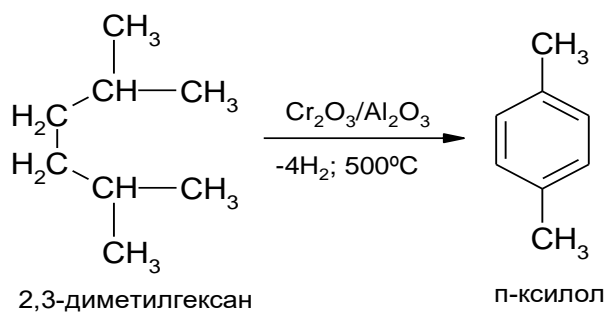
а) **Суха перегонка кам'яного вугілля (без доступу повітря).** Вугілля при температурі 900-1200 °С розщеплюється на коксовий газ, кам'яновугільну



смолу і кокс. На 1 м<sup>3</sup> коксового газу, що складається з (CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) приходиться приблизно тільки 30 г бенолу і 10 г толуону. В смолі, крім бензену і толуену, містяться ксилени, феноли, поліциклічні арили і гетероциклічні сполуки (всього більше 100 компонентів), які при потребі виділяють.

**б) Переробка нафти.** Арили можуть бути виділені шляхом розгонки деяких сортів нафти (ароматичної), а також шляхом її піролізу і каталітичного крекінгу (ароматизації) нафти. Крім того, можлива дегідрогенізація аліциклічних сполук (циклогексану), які виділяються з нафти (*зворотній каталіз Зелінського*).

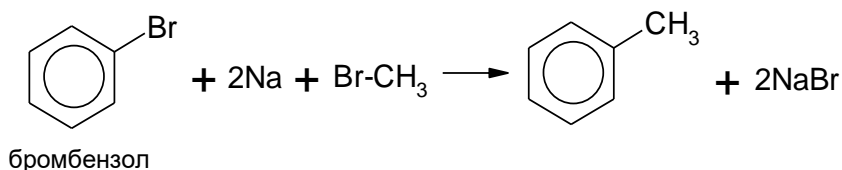
## 2. Дегідроциклізація алканів (Казанський, Плате, Зелінський):



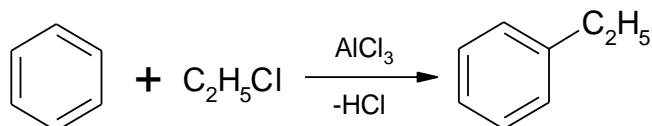
У випадку нафтового джерела таких алканів – процес називається *ароматизацією нафти*. Існують також лабораторні методи отримання арилів.

## 3. Алкілування бензену і його гомологів

### а) реакція Вюрца-Фітгіга:

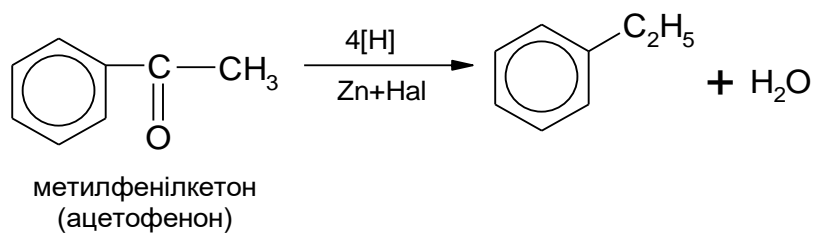


### б) реакція Фріделя-Крафтса:

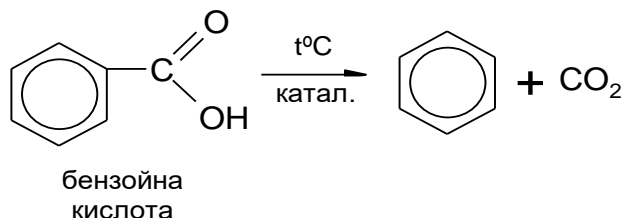


## 4. Із кисневмісних арилів

### а) Відновлення ароматичних кетонів:



**б) Декарбоксілювання аренових кислот:**



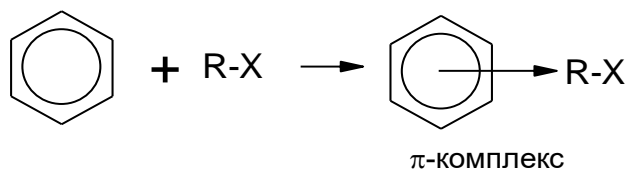
**в) Сплавлення солей аренових кислот із лугами:**



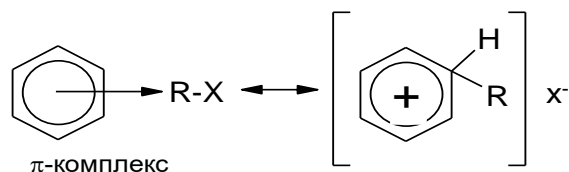
**Хімічні властивості**

Для аренів характерні, як вже вказувалося реакції заміщення.

**I. Реакції електрофільного заміщення  $S_E$ .** Реакції  $S_E$  мають іонний характер і протікають у дві стадії. Вони мають багато спільного з реакціями електрофільного приєднання до алкенів (ч.1. розділ 5). На першій стадії швидко проходить утворення  $\pi$ -комплексу:



На другій стадії  $\pi$ -комплекс переходить в  $\sigma$ -комплекс.

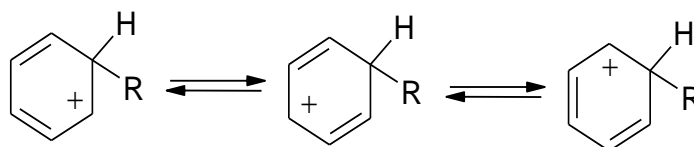


При цьому 2  $p$ -електрони ароматичного секстету виходять із спряження і утворюють новий  $\sigma$ -зв'язок (C-R), а решта 4  $p$ -електрони розподіляються (делокалізуються) між п'ятьма атомами вуглецю.  $\sigma$ -комплекс представляє собою спряжений карбокатион без ароматичних властивостей, де 5 атомів вуглецю знаходяться в  $sp^2$ -гібридному стані, а один – в  $sp^3$ -гібридному стані.

Обидва замісники R і H лежать в площині, яка перпендикулярна площині бензенowego кільця.

Утворення  $\sigma$ -комплекса не потребує значної затрати енергії і це не перехідний стан молекули, а реальний проміжний стан. Тим не менше,  $\sigma$ -комплекс малостабільний у порівнянні із вихідною ароматичною структурою і легко перетворюється у бензенове кільце шляхом відщеплення, як правило протона ( $H^+$ ).

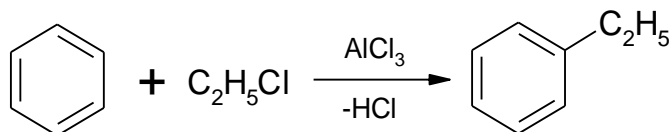
Розподіл електронної густини спряженого карбокатиону (циклогексادیєнільного катіону) в  $\sigma$ -комплекс можна представити трьома резонансними (граничними) структурами:



Внаслідок легкості утворення  $\pi$ -комплекса (малі значення потрібної для цього енергії їх активації) він у незначній мірі впливає на напрям реакції заміщення. Тому,  $\pi$ -комплекс часто не враховується, а розглядаються тільки умови утворення  $\sigma$ -комплекса.

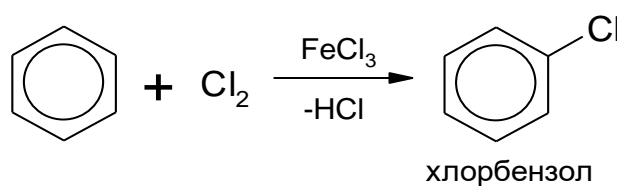
До найважливіших реакцій електрофільного заміщення відносяться реакції алкілування, галогенування, нітрування, сульфування і ацилювання.

### 1. Алкілування аренив (див. реакцію Фріделя-Крафтса):

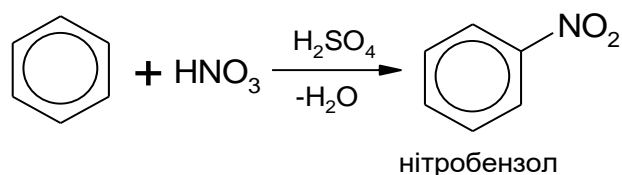


Бензен алкілується важче, ніж його гомолог – *толуен*.

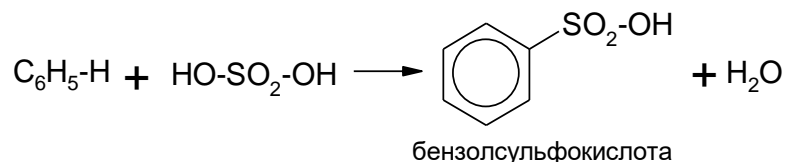
### 2. Галогенування аренив:



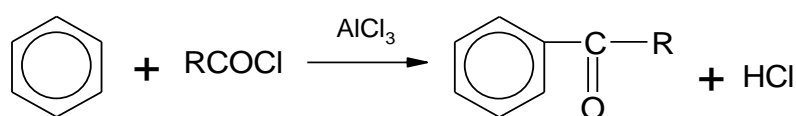
### 3. Нітрування аренив:



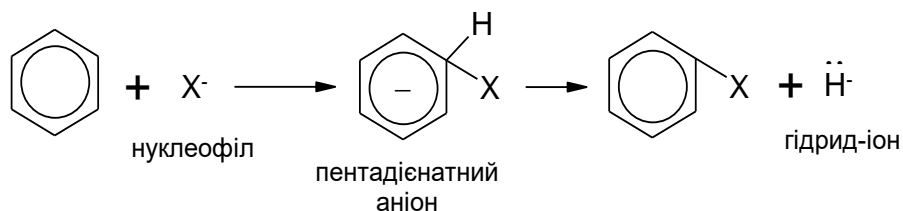
#### 4. Сульфування аренів:



#### 5. Ацилювання аренів (в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса):

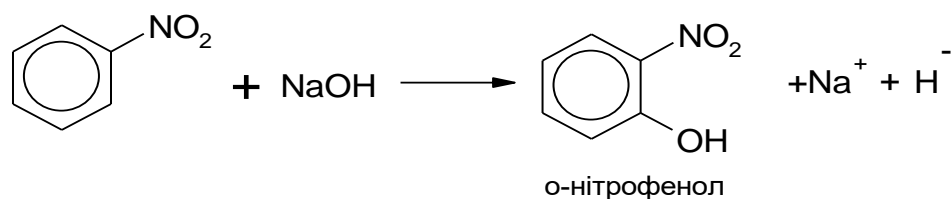


**II. Реакції нуклеофільного заміщення S<sub>N</sub>.** Незаміщений бензен із нуклеофільними реагентами не взаємодіє, так як пентадієнатний аніон, що утворюється при цьому дуже нестабільний.



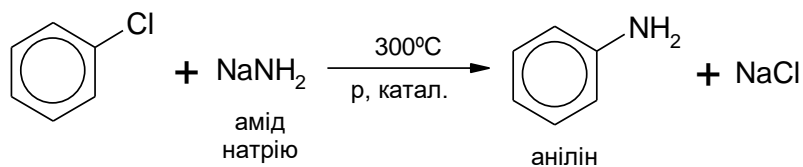
Арени здатні реагувати із сильними нуклеофілами у випадку наявності в бензеновому ядрі електроноакцепторних груп, наприклад, NO<sub>2</sub>-групи.

#### 1. Реакції гідроксилювання аренів (введення OH-групи):



Ще легше реакція протікає, коли в ароматичному кільці знаходяться два або три електроноакцепторних замісники.

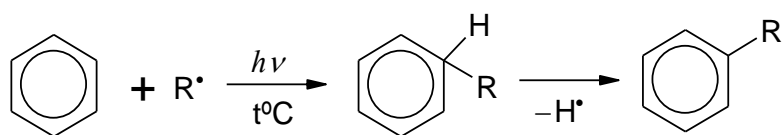
#### 2. Реакція амінування (введення аміногрупи – NH<sub>2</sub>):



Вказана реакція протікає важко, у жорстких умовах. При введенні в *o*-або *n*-положення до галогену електроноакцепторних груп реакція протікає легше, через стадію утворення  $\sigma$ -комплексу:

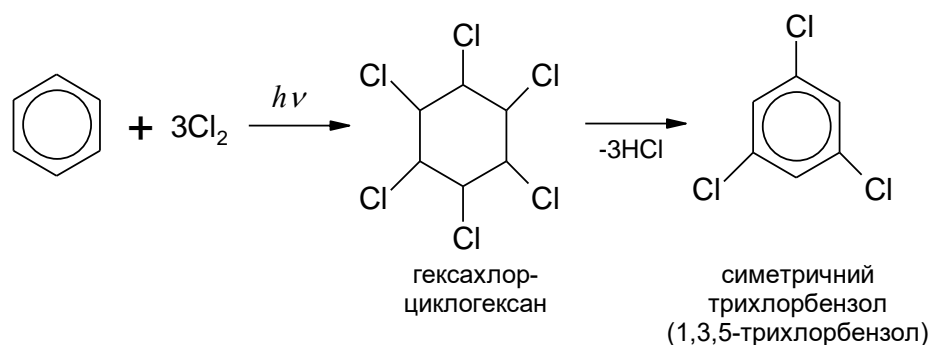


**III. Реакції радикального заміщення  $S_R$ .** Бензен є відносно інертним до реакції  $S_R$ , що пояснюється малою стабільністю проміжного радикалу.

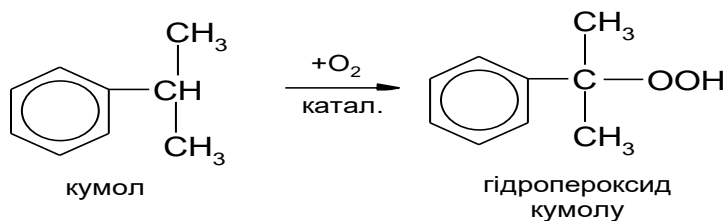
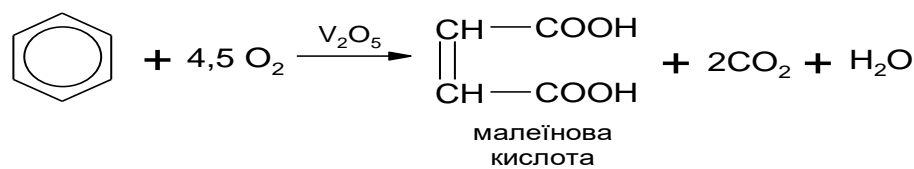


**IV. Реакції приєднання А. Приєднання водню (гідрування) розділ 3.ч.2.**

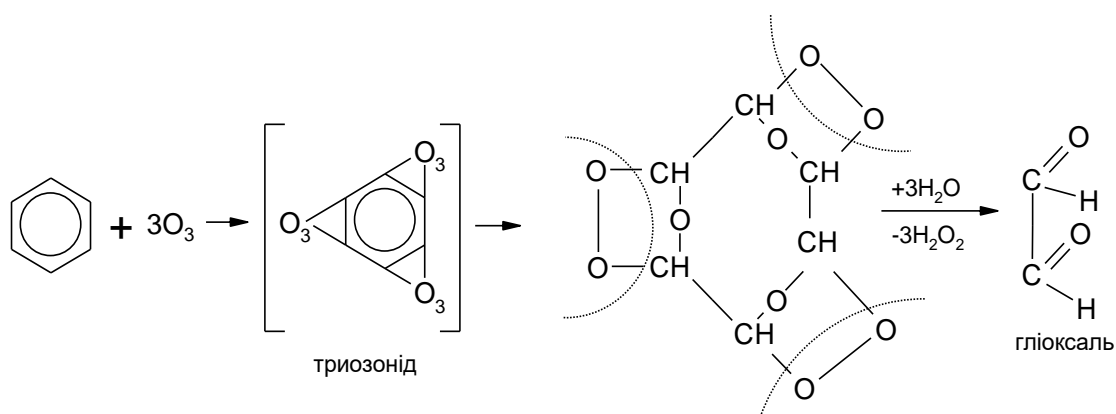
**1. Приєднання галогенів.** На світлі або під дією УФ-опромінення хлор приєднується до бензену по радикальному механізму.



**V. Реакції окиснення.** В силу ароматичного характеру бензенового ядра, останній не окислюється навіть  $\text{HNO}_3$ . Тільки в присутності каталізаторів типу  $\text{V}_2\text{O}_5$ , протікає реакція, яка має промислове значення. Гомологи бензену окислюються легше, із збереженням ароматичної структури:



### Озонування:



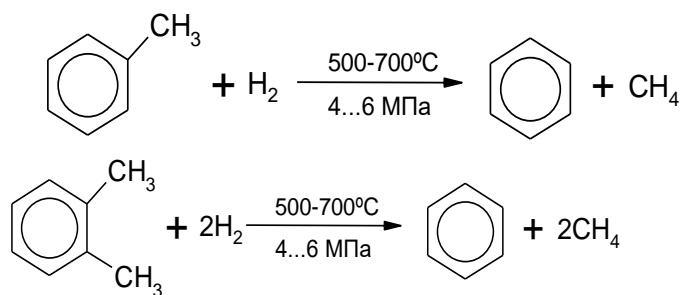
**Теорія заміщення в ароматичному ядрі.** Якщо в бенzenovому ядрі знаходиться який-небудь замісник, то входження тої чи іншої групи (реагенту) приходить селективно, у залежності від їх природи.

Реакційна здатність атома вуглецю у бенzenovому кільці визначається:

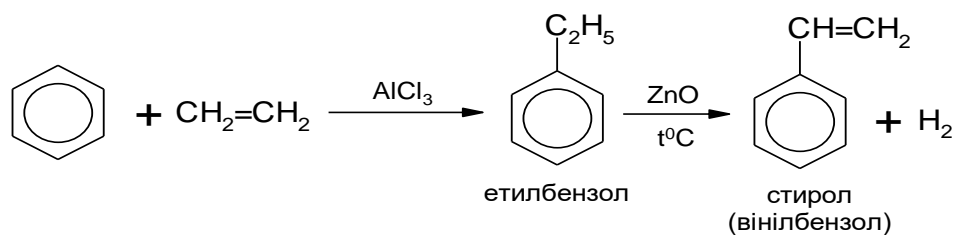
1. Положенням і природою вже наявного замісника;
2. Природою діючого реагента (електрофіл чи нуклеофіл);
3. Умовами проведення реакції.

### Окремі представники аренів

**Бензен.** До недавна, основним джерелом отримання бензену була кам'яновугільна смола, одержана сухою перегонкою кам'яного вугілля, з якої бензен отримували дегідроциклізацією гексану і деметилуванням толуену і ксиленів:



Бензен використовується в якості розчинника, а також як вихідна сировина в хімічній промисловості. Із бензену отримують стирен, необхідний для виготовлення пластмас і синтетичних каучуків типу СКБС (сополімер бутадієну-1,3 і стирену):

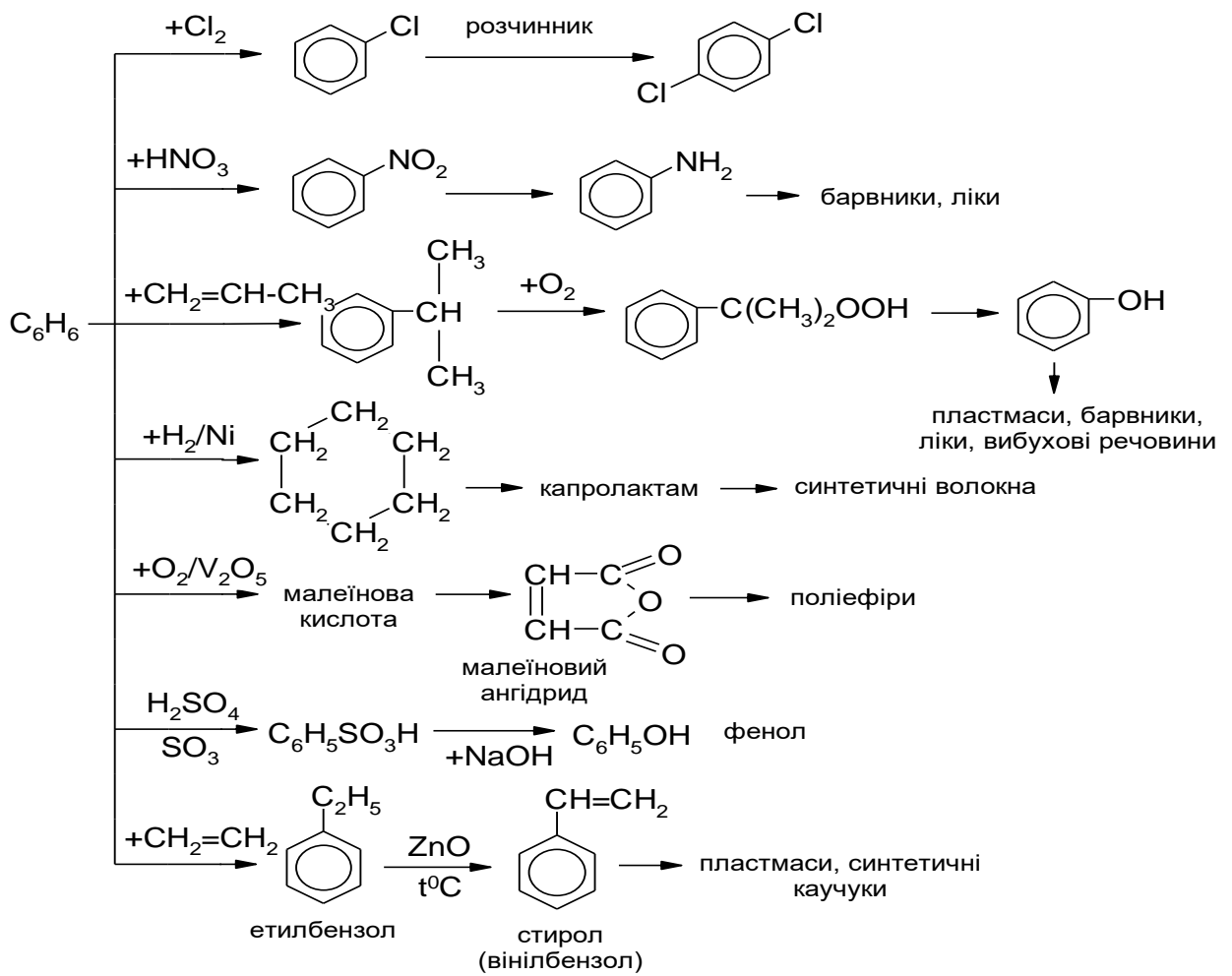


**Толуен** отримують із кам'яновугільної смоли, реакцією дегідроциклізації гептану. Це розчинник і сировина для промислового органічного синтезу.

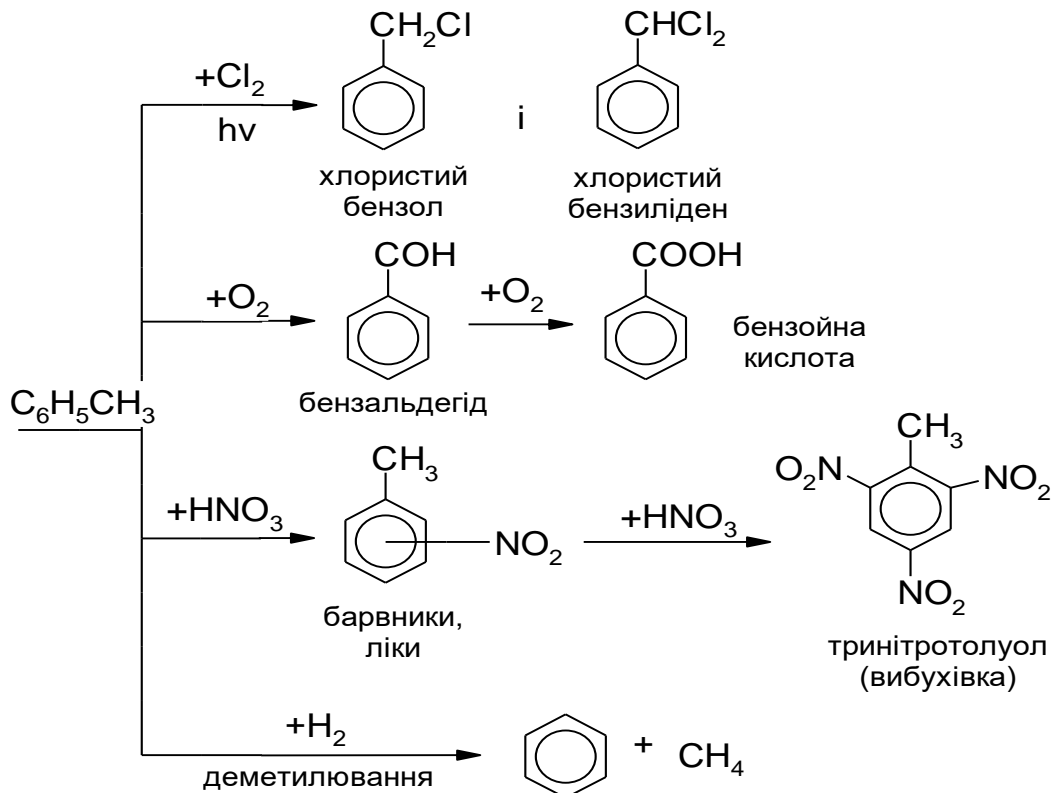
**Ксилени** отримують також із продуктів переробки кам'яного вугілля і дегідроциклізації октанів. Утворену суміш ізомерів ксиленів розділяють на чисті ксилени різними методами. Це розчинники, компоненти високооктанових бензинів, сировина для промислової хімії.

**Стирен** отримують з бензену і використовують для синтезу полімерів та сополімерів на основі полістирену і інших високомолекулярних сполук, що мають широке використання в промисловості та побуті.

### Промислове використання бензену



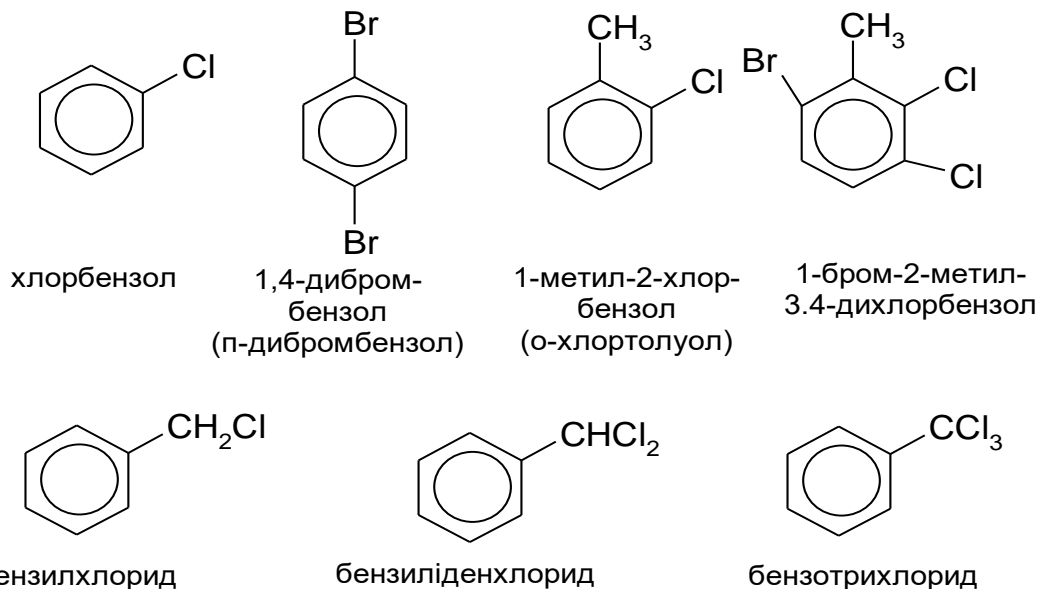
### Промислове використання толуєну:





## 4.2. Галогенпохідні ароматичних вуглеводнів

Ароматичні галогенпохідні поділяються на дві великі групи: 1 – із галогеном всередині бензенового кільця і 2 – із галогеном в боковому ланцюзі.

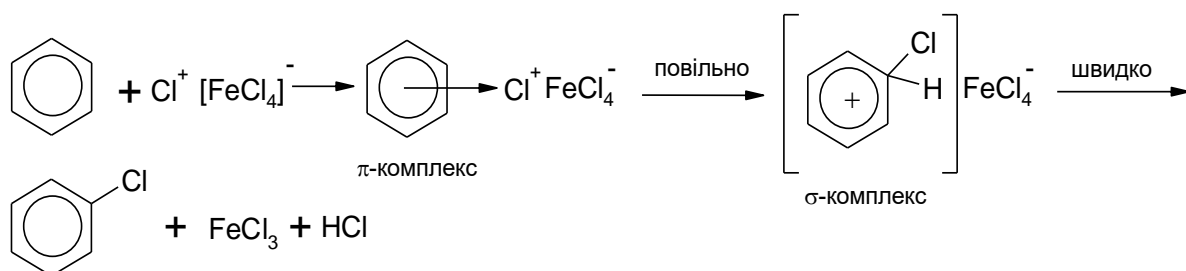
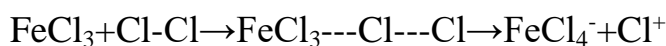


Назви галогенпохідних складаються як за правилами IUPAC так і використовується тривіальна номенклатура. Ізомерія пов'язана із положенням атома (атомів) галогену в ядрі або боковому ланцюзі.

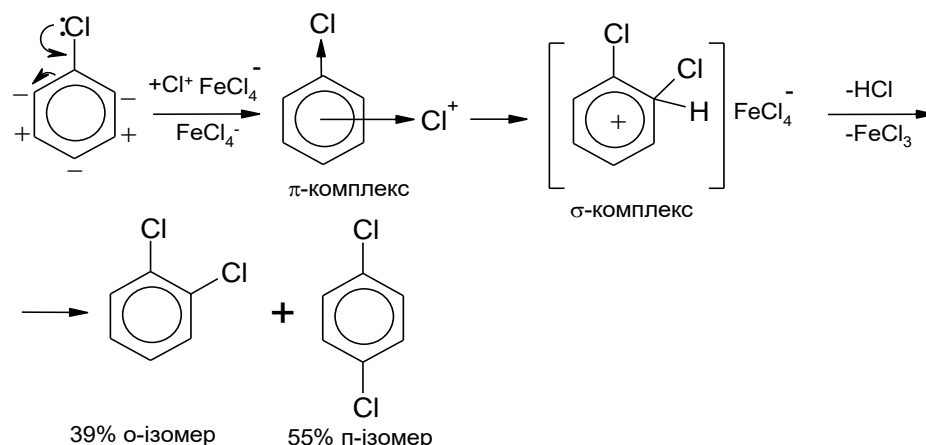
**Способи одержання.** В залежності від умов проведення процесу, існують три різновиди способів отримання галогенпохідних ароматичних вуглеводнів.

**1. Приєднання галогену до подвійного зв'язку бензенового кільця (р. 4.1)**

**2. Заміщення атома водню на атом галогену в бензеновому кільці (S<sub>E</sub>).** В присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (кислот Льюїса) AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub> тощо проходить утворення електрофільного реагенту:

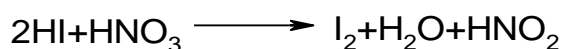
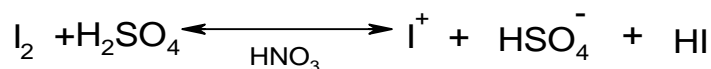


При подальшому хлоруванні другий атом хлору іде в *o*- або *p*-положенні, проте реакція протікає важко (Cl – замісник I-го роду):

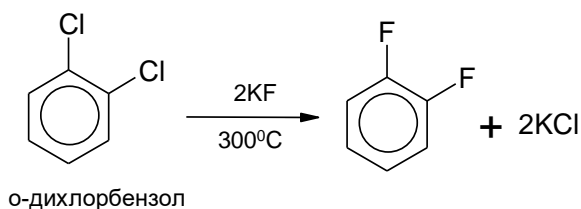


Важкість введення другого атома галогену пояснюється тим, що вони зменшують за рахунок *-I*-ефекту електронну густину ядра і тим самим утруднюють утворення  $\pi$ -комплексу. Переважання *p*-ізомера пояснюється дезактивуючим впливом атомів галогену на *o*-положення по індукційному механізмі.

Реакційна здатність галогенів при цьому зменшується в ряду  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Шляхом прямого галогенування бензену отримують *хлор*- і *бромбензени*. Йод з бенzenом безпосередньо не реагує і йодування протікає в присутності окисників ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HIO}_3$ ), які перетворюють йод в електрофіл  $\text{I}^+$ :

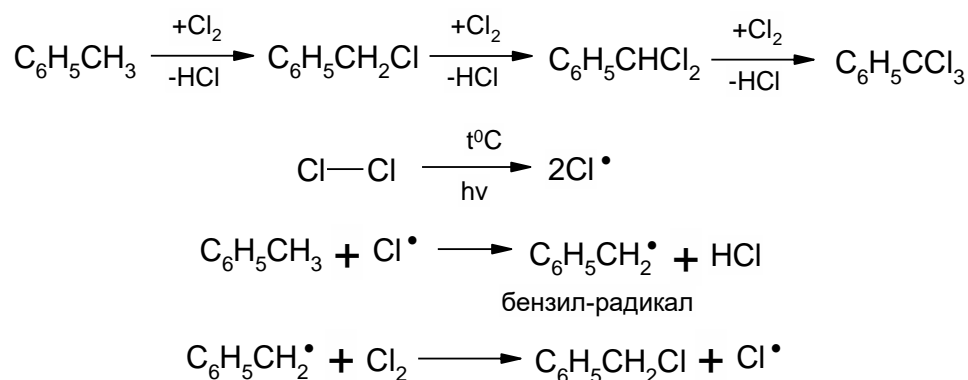


Фторпохідні отримують шляхом заміщення хлору на фтор або через бензендіазонові солі:

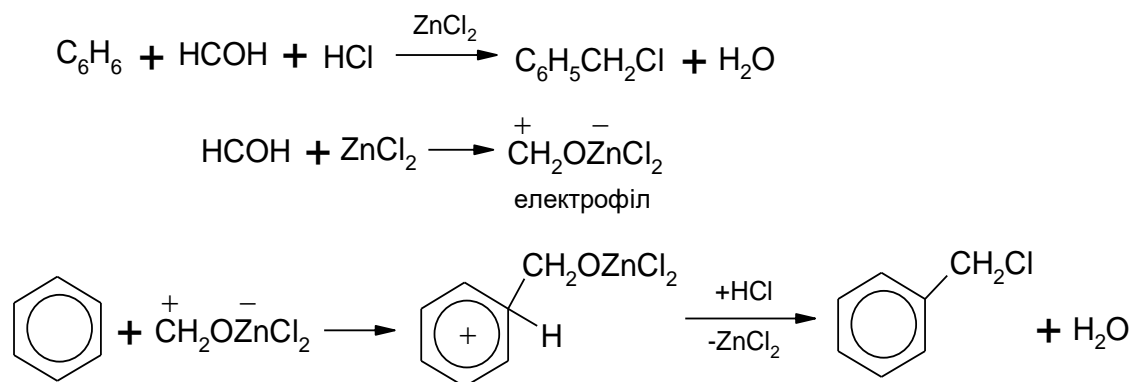


### 3. Заміщення атома водню на атом галогену в боковому ланцюзі

**3.1.** В боковий ланцюг атом галогену вводять при нагріванні, в присутності ініціаторів, які розпадаються на вільні радикали, або під дією опромінення квантами світла по механізму  $S_R$ :

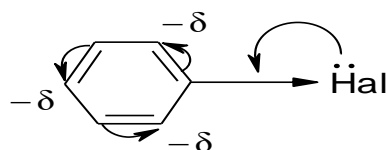


### 3.2. Реакція хлорметилування:

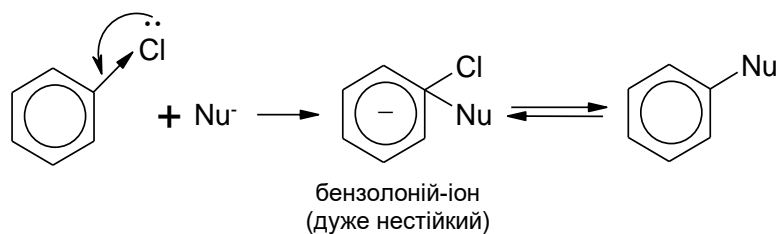


**Фізичні і хімічні властивості.** Галогенпохідні аренів – рідини або кристалчні речовини, практично нерозчинні у воді. Величини дипольних моментів у них менші, ніж у відповідних галогеналканів. Це свідчить про меншу полярність зв'язку C-Hal ( $sp^2$ -Hal) за рахунок взаємодії неподіленої пари електронів атома галогену з  $\pi$ -зв'язками бензенового кільця (+M-ефект).

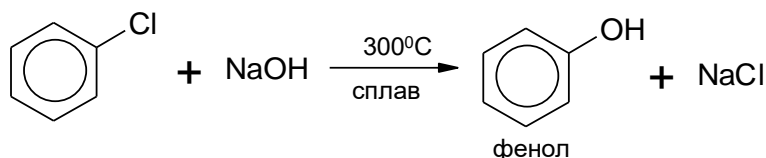
Аналогічно до галогенпохідних алканів, довжина зв'язку C-Hal менша у порівнянні із галогенпохідними алканів ( $sp^3$ -Hal):



Отже, атом галогену в бензеновому ядрі малоактивний (малорухливий) і з трудом вступає в реакції заміщення, особливо при взаємодії з нуклеофільними реагентами. При цьому, крім протилежного напрямку ефектів галогену (+M і -I) суттєву роль відіграє енергетична невідгідність утворення проміжного бензолій-іону по схемі:



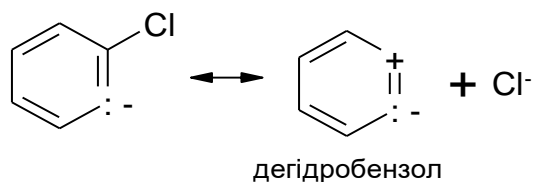
Тільки створюючи дуже жорсткі умови реакції, можна реалізувати нуклеофільне заміщення:



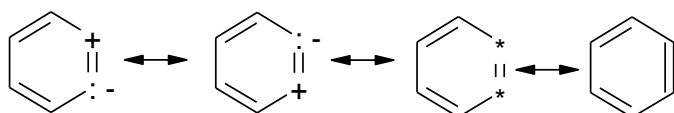
Реакції такого типу каталізують солі міді (I) або металічну мідь. Легше інших галогенаренів реагують йодбензени. Орієнтовний механізм реакції  $S_N$  в присутності сильної основи (RLi, NaOH конц.) полягає спочатку у відриві протону від галогенбензену з утворенням карбаніона:



Далі карбаніон відщеплює хлорид-іон з утворенням своєрідної нейтральної частинки, яка називається *дегідробензеном*:

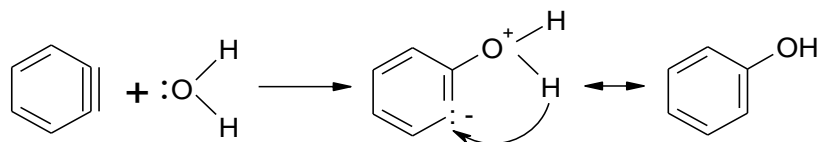


Структура дегідробензену може бути зображена набором граничних (резонансних) структур:

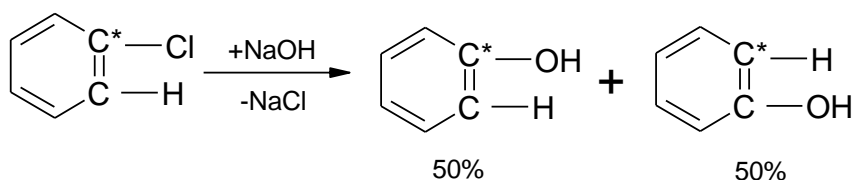


Вважають, що в структурі з потрійним зв'язком *p*-орбіталі, що утворюють третій зв'язок ( $\pi$ -зв'язок), який не перекривається з *p*-орбіталями бензенного кільця. Вони знаходяться в тій же площині, що і бензенове кільце і між собою перекриваються слабо.

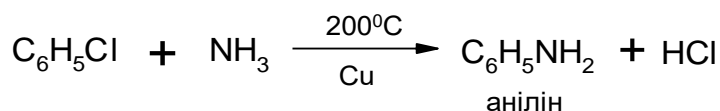
Подальше приєднання нуклеофільного реагента ( $:\text{OH}^-$ ) протікає по двох атомах С по схемі.



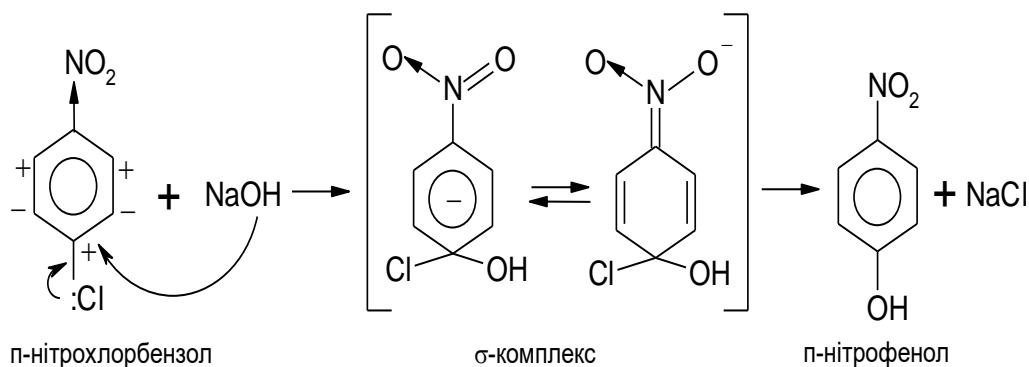
Доказом даного механізму служить той факт, що вхідна група (Nu) не завжди займає те положення, яке звільняє галоген. Це наглядно видно із схеми реакції із участю хлорбензену “міченим” атомом вуглецю – ізопоп  $^{19}\text{C}^*$ :



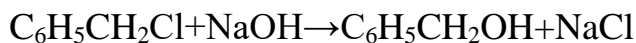
Аналогічна реакція, яка протікає в жорстких умовах – амінування ( $\text{S}_\text{N}$ ):



Реакція нуклеофільного заміщення протікає легше у випадку наявності в ароматичному ядрі в *o*- або *p*-положенні відносно галогену електроноакцепторних груп (замісників II-го роду). При цьому зростає рухливість атома галогену і утворений  $\sigma$ -комплекс стабілізується за рахунок спряження:

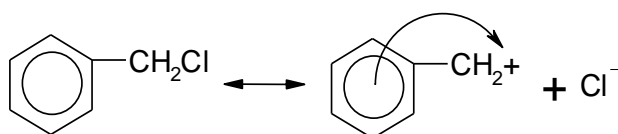


При знаходженні галогену в боковому ланцюзі він легко вступає в реакції  $S_N$ . Рухливість галоену при цьому пояснюється високою стійкістю системи бензену і вільною  $p$ -орбітальною (позитивного заряду) атома вуглецю бокового ланцюга:

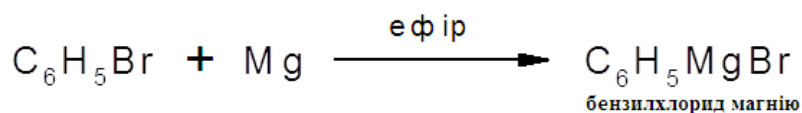


бензиловий спирт

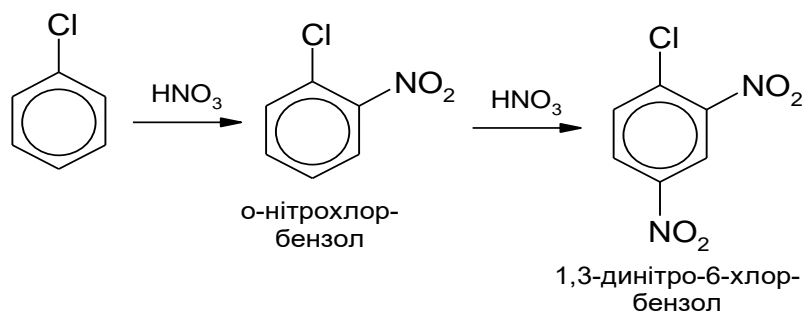
Звідси випливає, що електронодонорні замісники (I-го роду) збільшують стабільність такого типу карбокатиона, і, тим самим, збільшують рухливість атома галогену:



**Отримання реактивів Гріньяра на основі похідних бензену:**



Реакції електрофільного заміщення протікають за відомими закономірностями для орієнтуючого впливу галогенів в реакціях  $S_E$  з утворенням  $o$ - або  $p$ -ізомерів:

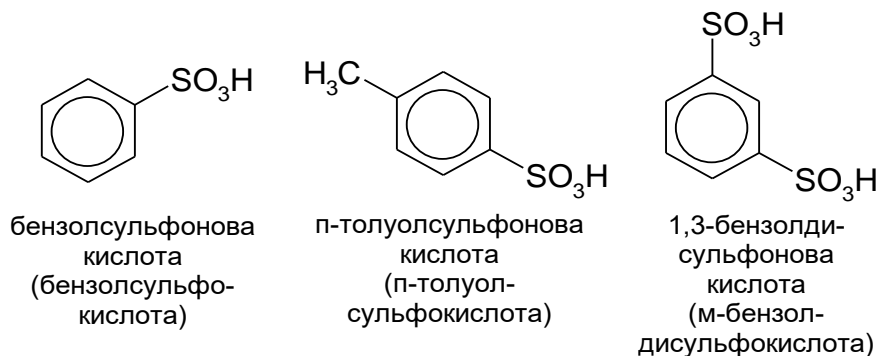


**Окремі представники**

**Хлорбензен** в промисловості отримують хлоруванням бензену в присутності залізних ошурків при 70-90 °С. використовують в якості розчинника і як вихідну сировину для виробництва фенолу, аніліну, нітрохлорбензенів.

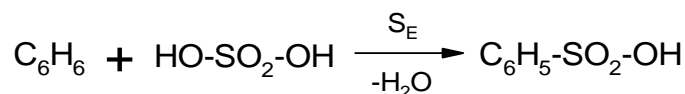
**Хлористий бензил** –  $C_6H_5CH_2Cl$  – отримують хлоруванням толуену при УФ-опроміненні і нагріванні. Використовують для отримання бензильового спирту і бензильових ефірів карбонових кислот і целюлози.

### 4.3. Ароматичні сульфонової кислоти і їх похідні

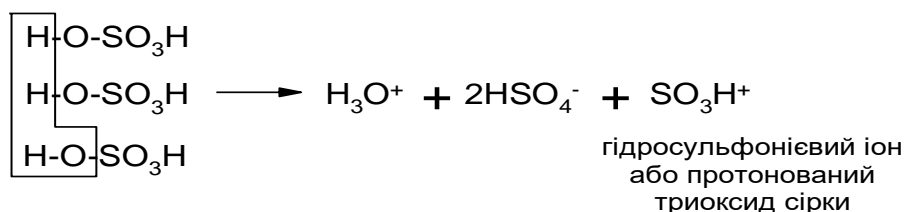


### Методи одержання

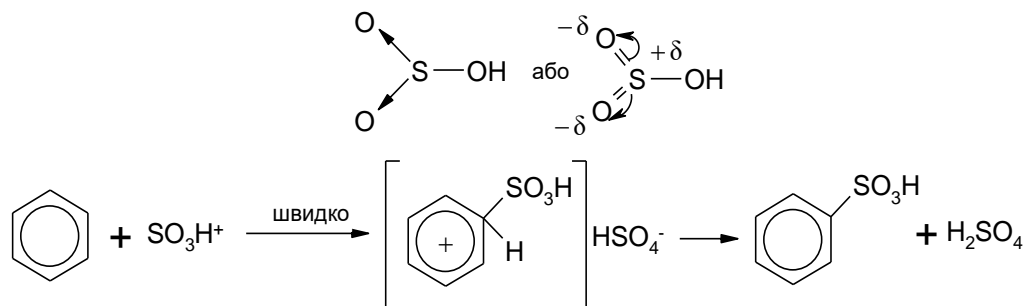
#### 1. Дія концентрованої $H_2SO_4$ на бензен:



Вважають, що нуклеофільний реагент утворюється за реакцією:

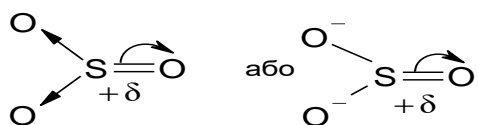


Позитивний заряд (електрофільність) розташований в гідросульфонієвому іоні на атомі сірки:

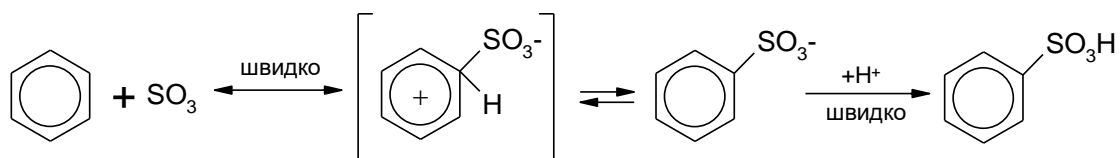


Бензен сульфується конц  $H_2SO_4$  важко, легше – толуен, ксилени і інші гомологи бензену.

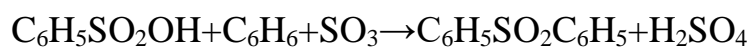
**2. Дія олеуму на бензен.** Олеум або  $\text{SO}_3$  (сірчаний ангідрид) завдяки своїй будові володіє сильним об'єднанням електронної густини на атомі сірки, завдяки чому виникає позитивний заряд (електрофільність):



Причому  $\text{SO}_3$  як сульфуючий агент більш реакційно здатний, ніж  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

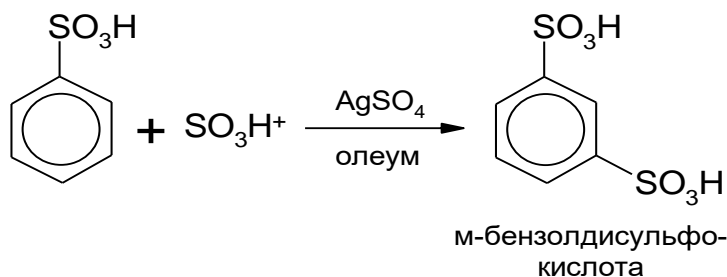


В якості побічних продуктів реакції сульфонування утворюють *сульфони*.

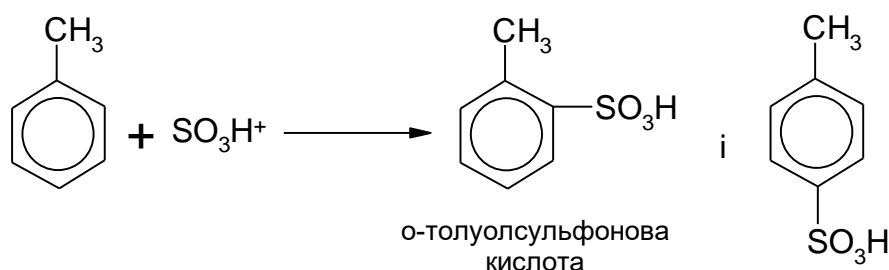


дифенілсульфон

**3. Сульфонування бензенсульфонової кислоти і інших гомологів бензену.** В реакціях  $\text{S}_\text{E}$  сульфогрупа орієнтує новий замісник в м-положенні:



У випадку сульфонування алкілбензенів сульфогрупа спрямовується в *o*- і *p*-положення:



**Фізичні і хімічні властивості.** Аренсульфонові кислоти представляють собою в основному кристалічні речовини, розчинні воді. Це сильні кислоти і у водному середовищі вони повністю іонізовані. Сульфогрупа є досить

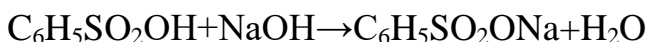


реакційноздатною і для аренсульфонових кислот характерні наступні типи перетворень:

- 1) реакції сульфогрупи;
- 2) реакції заміщення сульфогрупи на інші;
- 3) реакції заміщення водню в бензеновому кільці.

## 1. Реакції сульфогрупи

**1.1. Утворення солей.** Аренсульфонові кислоти утворюють стійкі солі.



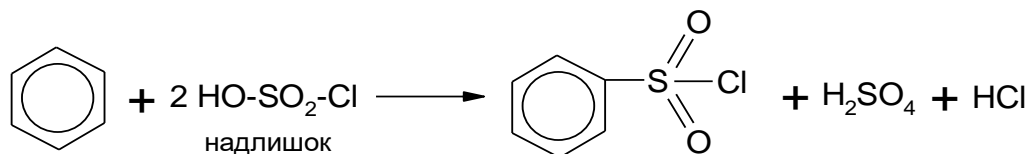
Для виділення даних солей із розчинів використовують хлорид натрію (“висмоктування” сульфонових кислот).

**1.2. Утворення хлорангідридів (сульfoxлоридів):**



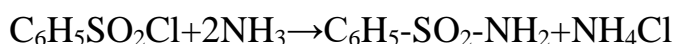
бензенсульfoxлорид

На практиці найчастіше використовують хлорсульфонову кислоту:



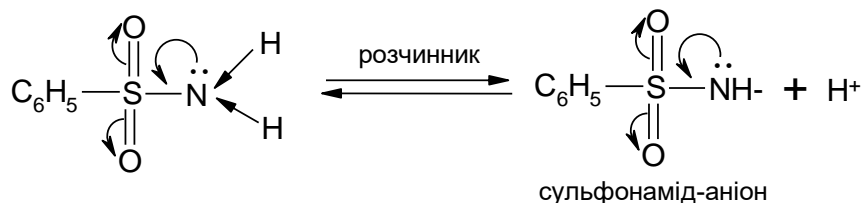
Сульfoxлориди є вихідною сировиною для отримання інших похідних.

**1.3. Утворення сульфонамідів**

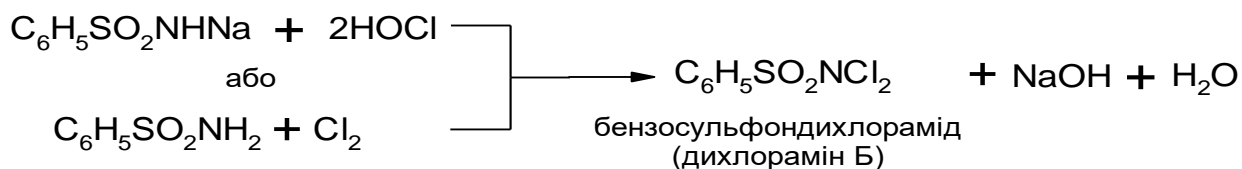


бензенсульфонамід

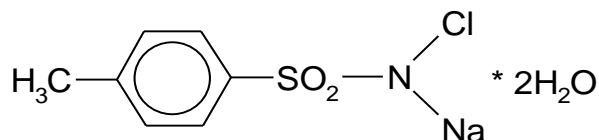
Сульфонаміди проявляють слабкі кислотні властивості і розчиняються в лугах:



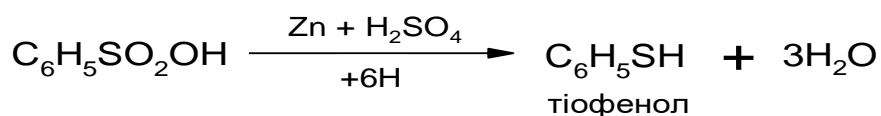
Сульфонамід-аніон є делокалізованим аніоном і має нуклеофільні властивості. Його, наприклад, хлорують:



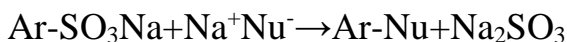
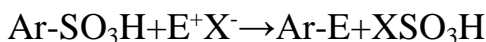
Даний галогенамін є сильним окисником і використовується для дезінфекції. Для цієї мети широко використовується *хлорамін-Т* (натрієва сіль, *N*-хлор-*p*-толуенсульфонаміду):



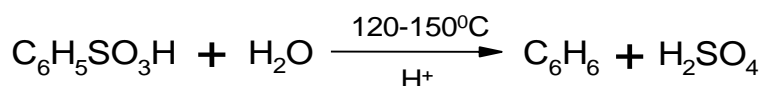
#### 1.4. Відновлення сульфогрупи:



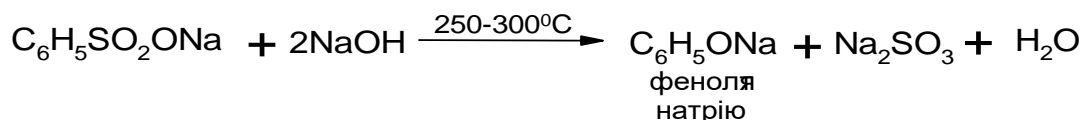
**2. Реакції заміщення сульфогрупи.** Сульфогрупа зв'язана з вуглецевим атомом бензенового кільця не дуже міцно і може бути відщеплена за допомогою електрофільних і нуклеофільних реагентів по схемі:



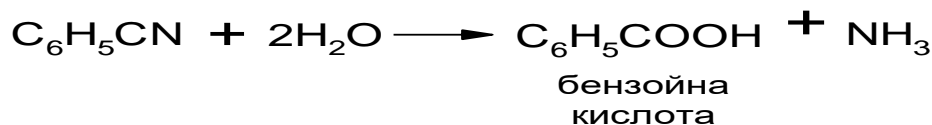
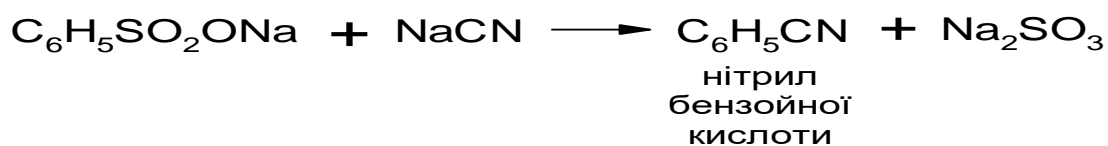
**2.1. Реакції гідролізу.** Перегріта пара здатна викликати гідроліз сульфогрупи:



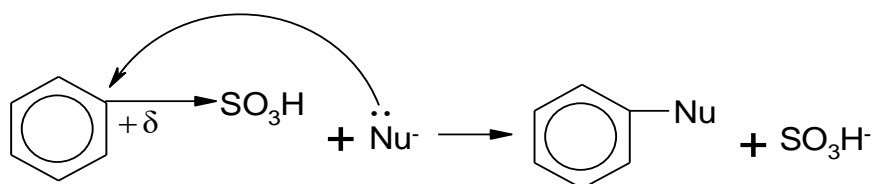
#### 2.2. Реакції лужного сплавлення:



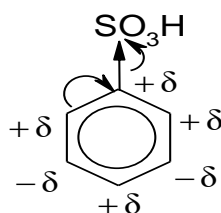
Подібним методом можна отримати фенол, нітрили, аміді:



Нуклеофільному заміщенню сульфогрупи сприяють електроноакцепторні властивості сульфогрупи, завдяки чому на атомі вуглецю виникає деякий позитивний заряд, що полегшує атаку нуклеофільного реагенту:

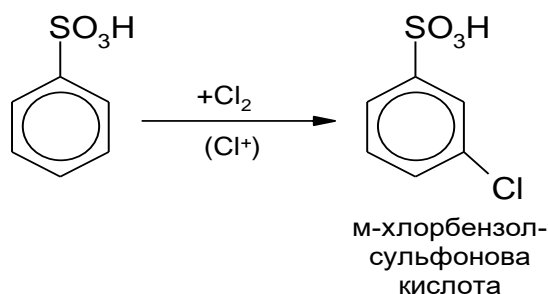


Не слід плутати вказаний позитивний заряд із пробними позитивними зарядами, які виникають внаслідок альтернуючого ефекту, тобто зміщення електронної густини під дією сульфогрупи, так як  $\delta'' > \delta'$ :

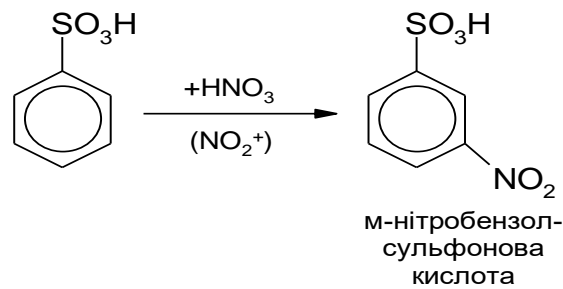


**3. Реакції заміщення водню в бензеновому кільці.** Як вже зазначалося, сульфогрупа утруднює електрофільне заміщення і орієнтує нові замісники переважно в *m*-положенні.

### 3.1. Галогенування:



### 3.2. Нітрування:



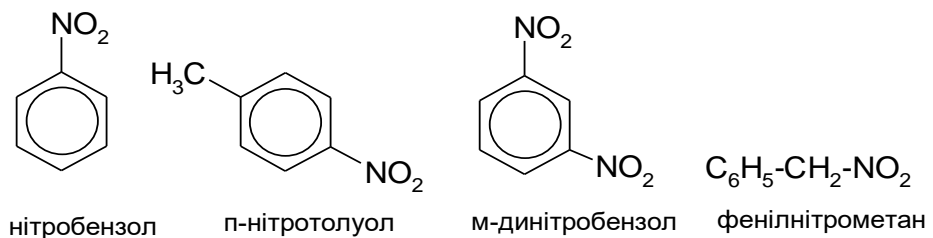
## Використання аренсульфонових кислот

**Аренсульфонаміди** є основою синтезу сульфамідних препаратів (ліків) – стрептоцид, норсульфазол, фталазол та ін. При сульфуванні алкілбензенів алкільними групами C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> отримують алкіларенсульфонові кислоти, солі яких є ефективними миючими засобами –ПАР (“сульфоноли”).

**П-толуенсульфонова кислота** використовується в органічному синтезі в якості кислого каталізатора.

## 4.4. Ароматичні нітросполуки, нітроарени

Назви нітроаренів утворюються шляхом додавання приставки **нітро-** до назви ароматичної сполуки. Часто використовуються раціональні назви із вказуванням інших функціональних груп:

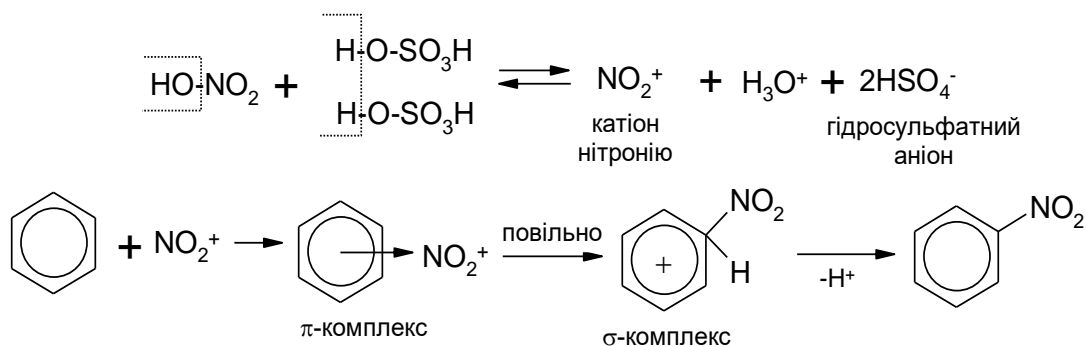


По аналогії з галогенаренами нітроарени поділяються на сполуки з *-NO<sub>2</sub>-* групою в ароматичному ядрі і з *-NO<sub>2</sub>* в боковому ланцюзі.

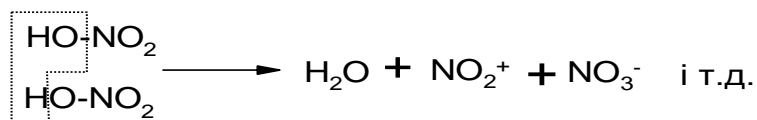
## Методи одержання

### 1. Пряме нітрування аренів і їх похідних

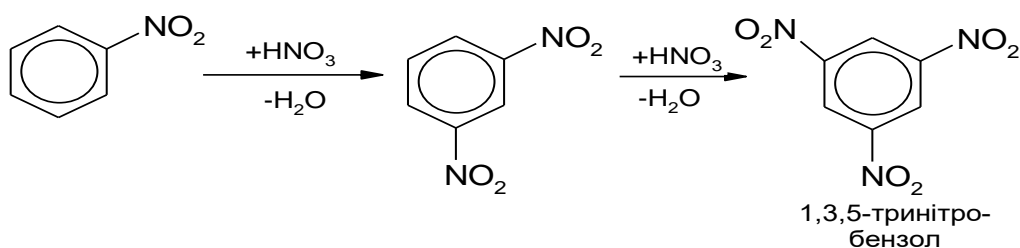
**1.1. Нітрування нітруючою сумішшю (HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).** Реакція нітрування є реакцією електрофільного заміщення, протікає по схемі:



## 1.2. Нітрування чистою HNO<sub>3</sub>:

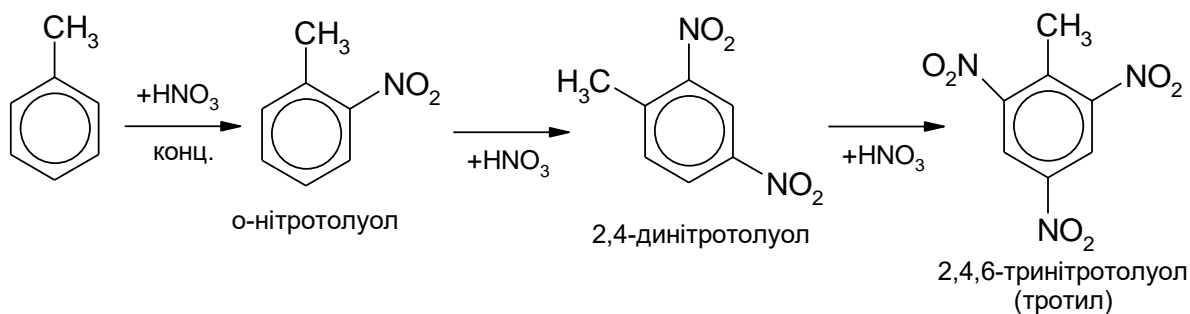


Причому, чим менше води в реакційній суміші, тим активніший нітрувальний реагент NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Тому 100%-на HNO<sub>3</sub> є ефективним нітрувальним реагентом. Друга нітрогрупа може бути введена в *m*-положенні в більш жорстких умовах і з меншим виходом:

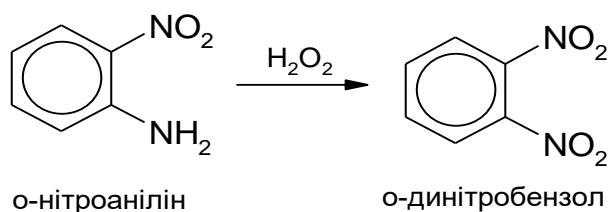


Найважче протікає реакція введення третьої нітрогрупи, що потребує використання спеціальних нітрувальних реагентів, наприклад, *тетрафторборату нітронію* [NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

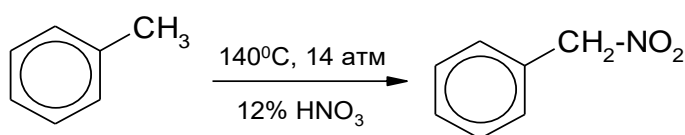
**1.3. Нітрування гамологів бензену.** Замісники I-го роду полегшують, а II-го роду утруднюють реакцію нітрування:



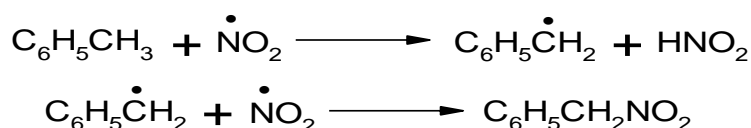
**1.4. Окиснення аренамінів.** Аміногрупа ( $\text{NH}_2$ ) здатна окислюватися в нітрогрупу під дією окисників при умові, що останні не окислюють бензенове кільце:



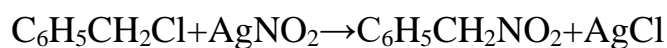
**2. Нітрування бічного ланцюга аренів.** Нітрування бічного ланцюга аренів протікає по реакції Коновалова:



Механізм реакції нітрування:

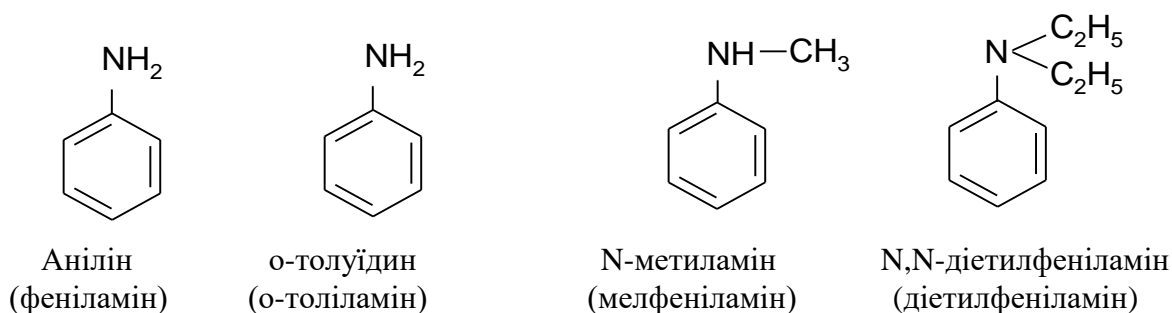


**3. Взаємодія галогенпохідних з нітритом срібла:**



## АРОМАТИЧНІ АМІНИ

Сполуки з групами  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  ( $-\text{NHA}_r$ ) або  $-\text{NR}_2$  ( $-\text{NA}_r_2$ ), які безпосередньо сполучені з бензеновим ядром, називаються ароматичними амінами, або аренами. Вони поділяються на ароматичні і жирно-ароматичні, або алкіл ароматичні, в яких з атомом азоту сполучені арильні та алкільні групи:



к похідні аміаку ариени поділяють на первинні, вторинні і третинні.

За систематичною номенклатурою IUPAC для ариенамінів використовується суфікс *-амін*, який додається до назви ариену, наприклад бензенамін або 2-метилбензен-1-амін, аналогічно аліфатичним амінам. Але переважно застосовують дозволені правилами IUPAC емпіричні назви «анілін», «толуїдин» або розглядають аміни як похідні аміаку, в яких атоми водню заміщені алкільними або арильними групами.

Сполуки, що містять дві аміногрупи, називаються діамінами:



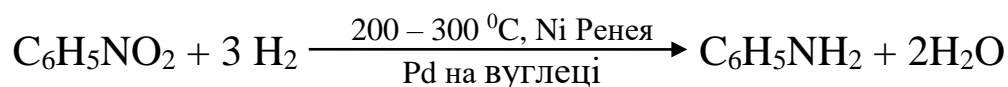
Ізомерія ароматичних амінів пов'язана із взаємним положенням алкільних, арильних груп і аміногрупи.

Назви солей ариенамінів утворюють заміною суфікса *-амін* або назви *анілін* на *амоній*.

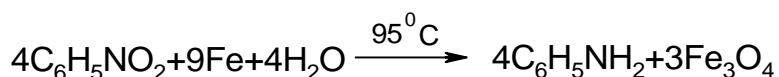
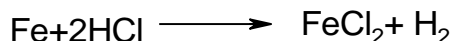
**Методи одержання.** Основні методи одержання основних амінів полягають у відновленні нітросполук, амінуванні галогенаренів та процесах алкільювання, арилювання.

**1. Відновлення нітро- та інших азотовмісних сполук.** Відновлення азотовмісних сполук (нітроаренів, нітросоаренів, ариенгідроксиламінів, нітрилів, азосполук тощо) дозволяє одержувати відповідні аміни. Промислового

значення набув метод каталітичного відновлення нітробензену в присутності міді (парофазний метод) або нікелю Ренея (рідкофазний метод):



Існує значна кількість відновлювальних систем:  $\text{H}_2$  в присутності Ni, Cu, Pd; Fe+HCl, Sn+HCl,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , Nash тощо. Часто в промисловості відновником виступають чавунні ошурки в присутності невеликої кількості хлоридної (соляної) кислоти. Вважають, що спочатку залізо взаємодіє з HCl з утворенням електроліту хлориду феруму (II), який каталізує реакцію і зв'язує кисень нітрогрупи:



Аналогічно з динітроаренів добувають ароматичні діаміни.

Специфічними відновниками є сульфідні або гідросульфідні лужних металів, які відновлюють лише одну нітрогрупу з двох.

**2. Амінування галогенаренів.** При амінуванні (амінолізі) галогенодіючих аренів одержують відповідні первинні аміни завдяки нуклеофільному заміщенню галогену аміногрупою в жорстких умовах у присутності мідного каталізатора або через ариновий механізм з утворенням дегідробензену.

При наявності в *o*- або *n*-положенні по відношенню до атома хлору сильноакцепторних груп ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ) аміноліз аренгалогенідів відбувається значно легше.

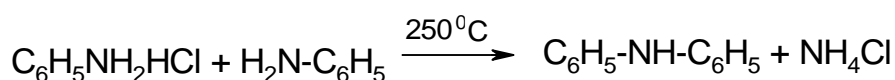
**3. Реакції алкілювання.** Алкілювання ароматичних амінів одержують вторинні та третинні аміни жирно-ароматичного характеру. Алкілюючими агентами виступають частіше галогеналкани та аліфатичні спирти.

У промисловості алкілювання переважно проводять спиртами в присутності мінеральних кислот.

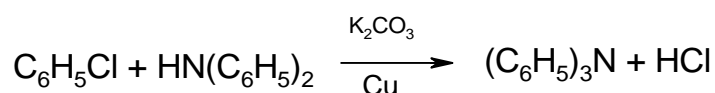


При алкілюванні утворюється, як правило, суміш вторинних і третинних амінів. З метою синтезу тільки вторинних амінів аміногрупу попередньо захищають реакцією ацилювання за допомогою оцтового ангідриду або інших ацилюючих реагентів і проводять моноалкілювання.

**4. Реакції арилювання.** Арилювання – введення до будь-якої сполуки ароматичного залишка арилу Ar. Реакціями арилювання ароматичних амінів одержують, як правило, чисто ароматичні вторинні та третинні аміни. Наприклад, вторинні аренаміни синтезують взаємодією солей первинних амінів з аніліном:



Третинні аміни отримують нагріванням дифеніламіну з хлоробенzenом у присутності міді (конденсація Ф. Ульмана, 1903 р.):



### **Фізичні і хімічні властивості.**

Ароматичні аміни являють собою рідини або кристалічні речовини, які окиснюються при зберіганні. Аренаміни проявляють певну розчинність у воді, наприклад 3,4 % для аніліну (20 °С). Із збільшенням кількості NH<sub>2</sub>-груп розчинність у воді зростає. Ароматичні аміни є сильними отрутами і часто мають неприємний запах.

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

**1. Основність амінів.** Ароматичні аміни проявляють меншу основність, ніж аліфатичні, внаслідок *p*- $\pi$ -спряження вільної пари *n*-електронів атома азоту з  $\pi$ -спряженням бензенового ядра.

Ароматичні аміни здатні вступати в хімічні реакції за участю як NH<sub>2</sub>-групи (алкілювання, ацилювання, арилювання, окиснення, взаємодія з альдегідами і нітритною кислотою тощо), так і бензенового ядра (електрофільне заміщення атома водню). Розглянемо спочатку реакції для аміногрупи.

**2. Алкілювання 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.

**3. Ацилювання амінів.** Як було вже зазначено, при ацилюванні амінів утворюються відповідні ацилпохідні, або аніліди. З ацилюючих реагентів частіше застосовують ангідриди кислот, хоча галогенангідриди ефективніші. При ацилюванні карбоновими кислотами необхідне нагрівання реакційної суміші для відщеплення води від солеподібного адукту:

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

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

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

#### **4. Редукції арилювання.**

**5. Взаємодія з нітритною кислотою.** Аренаміни по-різному реагують з  $HNO_2$ , що дозволяє розрізняти первинні, вторинні і третинні аміни аналогічно аліфатичним амінам.

*Первинні* аренаміни при цьому вступають у реакції діазотування з одержанням солей діафонію.

В аналогічних умовах аліфатичні аміни утворюють переважно спирти.

*Вторинні* аренаміни, як і аліфатичні, дають нітросоаміни з  $N=O$ -*n*-групою біля азоту і здатні далі при нагріванні перегрупуватися до *n*-нітрозометиланіліну.

*Третинні* аренаміни утворюють переважно *n*-нітросопохідні з нітросогрупою в бензеновому ядрі (якщо *n*-положення зайняте, нітросогрупа вступає в *o*-положення).

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

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

Під дією кислот або лугів азометини розкладаються на вихідні сполуки, і це можна використовувати для захисту аміногрупи, переводячи її в азометинову.

Азометини застосовуються при синтезі, зокрема, гетероциклічних сполук (похідних піридину та хіноліну).

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

**7. Галогенування.** Галогенування аренамінів залежно від природи галогену та умов реакції відбувається, як правило, з одержанням тригалогенаренамінів. Так, при дії на анілін бромної води реакція проходить легко з утворенням триброманіліну.

Аналогічно взаємодіє з аніліном йод.

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

При хлоруванні може відбуватись окиснення аміногрупи. Для запобігання окисненню аренамінів їх обов'язково захищають ацилюванням за аміногрупою.

При цьому внаслідок стеричних перешкод (об'ємної ацетамідної групи) хлорування в *o*-положення практично не відбувається. В основному утворюється *n*-хлорацетанлід, з якого потім гідролізом знімають захист аміногрупи.

При необхідності добути лише *n*-ізомер спочатку ізолюють аміногрупу і потім, наприклад, бромують ацетанлід аналогічно попередньому випадку:.

**8. Нітрування.** Нітрування аренамінів безпосередньою взаємодією з нітратною кислотою не проводять унаслідок здатності  $HNO_3$  окиснювати

аміногрупу. Крім того, оксиди азоту, що утворюються при окисненні, здатні діазотувати аміногрупу. Тому попередньо аміногрупу обов'язково захищають. Для одержання *m*-нітроаніліну використовують *m*-динітробензен, для відновлення якого застосовують сульфіді або гідросульфіді лужних металів, що здатні відновлювати лише одну нітрогрупу.

**9. Сульфування.** Сульфування аренамінів проводять сильнорозведеним розчином сульфатної кислоти. При цьому утворюється в основному суміш *o*- і *n*-ізомерів згідно з правилами орієнтації.

Однак у таких умовах редукція сульфування відбувається повільно, часто з одержанням *m*-ізомеру, кількість якого зростає з підвищенням концентрації кислоти. Це пояснюється протонізацією аміногрупи, яка переходить в анілінієву. Вважають, що при цьому зникає *p*- $\pi$ -спряження електронної пари азоту з бензеновим кільцем і амонієва група стає *m*-орієнтантом.

Аналогічна картина спостерігається при нітруванні незахищених аренамінів, де кількість *m*-ізомеру може бути значною. Тому, як і в попередніх процесах, сульфування аренамінів проводять, як правило, з захищеною аміногрупою.

Широке застосування у виробництві азобарвників та лікарських препаратів набула сульфанілова кислота, яку синтезують без попереднього захисту аміногрупи в жорстких умовах з використанням концентрованої сульфатної кислоти. Спочатку утворюється гідросульфатна сіль аніліну, яка при нагріванні перетворюється у феніламід сульфонової кислоти. Остання за умов реакції шляхом внутрішньомолекулярного перегрупування дає сульфанілову кислоту.

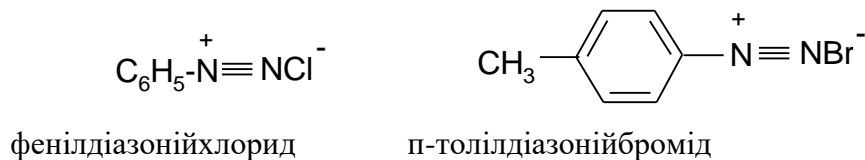
Сульфанілова кислота містить одночасно кислотну ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ ) і основну ( $-\text{NH}_2$ ) групи. Тому вона існує у вигляді цвітер-іона, внаслідок чого слабо розчиняється у воді на відміну від ареносульфонової кислот. Але завдяки своїм кислотним властивостям при взаємодії з лугами або з содою сульфанілова кислота утворює відповідні водорозчинні солі.

## АРОМАТИЧНІ ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ

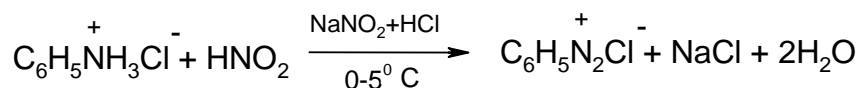
Ароматичні діазосполуки – це речовини загальної формули  $\left[ Ar \overset{+}{N} \equiv N \right] \cdot X^{-}$

або  $Ar - N = N - X$ , у молекулах яких діазогрупа сполучена одночасно з атомом вуглецю ароматичного ядра і неорганічним залишком X (-Cl, -Br, -BF<sub>4</sub>, -OSO<sub>2</sub>OH, -oh, -NO<sub>3</sub>, -CH тощо). До ароматичних діазосполук належать: *солі діазонію*  $Ar - \overset{+}{N} \equiv N \cdot X^{-}$ , *діазопохідні* типу  $Ar - N = N - X$  і *діазотати*  $Ar - N = N - O^{-} M^{+}$ .

Найважливішими з них є солі діазонію  $Ar - \overset{+}{N}_2 X^{-}$ . Назви солей діазонію складаються з назви ароматичного залишку або вуглеводню 1, до якого додається закінчення *-діазоній* 2 з зазначенням назви аніона 3:



Солі діазонію вперше були отримані П. Грісом 1858 р. при дії нітритної кислоти на солі аніліну:



Діазотування, або нітרוзування, первинних амінів проводять нітритною кислотою, яку добувають безпосередньо з нітритів натрію або калію дією сильних кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> тощо). Реакція проходить при низьких температурах (0-5°C), оскільки солі діазонію – нестабільні сполуки і після виділення у сухому стані можуть розкладатися і вибухати при нагріванні до 50-60°C.

Механізм реакції діазотування складний і до кінця ще не з'ясований. Припускають, що у водних розчинах при взаємодії HNO<sub>2</sub> з протоном спочатку виникає протонована нітритна кислота, яка в розведених розчинах здатна перетворюватися в оксид азоту (III) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або відповідні нітрозилпoxidні.

Наприклад, у розведеній сульфатній кислоті утворюється нітрозуючий агент – нітрозилсульфат.

У випадку розведеної HCl одержують нітрозилхлорид – сильний електрофіл, але менш стабільний, ніж нітрозилсульфат.

Активнішим і стабільнішим у розведених розчинах є нітрозилбромід. Найактивнішим діазотуючим агентом вважається катіон нітрозонію  $N^+ = O$ , але у водних розчинах він не утворюється. Для його одержання необхідно проводити реакцію в концентрованій  $H_2SO_4$ , в середовищі якої нітрозилсульфат здатний до іонізації. Тому реакцію діазотування переважно проводять у сильноокислому середовищі. Відомо, що за таких умов аміни дають солі, а до діазотування здатні лише аміни з непротонованою  $NH_2$ -групою. З другого боку, в такому сильноокислому середовищі ароматичні несолеподібні аміни завжди присутні завдяки рівноважності реакції солеутворення.

Солі діазонію внаслідок своєї нестійкості використовуються у вигляді водних розчинів, де вони повністю іонізовані. Тільки для таких аніонів, як  $BF_4^-$ ,  $FeCl_4^-$ , утворюються відносні стійкі солі діазонію, які можна виділити у вільному стані.

Діазосполуки залежно від рН середовища існують у вигляді діазокатіона  $[ArN_2]^+$ , або діазоаніона  $[ArN_2O]^-$ .

### **Хімічні властивості**

Для діазосполук характерні в основному реакції двох типів як з заміщенням діазонієвої групи і виділенням при цьому азоту, так і з збереженням атомів азоту без виділення останнього. Більшість таких реакцій відбувається при взаємодії діазосполук з нуклеофільними реагентами, алкенами або при нагріванні та опромінюванні. Реакції заміщення групи  $-N_2X$  нуклеофільними (Hal,  $NO_2$ , SH, CN,  $NO_2$ , SCN, OH) – зручний метод введення їх у бензенове ядро.

## 1. Реакції з виділенням азоту

Реакції заміщення діазогрупи відбуваються, як правило, в м'яких умовах, що пояснюється легкістю утворення сильноінертної молекули азоту з низьким значенням вільної енталпії. Розрив зв'язку C-N може відбуватись як радикальним, так і іонним шляхом.

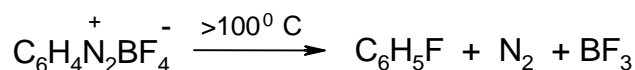
**Реакція Л. Гаттермана (1890 р.) –Т. Зандмейєра (1884 р.).** Дана реакція дозволяє вводити у бензенове ядро замісник X (Cl, Br, CN, NO<sub>2</sub> тощо) і відбувається в присутності солей купруму (I) або металеві міді.

При цьому спостерігається утворення побічного продукту біфенілу рекомбінацією фенільних радикалів:  $C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5$ .

Подібні реакції заміщення діазогрупи іншими при відсутності сполук купруму характерні для йодування, меркаптування тощо.

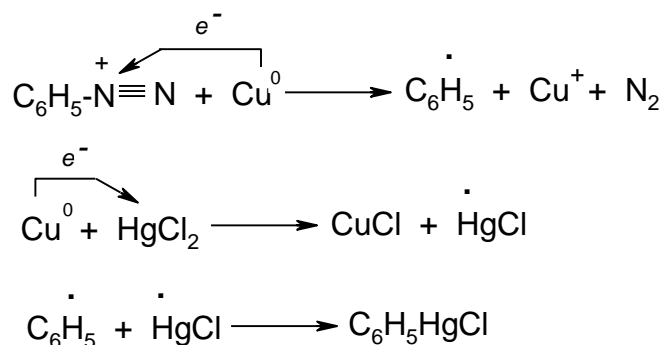
**Розклад солей діазонію при нагріванні.** При кип'ятінні водних розчинів діазонієвих солей утворюються феноли.

У разі повільного нагрівання діазонійтетрафлуороборату одержують флуорарени (*реакція Г. Бальца – Г. Шимана, 1927 р.*):



**Реакція О. Несмеянова** широко застосовується для синтезу металорганічних сполук.

Крім солей меркурію використовують також галогеніди стибію, п्लомбуму, титану, стануму, а замість міді – -порошковаті цинк або бісмут. Припускають, що реакція відбувається за таким механізмом:



**Конденсація Г. Мейєрвейна (1939 р.).** При взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками (акрилова та цинамонова (корична) кислоти, їх нітрили, альдегіди естери, стирен тощо), для яких характерні спряжені системи зв'язків, утворюються відповідні арен похідні в процесі арилювання, наприклад.

**Реакція дезамінування (заміщення діазогрупа воднем).** Важливою властивістю діазосполук є їх здатність у присутності фосфоністої кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_2$  або її солей, формальдегіду (параформу), мурашиної кислоти або спирту відновлюватися до аренового вуглеводню.

При застосування спирту поряд з ареном утворюються відповідні етери фенолу.

Із збільшенням алкільної групи спирту вихід арену зростає, а етеру фенолу спадає.

За допомогою цієї реакції можна вилучити аміногрупу з ароматичного кільця.

## **2. Реакції без виділення азоту**

До реакцій діазосполук, що відбуваються без виділення азоту, належать у першу чергу реакції відновлення, окиснення та азосполучення (азокопуляції).

**Реакції відновлення.** У м'яких умовах солі діазонію відновлюються до солей аренгідразину, в більш жорстких – до аренамінів.

**Реакція окиснення.** При окисненні діазотатів утворюються нітроаміни та нітрозогідроксиламіни внаслідок приєднання атома кисню до різних атомів азоту.

**3. Реакція азосполучення.** Дана реакція складова в процесі одержання азосполук, які здебільшого є азобарвниками. Найкраще солі діазонію (діазокомпоненти) вступають у реакцію з фенолами (азокомпонентами) у лужному середовищі та з третинними аренамінами (азокомпонентами) в нейтральному або слабкокислому середовищі.

Реакції азосполучення (азокопуляції) відносяться до реакцій електрофільного заміщення, де електрофілом виступає діазокатіон. Заміщення



атома водню бензенового ядра діазокатіоном відбувається лише біля атома вуглецю, активованого сильними електронодонорними замісниками –ОН або  $\text{NR}_2$ . Реакція  $S_E$  відбувається в основному в *n*-положенні, якщо ж воно зайняте, діазокатіон заміщує водень в *o*-положенні, що пояснюється стеричними перешкодами, які створюються групами ОН або  $\text{NR}_2$  для нього:

Реакція діазосполучення проходить також і з аліфатичними азокомпонентами, або С-Н-кислотами, що містять рухливі атоми водню метиленової групи (естери маленової, ацетощтової, ціаноощтової кислот, нітроалкани тощо).

При збереженні другого активного метиленового водню відбувається ізомеризація з утворенням аренгідразонів.

### **Окремі представники**

**Індикатор метиловий оранжевий.** Синтез метилового оранжевого барвника-індикатора полягає в діазотуванні солі сульфанілової кислоти з подальшим азосполученням отриманої діазонієвої солі з диметиланіліном:

У кислому середовищі жовтий колір азобарвника-індикатора перетворюється в червоний унаслідок протонізації  $-\text{N}=\text{N}$ -групи, більш основної, ніж  $-\ddot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ . Внаслідок цього виникає хіноїдна будова молекули з іншим розподілом електронодонорної густини в спряженій системі зв'язків.

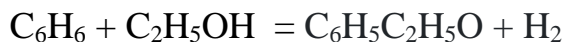
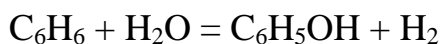
**Конго червоний.** Конго червоний синтезують реакцією азосполучення натрієвої солі нафтіонової кислоти з діазотованим бензидином.

У кислому середовищі структура конго червоного змінюється на хіноїдну, колір стає синім. Отже, конго червоний також може використовуватись як індикатор.

## **Хід роботи**

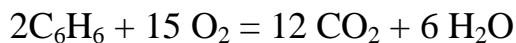
### **5.1. Властивості бензену. Розчинність бензену в різних розчинниках.**

5.1.1. В три пробірки поміщають по 1 краплі бензену. В одну пробірку добавляють 3 краплі води, в другу - 3 краплі спирту, в третю - 3 краплі етеру. Вміст пробірки добре збовтують.



## 5.2. Горіння бензену.

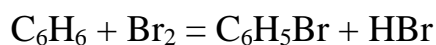
5.2.1. В фарфорову чашку поміщають 1 краплю бензену і підпалюють.



## 5.3. Дія бромної води на бензен.

5.3.1. В пробірку поміщають 3 краплі бромної води, 2 краплі бензену.

Вміст пробірки енергійно збовтують і дають відстоятися.



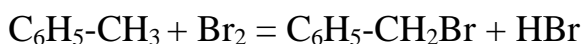
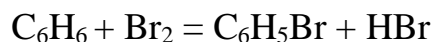
## 5.4. Дія калію перманганату.

5.4.1. В пробірку поміщають 3 краплі води, 0,3 мл розчину калію перманганату і 0,3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . До одержаного розчину додають краплю бензену і збовтують вміст пробірки. Для цього досліду бензен попередньо очищають від домішок, охолоджуючи його до  $+5^\circ\text{C}$ . Перекристалізацію бензену роблять 2-3 рази.



## 5.5. Бромвання ароматичних вуглеводнів.

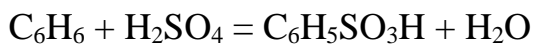
5.5.1. Для проведення досліду беруть 2 сухі пробірки. В одну пробірку поміщають 2 краплі бензену, в другу – 0,4 мл толуену. В обидві пробірки додають по краплі розчину бромну (в  $\text{CCl}_4$ ) і додають як каталізатор, невелику кількість обезжирених залізних ошурок., і збовтують протягом 1-2 хв. Вміст обох пробірок нагрівають на киплячій водяній бані, протягом 5 хв., потім вміст пробірки зливають в стакан з водою. Бромбензен збирається на дні стакана в вигляді важкого маслянистого продукту.



## 5.6. Одержання бензенсульфокислоти.

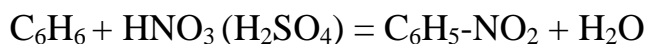
5.6.1. В пробірку поміщають 3 краплі бензену і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки нагрівають у водяній бані, яка кипить при

постійному збовтуванні реакційної суміші. Після одержання однорідного розчину виливають сульфомасу в пробірку з 10 краплями холодної води.



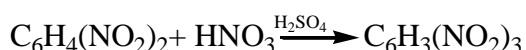
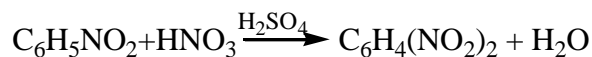
### 5.7. Одержання нітробензену

5.7.1. В суху пробірку поміщають 2 краплі концентрованої нітратної кислоти і 0,3 мл концентрованої сульфатної кислоти. Одержану суміш, яка нітрується, охолоджують і додають 2 краплі бензену. Суміш 3хв. збовтують. Після цього виливають реакційну суміш в приготовлений стакан (пробірку) з водою. На дні утворюється каплі нітробензену, які відділяють з допомогою ділильної лійки.



### 5.8. Одержання динітробензену.

5.8.1. В пробірку поміщають 2 краплі  $\text{HNO}_3$  і 0,3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . До гарячої суміші, яка нітрується додають 2 краплі нітробензену і нагрівають в водяній бані, яка кипить при постійному збовтуванні 3-4 хв. Потім реакційну суміш охолоджують в пробірку з водою. Для одержання мононітробензену потрібна температура  $50^\circ\text{C}$ , а для одержання динітробензену -  $90^\circ\text{C}$ .



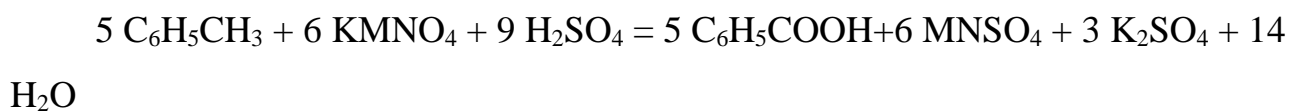
### 5.9. Нітрування толуену

5.9.1. В пробірці готують суміш, яка нітрується із 2 крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$  і з 0,4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) до суміші, яка нітрується додають 0,4 мл толуену і енергійно збовтують вміст пробірки через 1-2 хв. реакційну суміш виливають в пробірку з водою.



### 5.10. Окислення бокових ланцюгів гомологів бензену

5.10.1. В пробірку з 5 каплями води поміщають 1 каплю 0,1н  $\text{KMnO}_4$  і одну каплю 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Додають 1 каплю толуену, енергійно збовтують і нагрівають. Спостерігають поступове обезбарвлення рожевого розчину і виділення на стінках пробірки коричневих окислів марганцю.

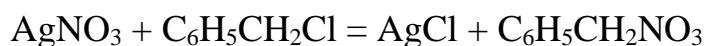


### **5.11. Міцність галогену в бензойному кільці**

5.11.1. В пробірку поміщають 1 каплю бромбензену (добутого в 5.5.1.) і 5 капель води. Нагрівають до кипіння і до гарячого розчину додають 1 каплю  $\text{AgNO}_3$ . Помутніння розчину не відбувається, що вказує на міцний зв'язок галогену в бензеновому кільці.

### **5.12. Легка рухливість галогену бокового ланцюга**

5.12.1. В пробірку поміщають 1 каплю хлористого бензилу і 5 капель води. Нагрівають до кипіння і до гарячого розчину додають 1 каплю  $\text{AgNO}_3$ . Випадає білий сирнистий осад хлористого срібла.



**5.13. Реакції амінування. Добути анілін, використовуючи 3 мл нітробензену.**

5.13.1. Круглодонну колбу (500 мл), обладнану повітряним холодильником, поміщають на водяну баню.

Перегону колбу (250 мл) обладнану термометром, з'єднують з повітряним холодильником, на кінець якого надітий алонж.

В колбу приладу вносять 15 мл нітробензену, 30 г залізних ошуків і вливають порціями по 1-2 мл 80 мл хлорної кислоти. Після кожного добавлення кислоти вміст пробірки добре перемішують. Якщо реакція іде бурхливо, колбу охолоджують водою. Після введення половини кількості хлорної кислоти решту вносять великими порціями по 10-20 мл. Колбу нагрівають на водяній бані протягом 30 хв.

Потім до гарячої реакційної суміші добавляють 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$  і невеликими порціями розчин 45 г натрію гідроксиду в 60 мл води до лужної реакції.

Анілін, що виділився відганяють з водяною парою. В приймачі збирається водяна емульсія аніліну. Коли з холодильника піде мутна рідина, приймач міняють. Перегонку ведуть до тих пір, поки дистилят не стане прозорим. В ділильній лійці відділяють шар аніліну, який зібрався внизу

першого приймача. Із об'єднаного дистиляту анілін видаляють добре подрібненим натрію хлоридом, додаючи на кожні 100 мл дистиляту 20 г натрію хлориду. Для більш повного виділення аніліну з водного розчину дистилят насичують натрію хлоридом. Після розчинення натрію хлориду, виділяють масляний шар аніліну в ділильній лійці і добавляють його до першої порції, водяний шар обробляють етером. Етерну витяжку добавляють до раніше виділеного аніліну, сушать калію гідроксидом і відганяють етер на водяній бані з водяним холодильником. Потім переганяють анілін з повітряним холодильником, збираючи фракцію, яка кипить при 184 °С.

**5.14. Реакція діазотування і азосполучення. Добути метилоранж, використовуючи 3 г сульфанілової кислоти.**

5.14.1 В стакані ємністю 125 мл розчиняють при легкому нагріванні 3 г кристалічної сульфанілової кислоти в 100 мл 2 М розчину натрію гідроксиду. Оскільки сульфанілова кислота погано розчиняється у воді, її переводять в розчинну натрієву сіль п-сульфанілової кислоти. Після розчинення всієї кислоти рідина повинна мати лужну реакцію. Одержаний розчин охолоджують водою, додають 1,5 г натрію нітриту в 25 мл води і перемішують до повного його розчинення. Потім розчин охолоджують льодом і приливають його при помішуванні в стакан місткістю 500 мл, який містить 200 мл 2 М розчину хлорної кислоти. Одержаний продукт не відділяють, а використовують у вигляді драглистого осаду. В стакані місткістю 125 мл розчиняють 25 мл свіжоперегнаного диметиланіліну в 20 мл 1 М розчину хлорної кислоти. Необхідно слідкувати, щоб весь диметиланілін розчинився, про що свідчить відсутність маслянистого шару над розчином. Одержаний розчин доливають до драглистого осаду діазотованої кислоти, яка міститься в стакані місткістю 500 мл і добре перемішують. Через 20-30 хв. утвориться густа паста червоної в кислоті модифікації барвника, для перетворення якого в натрієву сіль до пастки додають 2 М розчин натрію гідроксиду (близько 40 мл) до сильнолужної реакції, добре перемішують і нагрівають до кипіння.

### **5.15. Зміна забарвлення основного азобарвника в залежності від реакції середовища. Поняття про індикатори.**

5.15.1. До одержаного в попередньому досліді барвника (метилового оранжевого) додають 2-3 краплі 2н НСІ. Одну краплю одержаного концентрованого розчину переносять в нову пробірку і доливають водою до верху. Відливають половину розбавленого розчину в чисту пробірку і додають до неї краплю 2н NaOH.

### **5.16. Забарвлення краплинок жиру в емульсії касторового масла.**

5.16.1. На предметне скло піпеткою поміщають краплю емульсії касторового масла. До препарату добавляють краплю розчину судану I і перемішують.

### **5.17. Основні властивості аніліну.**

5.17.1. В пробірку наливають 1мл водної емульсії аніліну і занурюють в неї смужку індикаторного паперу.

### **5.18. Одержання солей аніліну і розклад їх лугом.**

5.18.1. До 0,5 мл аніліну додають таку ж кількість розчину сірчаної кислоти. Випадає білий кристалічний осад сірчаної кислоти солі аніліну, поганорочинної у воді. Аналогічно одержують солянокислу сіль аніліну (з концентрованою соляною кислотою), яка легко розчиняється у воді.

В пробірку з сірчаною кислотою сіллю аніліну додають 1мл розчину NaOH.

Солянокислу сіль аніліну зберігають для наступних дослідів.

### **5.19. Кольорова реакція солей аніліну з лігніном.**

5.19.1. Краплю розчину, що містить солянокислу сіль аніліну, за допомогою піпетки поміщають на кусочок газетного паперу, який завжди містить багато лігніну.

### **5.20. Кольорова реакція солей аніліну з біхроматом калію.**

5.20.1. Краплю розчину, що містить солянокислу сіль аніліну, за допомогою піпетки поміщають на предметне скло. Додають одну краплю розчину біхромату калію.

### **5.21. Одержання триброманіліну.**

5.21.1. В пробірку поміщають каплю розчину бром. За допомогою піпетки додають каплю розведеного водного розчину солянокислого аніліну.

### Тести

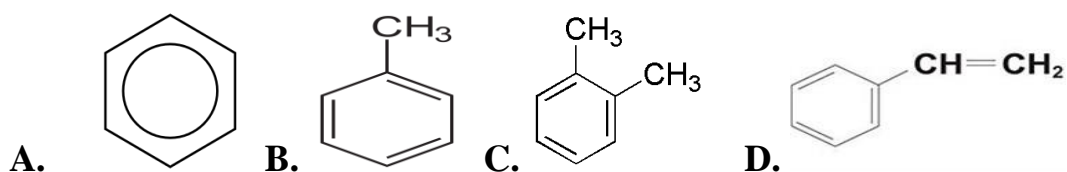
#### 1. Який найпростіший представник ароматичних вуглеводів?

- A. Бензен
- B. Толуен
- C. Ксилен
- D. Стирен

2. У якому гібридному стані перебувають атоми Карбону в молекулі бензену?

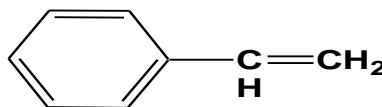
- A.  $sp^2$
- B.  $sp$
- C.  $sp^3$
- D.  $p$

3. Вкажіть формулу толуену.



4. Деякі сполуки ароматичного ряду мають тривіальні назви.

Виберіть назву, яка відповідає формулі:

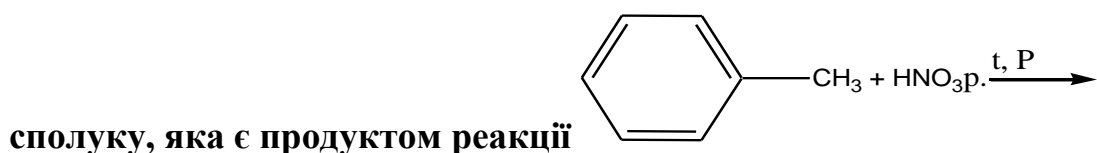


- A. стирен
- B. толуен
- C. фенол
- D. мезитилен
- E. кумол

**5. Реакції нітрування, сульфування, алкілювання, ацилювання для ароматичних вуглеводнів проходять за механізмом:**

- A. Електрофільного заміщення.
- B. Вільно-радикального заміщення.
- C. Нуклеофільного приєднання.
- D. Елімінування.
- E. Нуклеофільного заміщення.

**6. Замісники у бензеновому кільці вибірково спрямовують реакції електрофільного заміщення в орто-, мета- и пара-положення. Виберіть**



- A. о-нітротолуен
- B. м-нітротолуен
- C. п-нітротолуен
- D. суміш о- и п-нітротолуена
- E. нітробензен

**7. Необхідно відрізнити бензен від толуену за допомогою хімічних реакцій. Яким реагентом можна скористатися для ідентифікації?**

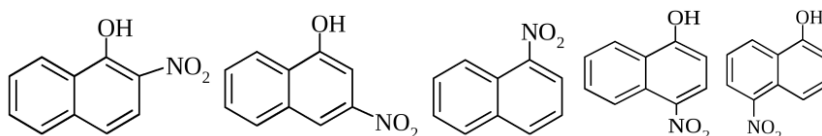
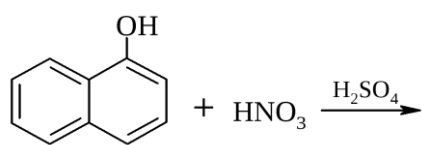
- A.  $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- B. Розчин  $\text{KMnO}_4$
- C. Спирт.р-н  $\text{NaOH}$
- D. Амід натрію
- E.  $\text{HNO}_3$  (розведена)

**8. Похідні біфенілу використовують у виробництві барвників. Який вид ізомерії характерний для ізомерів в ряду біфенілу:**



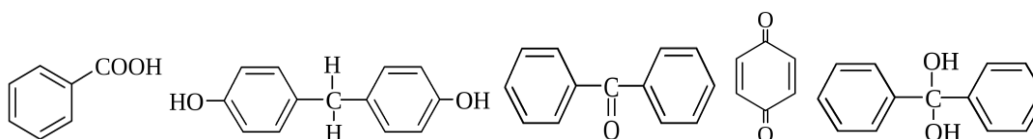
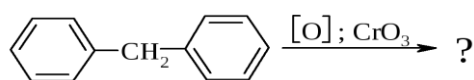
- A. кето-сольна
- B. Азольна
- C. Цис-,транс-
- D. Атропізомерія
- E. Аци- нітро

**9. Замісники у нафталіновому ядрі вибірково спрямовують реакції електрофільного заміщення. Виберіть сполуку, яка є продуктом даної реакції:**



- A.
- B.
- C.
- D.
- E.

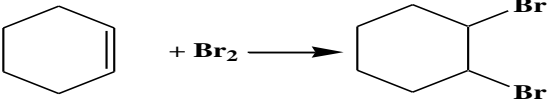
**10. Дифенілметан має приємний запах і тому знайшов використання в парфумерній промисловості. Вкажіть продукт окислення цієї сполуки:**



- A.
- B.
- C.
- D.
- E.

## ЗАДАЧІ

1. Суміш бензену із циклогексеном масою 5 г знебарвлює бромну воду масою 125 г (масова частка броду 3,2 %). Визначте масу води, що утворюється під час спалювання в кисні такої самої суміші масою 20 г.

Дано:	Розв'язання
$m_2$ (сум.) = 5 г	З бромною водою взаємодіє лише один компонент суміші —
$m(\text{Br}_2)$ = 125 г	
$w(\text{Br}_2)$ = 3,2 %	Визначаємо масу і кількість речовини броду, що вступив в
$m_2$ (сум.) = 20 г	реакцію: $m(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{бромної води}) \cdot w(\text{Br}_2)}{100}$ ; $m(\text{Br}_2) = \frac{125 \cdot 3.2}{100} = 4$ (г)
$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$	$n(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}$ ; $n(\text{Br}_2) = \frac{4}{160} = 0,025$ (моль).

Обчислюємо кількість речовини циклогексена (позначаємо його літерою Ц), що вступив в реакцію з бромом. Із рівняння реакції (а) випливає:

$$n(\text{Ц}) = n(\text{Br}_2); n(\text{Ц}) = 0,025 \text{ (моль)}$$

Розраховуємо масу і масову частку циклогексена в суміші:

$$m(\text{Ц}) = n(\text{Ц}) M(\text{Ц}); m(\text{Ц}) = 0,025 \cdot 82 = 2,05 \text{ (г)};$$

$$w(\text{Ц}) = \frac{m(\text{Ц})}{m} = \frac{2,05}{5} = 0,41;$$

Масова частка бензену (Б) у суміші двох речовин дорівнює:

$$w(\text{Б}) = 1 - w(\text{Ц}); w(\text{Б}) = 1 - 0,41 = 0,59.$$

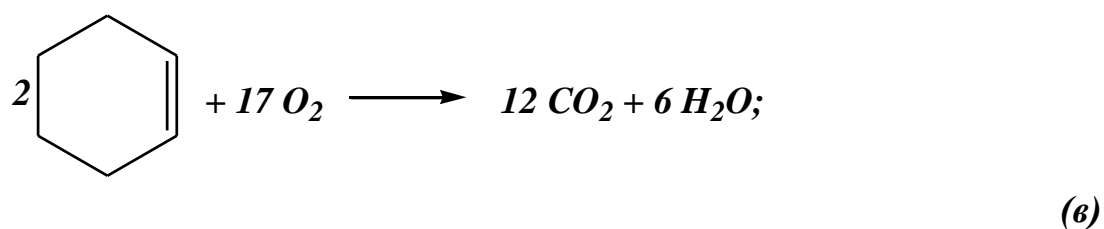
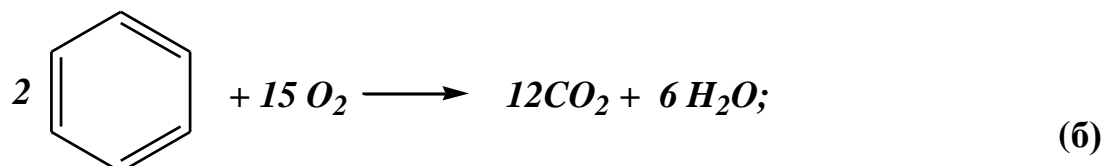
Визначаємо масу і кількість речовини бензену в зразку суміші масою  $m' = 20$  г:

$$m'(\text{Б}) = m' w(\text{Б}) = 20 \cdot 0,59 = 11,8 \text{ (г)};$$

$$n'(B) = \frac{m'(B)}{M(B)} = \frac{11,8}{78} \cong 0,15 \text{ (г)};$$

Аналогічно для циклогексену одержуємо  $m'(Ц) = 8,2 \text{ г}$  і  $n'(Ц) = 0,1 \text{ моль}$ .

Складаємо рівняння реакцій горіння бензену і циклогексену:



Виходячи з рівняння реакції (б), записуємо:

$$\frac{n'(B)}{n_6(H_2O)} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3};$$

$$n_6(H_2O) = 3n'(B);$$

$$n_6(H_2O) = 3 \cdot 0,15 = 0,45 \text{ (моль)}.$$

Використовуючи рівняння реакції (в), матимемо:

$$n_a(H_2O) = 5n'(Ц); n_b(H_2O) = 5 \cdot 0,1 = 0,5 \text{ (моль)}.$$

Загальна кількість речовини води, що виділилася під час горіння суміші масою 20 г, становить:

$$n(H_2O) = n_6(H_2O) + n_b(H_2O); n(H_2O) = 0,45 + 0,5 = 0,95 \text{ (моль)}.$$

Обчислюємо масу добутої води:

$$m(H_2O) = n(H_2O) \cdot M(H_2O); m(H_2O) = 0,95 \cdot 18 = 17,1 \text{ (г)}.$$

**Відповідь:  $m(\text{H}_2\text{O}) = 17,1 \text{ г}$ .**

2. Органічна речовина має відносну густину пари за воднем 46. Зразок цієї речовини масою 13,8 г спалили, діставши оксид карбону (IV) об'ємом 23,52 л (нормальні умови) та воду масою 10,8 г. Визначте формулу органічної речовини, враховуючи, що вона ароматична.

Дано:	Розв'язання
$D_{\text{H}_2} = 46$	Обчислюємо молярну масу органічної речовини (В), використовуючи відносну густину її пари за воднем:
$m(\text{реч В}) = 13,8 \text{ г}$	
$V(\text{CO}_2) = 23,52 \text{ л}$	$M(\text{В}) = 2D_{\text{H}_2}; M(\text{В}) = 2 \cdot 46 = 92 \text{ (г/моль)}$ .
$m(\text{H}_2\text{O}) = 10,8 \text{ г}$	Визначаємо кількість речовини В, яку спалили: спалили: $n(\text{В}) = m(\text{В})/M(\text{В}) = 13,8/92 = 0,15 \text{ (моль)}$
$\text{C}_x\text{H}_y \text{ -?}$	

Розраховуємо кількість речовини оксиду карбону(IV), який утворився:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2); n(\text{C}) = 1,05 \text{ (моль)}$$

Обчислюємо кількість речовини води і кількість речовини атомарного водню в спаленій речовині:  $n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 10,8 / 18 = 0,6 \text{ (моль)}$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,6 = 1,2 \text{ (моль)}$$

Визначаємо масу атомарних карбону і гідрогену:

$$m(\text{C}) = n(\text{C})M(\text{C}); m(\text{C}) = 1,05 \cdot 12 = 12,6 \text{ (г)}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) M(\text{H}); m(\text{H}) = 1,2 \cdot 1 = 1,2 \text{ (г)}$$

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 12,6 + 1,2 = 13,8 \text{ (г)}$$

Сума мас карбону і гідрогену дорівнює масі спаленої речовини, отже, інших елементів вона не містить. Таким чином, В — ароматичний вуглеводень, формулу якого можна представити у вигляді  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Ми визначили, що зразок  $\text{C}_x\text{H}_y$ , кількість речовини якого становить 0,15 моль, містить 1,05 моль С і 1,2 моль Н.

Обчислюємо коефіцієнти  $x$  і  $y$ :

$$x = n(C)/n(B) = 1,05/0,15 = 7$$

$$y = n(H)/n(B) = 1,2/0,15 = 8$$

**Формула ароматичного вуглеводню C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, або C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>. Це – толуен.**

3. Яка маса бромобензену утвориться при взаємодії 166 г бензину (бензену) та 110 мл бромю (густина 3,1 г/мл) у присутності ферум (III) броміду.

Дано:	Розв'язання		
$m(C_6H_6) = 166 \text{ г}$	166 г	341г	x г
$V(Br_2) = 110 \text{ мл}$	$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$		
$\rho = 3,1 \text{ г/мл}$	78 г/моль	160 г/моль	157 г/моль
$m(C_6H_5Br) - ?$	1. Знаходимо масу бромю:		

$$m(Br_2) = \rho \cdot V = 110 \text{ г/моль} \cdot 3,1 \text{ г/моль} = 341 \text{ г}$$

Бром у надлишку

$$v(C_6H_6) = 166/78 = 2,128 \text{ г/моль}$$

$$v(Br_2) = 341/160 = 2,131 \text{ г/моль}$$

$$x = (166 \cdot 157)/78 = 334,13 \text{ г}$$

**Відповідь:  $m(C_6H_5Br) = 334,13 \text{ г}$ .**

4. Суміш бензену і стирену знебарвила бромну воду масою 500 г ( масова частка  $Br_2$  у воді становить 3,2% ). У результаті згоряння суміші тієї самої маси виділився оксид карбону ( IV) об'ємом 44,8 л за н.у. Визначте масову частку бензену в суміші із стиреном.

5. Який об'єм водню (н.у.) виділиться при каталітичному дегідруванні 8,4 кг циклогексану, якщо вихід продуктів реакції становить 80 %.

6. При згорянні гомолога бензену масою 12 г в надлишку кисню одержали карбон діоксид, який пропустили над розжареним вугіллям. При цьому одержали газову суміш об'ємом 31,36 л, яку пропустили крізь надлишок вапняної води. Об'ємом газу, що не поглинувся, склав 22,4 л. Об'єми газів вимірювались за нормальних умов. Визначте формулу гомолога бензену і напишіть структурні формули його ізомерів.

7. Визначте масу бензену, яку потрібно використати для добування 50 г 2,4,6-тринітротолуену, якщо вихід продукту реакції в останній стадії синтезу становить 90 %.

8. Продукти спалювання 1,4-діетилбензену масою 3,35 г пропустили крізь 100 мл вапняної води з концентрацією лугу 2 моль/л. Визначте масовий склад одержаного розчину.

9. Внаслідок дегідрування 4,24 г етилбензену добули стирен. Масова частка продукту реакції становила 75 %. Обчисліть масу розчину бром у тетрахлориді карбону, який може знебарвити добутий стирен, якщо частка бром у розчині становить 4%.

10. При нітруванні бензену утворилась деяка кількість речовини динітротензену. Для визначення масової частки динітробензену в одержаній суміші продукти реакції масою 2,34 г спалили в чистому кисні. Об'єм одержаного азоту, виміряний при температурі 27 °C і тиску 740 мм.рт.ст., склав 255,3 мл. Визначте масові частки (%) речовин в одержаній суміші.

11. Суміш бензену і циклогексану дегідрували над платиновим катализатором. При цьому виділився водень, який витратили на гідрування 7,8 г ацетилену. Якщо на речовину, одержану при дегідруванні, подіяти бромом у присутності ферум (III) броміду, то виділиться газ, на реакцію з яким витратиться натрій гідроксид, одержаний при розчиненні 15,5 г натрій оксиду у воді об'ємом 300 мл. Визначте масову частку бензену у вихідній суміші.

12. На знебарвлення 320 г бромної води з масовою часткою бром у 10% витратили суміш бензену та стирену певної маси. Визначте масову частку бензену в суміші (%), якщо відомо, що при спалюванні такої ж за складом і масою суміші бензену і стирену утворився газ, який при пропусканні крізь надлишок баритової води викликав утворення осаду масою 788г.

## **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

1. Загальна формула, будова, ізомерія, номенклатура ароматичних вуглеводнів і їх похідних.

2. Способи одержання бензену та його гомологів і похідних.
3. Хімічні властивості бензену і його похідних.
4. Загальна формула, будова, ізомерія, номенклатура ароматичних вуглеводнів і їх похідних.
5. Способи одержання бензену та його гомологів і похідних.
6. Хімічні властивості бензену і його похідних.

### ЗАВДАННЯ ДЛЯ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

**1. Ароматичні вуглеводні.** Ароматичні сполуки. Поняття про ароматичний характер. Будова бензену.

Ароматичні вуглеводні ряду бензену. Ізомерія. Номенклатура. Фізичні властивості бензену та його гомологів.

Хімічні властивості: реакції електрофільного заміщення та їх механізми; окислення бензену та його гомологів. Представники. Правило заміщення в ряді бензену. Замісники першого і другого роду:

Ізомерія і номенклатура. Сульфуючі агенти. Механізм сульфування. Зворотність процесу. Фізичні і хімічні властивості. Похідні сульфокислот. Застосування сульфокислот.

**2. Нітросполуки.** Ізомерія, номенклатура. Реакція нітрування. Нітруюча суміш. Механізм реакції нітрування. Фізичні і хімічні властивості. Відновлення ароматичних нітросполук в нейтральному, лужному і кислому середовищах.

**3. Ароматичні аміни.** Класифікація, ізомерія і номенклатура. Способи отримання: отримання первинних амінів по реакції Зініна.

Фізичні і хімічні властивості. Утворення солей, алкілювання, ацилювання, дія азотистої кислоти, галогенування, нітрування, сульфування.

**4. Діазо- та азосполуки.** Реакція діазотування і її механізм. Будова, кислотноосновні властивості і таутомерія діазосполук. Одержання азосполук.

### КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Здійснити синтези:

- а) з метану  $\rightarrow$  2,4,6-тринітротолуен,
- б) з етилену  $\rightarrow$  бромбензен,
- в) з ацетилену  $\rightarrow$  нітробензен,
- г) з метану  $\rightarrow$  бензенсульфокислоту.

2. З бензену добудьте: о-нітробензендіазонію хлорид, м-нітробензендіазонію гідроксид, метилоранж.

3. Здійснити синтези:

- а) з метану  $\rightarrow$  2,4,6-тринітротолуен,
- б) з етилену  $\rightarrow$  бромбензен,
- в) з ацетилену  $\rightarrow$  нітробензен,
- г) з метану  $\rightarrow$  бензенсульфокислоту.

4. Навести приклади реакцій амінування та умови їх проведення.

Здійснити синтези:

- а) з  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow$  анілін
- б) з  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow$  сульфанілову кислоту
- в) з  $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$  2,4,6-триброманілін

5. З бензену добудьте: о-нітробензендіазонію хлорид, м-нітробензендіазонію гідроксид, метилоранж.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Ю.О.Ластухін, С.А.Воронов «Органічна хімія», глава 28-33.
2. Храпкина М.Н. "Практикум по органічному синтезу" Глава 14, ст.237, 241.
3. А.В. Аверина, А.Я. Снегирева ""Лабораторный практикум по органической химии". Глава 13.
4. Ольга Березан «Збірник задач з хімії», розділ III



## РОЗДІЛ 2

### Феноли, хінони, ароматичні спирти

#### Лабораторна робота №2

**1. Тема.** Феноли, хінони, ароматичні спирти.

**2. Мета:** вивчити властивості фенолів і хінонів.

**2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:**

##### **знати**

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико – хімічні властивості речовин, способи їх

одержання, застосування

##### **вміти**

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки одержання речовин;
- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;
- складати електронні та структурні формули речовин, складати рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук
- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;
- застосовувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

**2.2. Самостійна робота на занятті:**

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

### **3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНЕННЯ:**

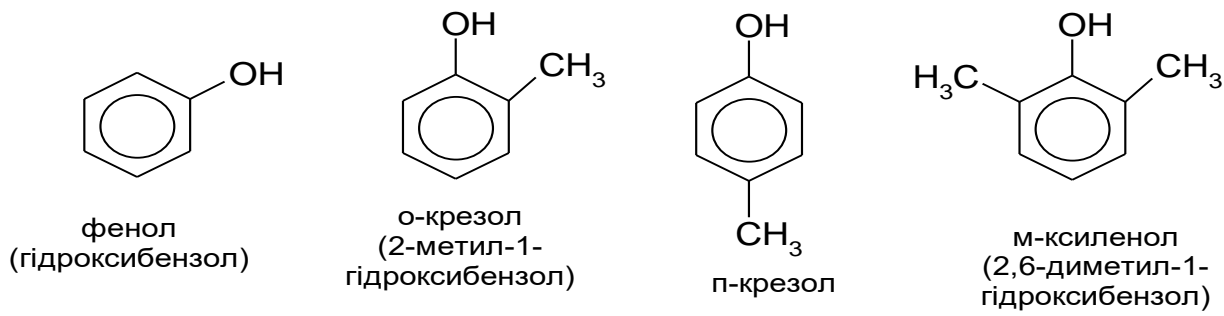
3.1. фенол, їдкий натрій (2Н розчин), хлоридна кислота, (2Н розчин), хлорид заліза (0,1н розчин), бромна вода, фенол кристалічний,  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>),  $HNO_3$  ( $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>), 1% розчин пірокатехіну, резорцину, гідрохінону, пірогалолу,  $FeCl_3$ , пірогалол, їдкий натр (конц.розчин), бензенова кислота, п'ятихлористий фосфор.

### **4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

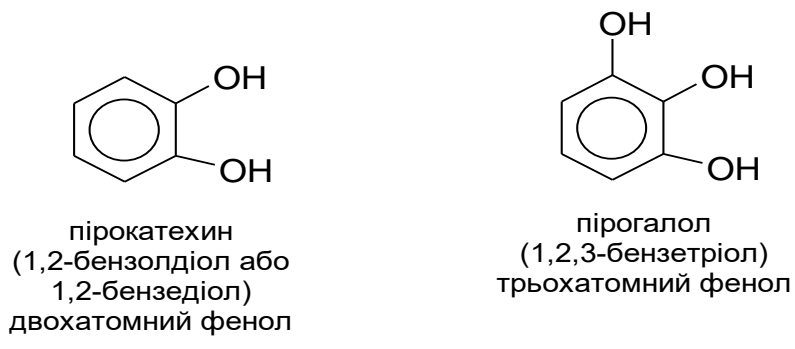
#### **ФЕНОЛИ, ГІДРОКСИАРЕНИ**

**Феноли (ареноли або гідроксиарени) – сполуки, в яких гідроксильна група сполучена безпосередньо з бензеновим ядром.**

Назви фенолів утворюються із назв відповідних аренів із закінченням -*ол*. Нумерацію починають з вуглецевого атома при якому знаходиться ОН-група. Для багатьох фенолів збереглися тривіальні назви. Іноді наявність гідроксильної групи позначається префіксом *гідрокси(окси)*:



Феноли бувають *одно-, дво- і трьохатомні* у залежності від кількості гідроксильних груп:

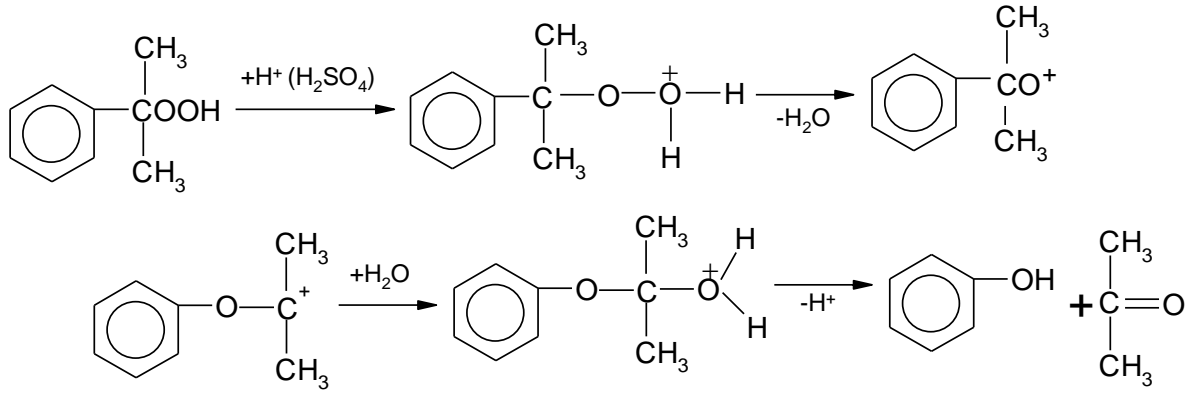


### 7.1. Одноатомні феноли

#### Методи одержання

1. Із сульфокислот (реакція лужного сплаву – розділ 4).
2. Із галогенбензенів (розділ 4).

3. Із ізопропілбензену (кумолу) – Р. Удріс, П. Сергєєв, Б. Кружалов (1942 р.). Окиснення ізопропілбензену приводить до утворення *гідропероксиду ізопропілбензену*, кумолу, який в кислому середовищі розкладається на фенол і ацетон за схемою:



#### 4. Розклад солей діазонію.

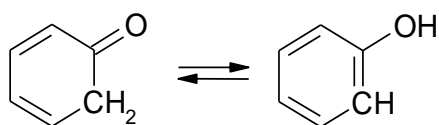
**5. Суха перегонка кам'яного вугілля.** При сухій перегонці кам'яного вугілля утворюється кам'яновугільна смола, яка розділяється на:

- а) легке масло – до 170 °С – (арени-бензен, толуен, ксилени).
- б) середнє масло – 170-230 °С – (в основному – фенол).
- в) важке масло – 230-270 °С – (крезоли, ксиленоли).
- г) антраценове масло – 270-340 °С – (в основному антрацен).

#### Фізичні і хімічні властивості

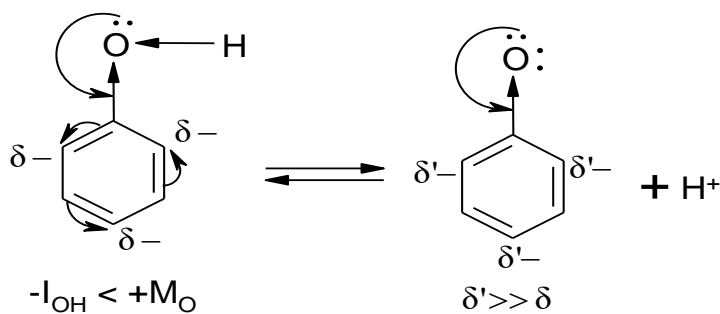
**Феноли одноатомні** – безколірні рідини або кристалічні речовини.

**1. Кислотність фенолів.** Відомо, що більшість фенолів існують виключно в енольній формі. Така стійкість обумовлена більш високим ступенем спряження у порівнянні з кетонною формою:

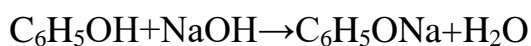


кето-енольна таутомерія

Таке спряження неподіленої пари електронів атома кисню з  $\pi$ -електронною системою бензенового ядра ( $p$ - $\pi$ -спряження) зміщує електронну густину до бензенового ядра (*поляризація зв'язку O-H*) і сприяє утворенню протона (прояв кислотних властивостей) або *фенолят-іону*. У фенолят-іоні негативний заряд атома кисню значно делокалізований, що підвищує його стабільність. Отже, утворення фенолят-іону енергетично вигідно:

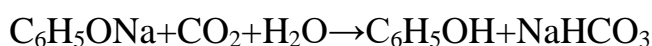


Феноли є більш сильними кислотами, ніж аліфатичні спирти. Їх кислотність залежить від природи замісника у ядрі:



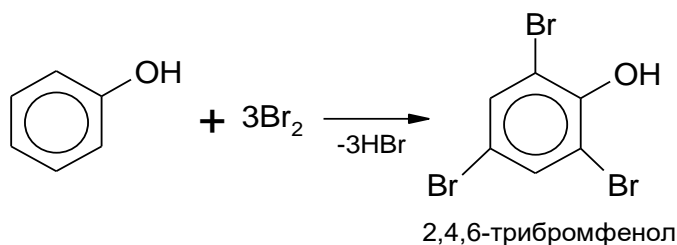
Електроноакцепторні замісники (II-го роду) збільшують кислотність, а електронодонорні (I-го роду) – зменшують. Наприклад, *тринітрофенол* (*пiкринова кислота* – розділ 4) по силі кислот наближається до мінеральних.

В загальному, кислотність фенолів мала, менша чим кислотності вугільної кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , що підтверджується наступною реакцією:



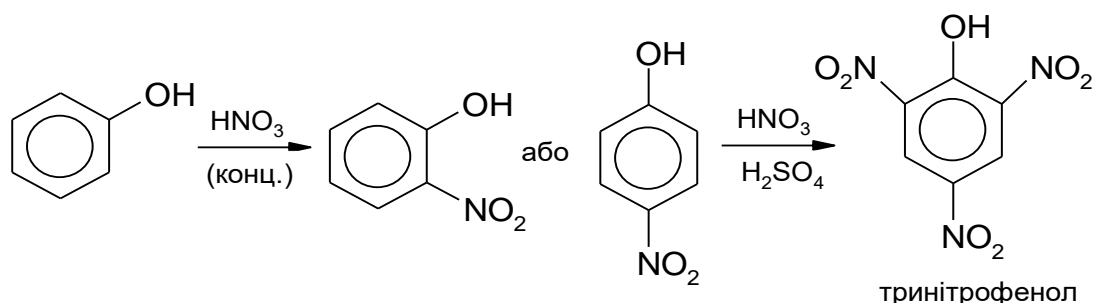
**2. Реакція електрофільного заміщення у фенолів.** Феноли реагують з електрофільними реагентами значно легше, ніж бензен і його гомологи.

### 2.1. Галогенування:

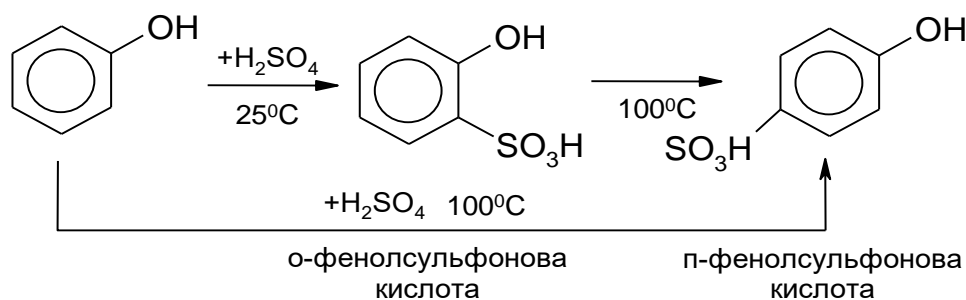


Реакції галогенування, як правило, не потребують каталізатора.

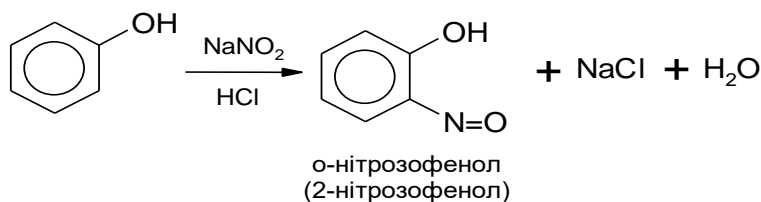
**2.2. Нітрування.** Утворення пікринової кислоти протікає за схемою:



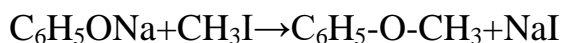
**2.3. Сульфування.** При сульфуванні співвідношення *o*- і *p*-ізомерів визначається температурою:



### 2.4. Нітрузування:

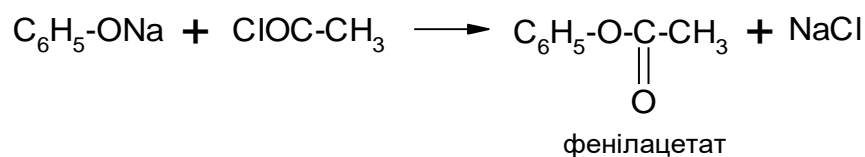


### 2.5. Алкілювання:

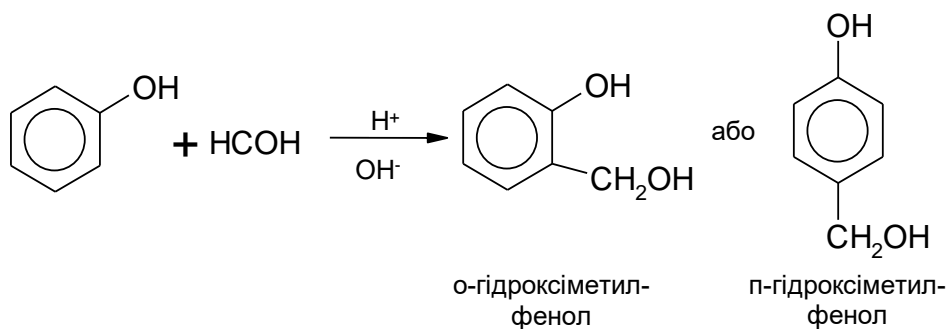


анізол-(метилфеніловий ефір)

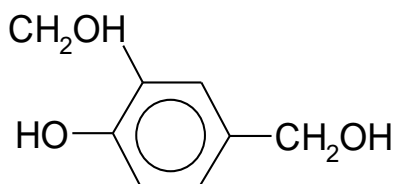
### 2.6. Ацилювання:



**3. Реакції поліконденсації з альдегідами (отримання фенол-формальдегідних смол).** Феноли вступають в реакцію навіть з такими слабкими електрофілами, як альдегіди і кетони в присутності кислот або основ:



В більш жорстких умовах утворюється *2,4-дигідроксиметилфенол*:

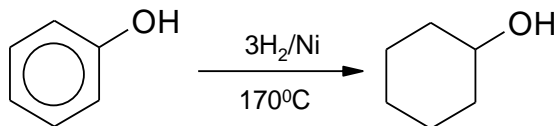


При співвідношенні альдегід:фенол як 1:1,2 при кімнатній температурі в кислому середовищі утворюються лінійні полімери – *новолаки*.

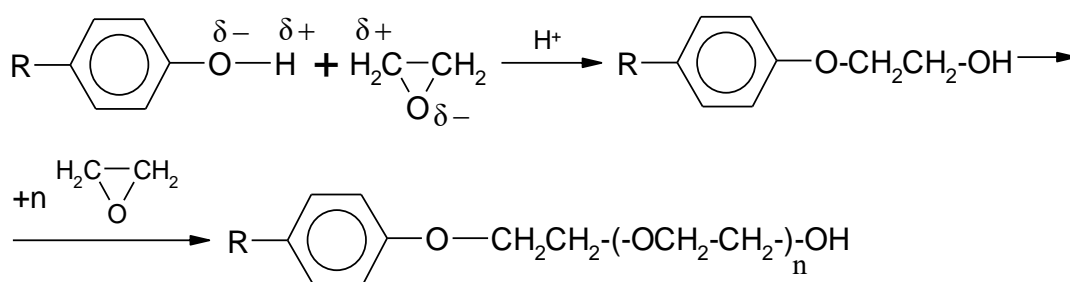
Новолачні смоли відносяться до *термопластів*, тому що плавляться при нагріванні і розчиняються.

У випадку надлишку формальдегіду у лужному середовищі утворюються *терморезактивні полімери (реактопласти)* – розчинні *резолі розгалуженої будови*, які при нагріванні переходять у нерозчинні – *резити*.

**4. Каталітичне гідронування фенолу** використовують для отримання циклогексанолу:

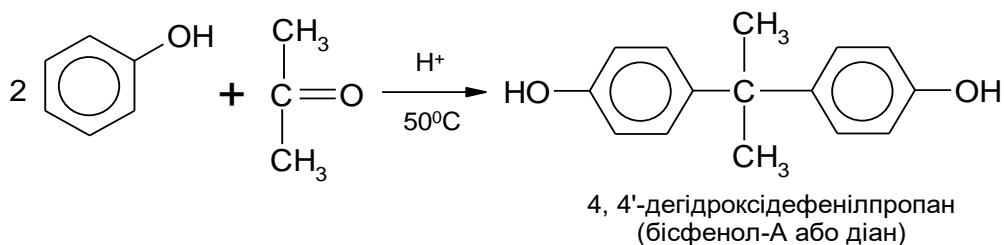


**5. Отримання фенолових ефірів поліетиленгліколю:**



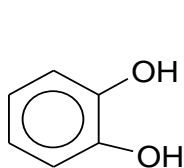
При  $R=C_8H_{17}$  (октил) утворюється миюча поверхнево-активна речовина неіоногенного типу ОП-1 (при  $n=7$ ) і ОП-10 (при  $n=10$ ).

**6. Отримання діану або бісфенолу-А:**

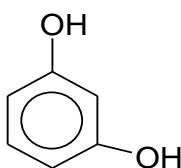


Сполуки типу бісфенолу-А використовують для синтезу епоксидних СМОЛ.

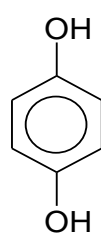
**7.2. Двоатомні феноли**



пірокахетин  
(1,3-бензендіол)



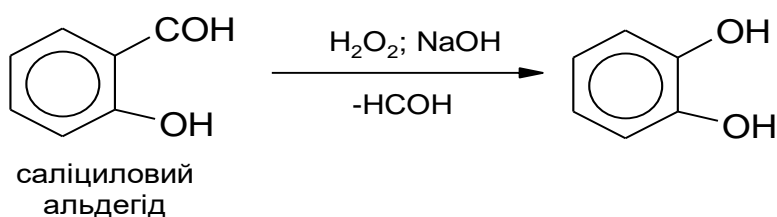
резорцин  
(1,3-бензендіол)



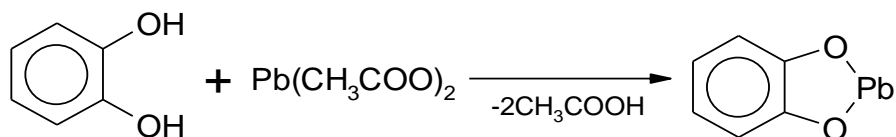
гідрохінон  
(1,4-бензендіол)

Їх отримують тими ж методами, що і одноатомні, але існують і спеціальні методи.

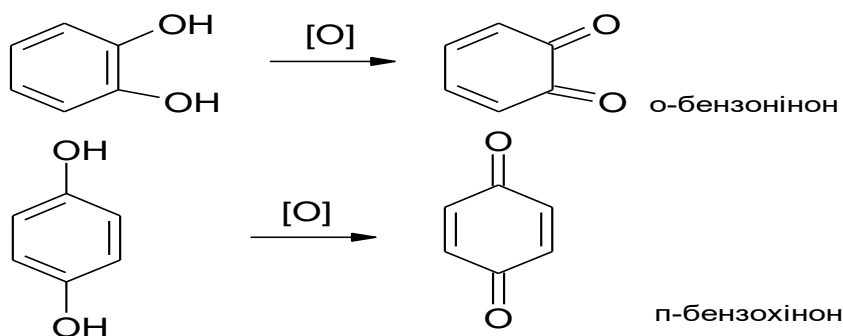
### Пірокатехін



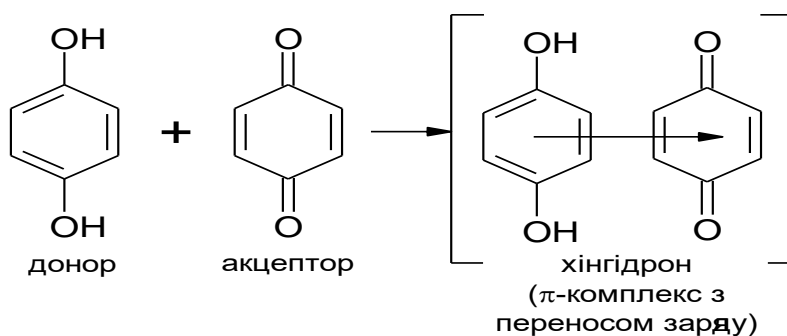
За хімічними властивостями вони схожі на фенол і є слабкими двохосновними кислотами. Причому, кислотність двохатомних фенолів вища у порівнянні з одноатомними:



Двохатомні феноли окислюються і тому є сильними відновниками:

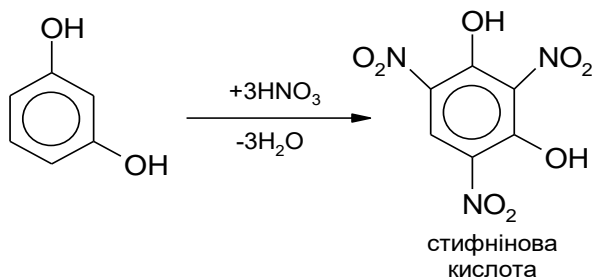


Окиснення гідрохінону протікає через стадію утворення *хінгідрону* (КПЗ):

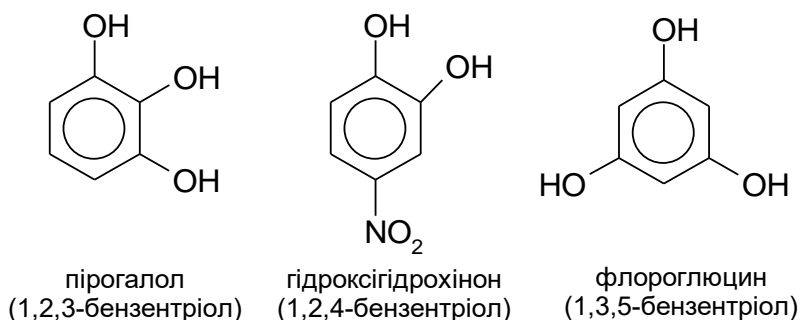


Двохатомні феноли легко вступають в реакції  $S_E$  (галогенування, нітрування, ацилювання тощо).

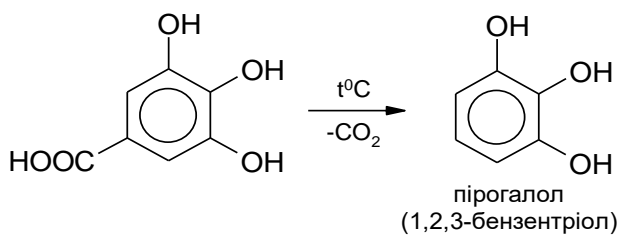




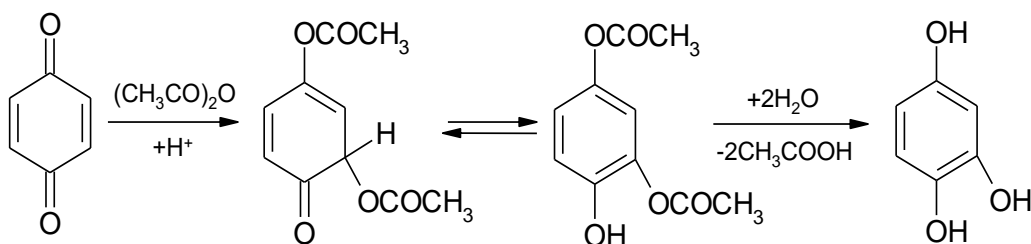
### 7.3. Триатомні феноли



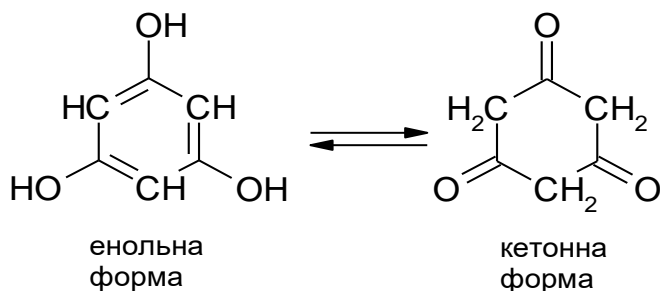
Їх методи отримання аналогічні раніше наведеним. *Пірогалол* отримують із галолової кислоти за схемою:



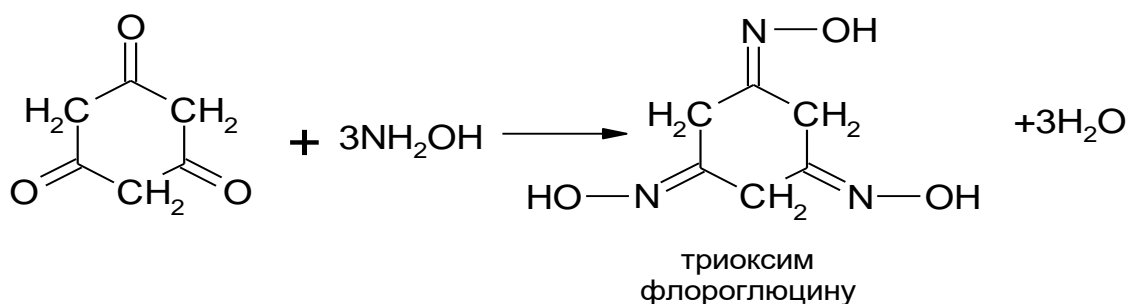
*Оксигідрохінон* можна отримати із *n*-бензохінону:



*Флороглюцин* здатний до таутомерії по схемі:



Відомо, що кетонна форма флороглюцину з гідроксиламіном утворює *триоксим*:



### Окремі представники фенолів

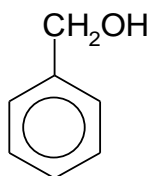
**Фенол** – отримують в промисловості синтетичним шляхом (90%) і 10% із кам'яновугільної смоли. Основним синтетичним методом є кумольний (Уріс–Сергеев), по якому отримують 50% фенолу. Його використовують у виробництві пластмас (фенолформальдегідні смоли); циклогексанолу, необхідного для отримання синтетичних волокон, стабілізаторів полімерів; поверхнево-активних речовин; барвників тощо.

**Крезолі** – отримують із продуктів сухої перегонки кам'яного і бурого вугілля, сланцю, торфу, а також синтетичним методом із толуену. Використовують для отримання синтетичних смол, барвників, антиоксидантів, ліків тощо.

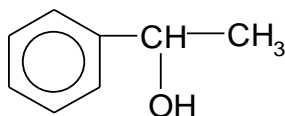
**Двохатомні феноли** використовуються в якості відновників у фотографії, при синтезі антиоксидантів, інгібіторів радикальних процесів полімеризації.

### АРОМАТИЧНІ СПИРТИ (АРИЛАЛКАНОЛИ)

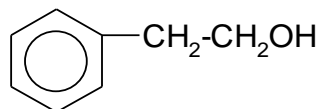
**Ароматичні спирти** – сполуки, у яких гідроксильна група зв'язана з атомом вуглецю бокового ланцюга:



бензиловий спирт  
(фенілметанол)  
( $\alpha$ -спирт)



1-фенілетанол-1



2-фенілетанол-1  
( $\beta$ -спирт)

По номенклатурі IUPAC їх назви утворюють шляхом додавання назви заміщаючого радикалу (Ar) до назви алканолу. Збережені також тривіальні назви.



## Окремі представники

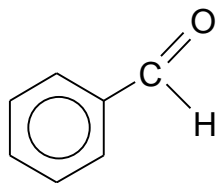
**Бензиловий спирт** – міститься в ефірних маслах деяких рослин. Використовується у парфумерії і лакофарбовій промисловості.

**2-феніл-1-етанол** є складовою частиною трояндового масла. Використовується у парфумерії.

## АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ. ХІНОНИ

### 9.1. Ароматичні альдегіди та кетони.

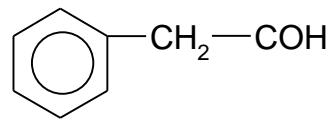
По номенклатур IUPAC назви арилальдегідів утворюються із назви арилу (Ar) і закінчення – *карбальдегід*. Збереглися також тривіальні назви:



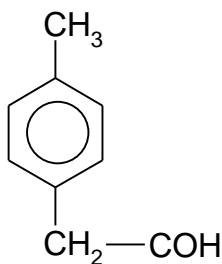
бензенкарбальдегід  
(бензойний альдегід)



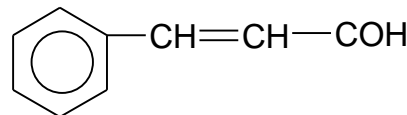
п-толілкарбальдегід  
(п-толуїловий альдегід)



фенілацетальдегід  
(фенілоцтовий альдегід)



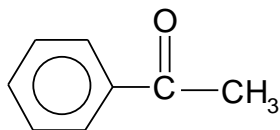
п-толілоцтовий альдегід



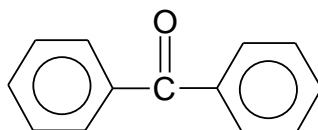
коричний альдегід  
(транс-3-фенілпропеналь)

Переважно альдегіди називають за назвами кислот в які вони переходять при окисненні.

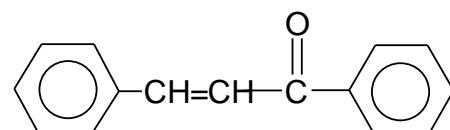
Для кетонів по номенклатурі IUPAC назви утворюються із назв вуглеводів, біля яких знаходяться заміщаючі арильні радикали (Ar) і закінчення – *он*. Але застосовується вона рідко. Частіше використовують раціональну і тривіальну номенклатуру:



фенілетанон

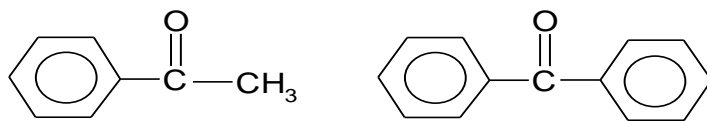


дифенілметанон



1,3-дифенілпропенон  
(халкон)

За раціональною номенклатурою назва складається із назви радикалів, перерахованих у порядку алфавіту і закінчення **кетон**:

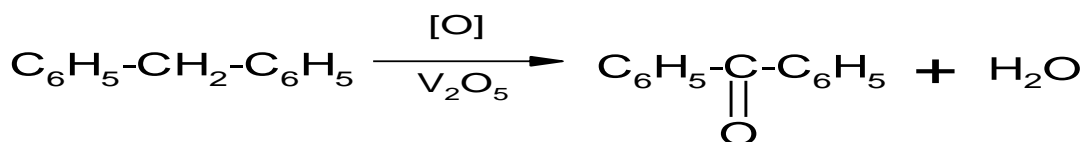
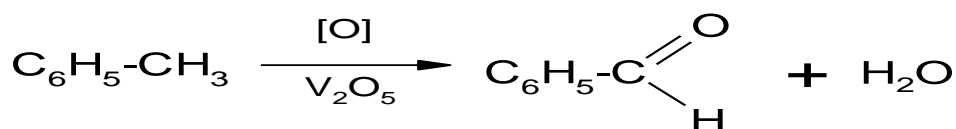


метилфенілкетон  
(ацетофенон)

дифенілкетон  
(бензофенон)

## Методи одержання

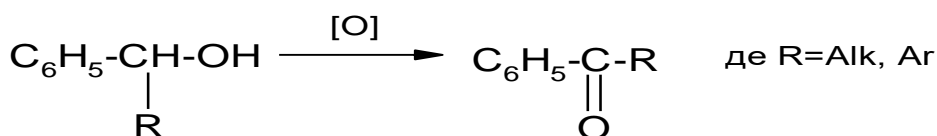
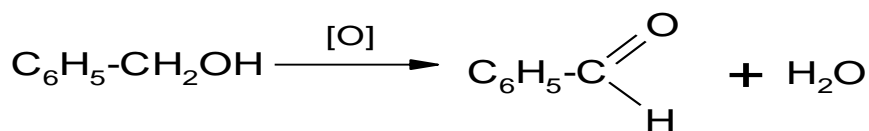
**1. Окиснення ароматичних вуглеводнів (алкіларенів або диарилметанів):**



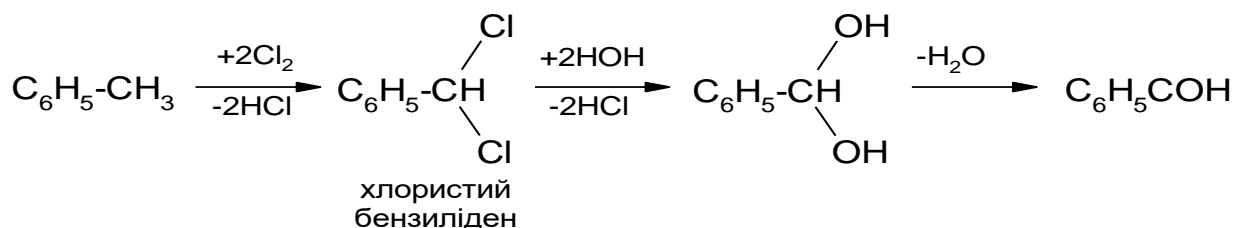
дифенілметан

дифенілкетон  
(бензофенон)

**2. Окиснення ароматичних спиртів (арил- і диарилалканолів):**

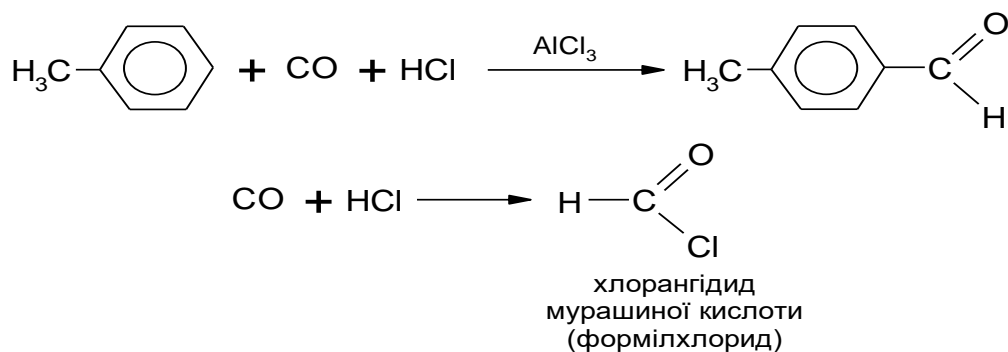


**3. Гідроліз ароматичних гемінальних галогенпохідних (дигалогеналкіларенів):**

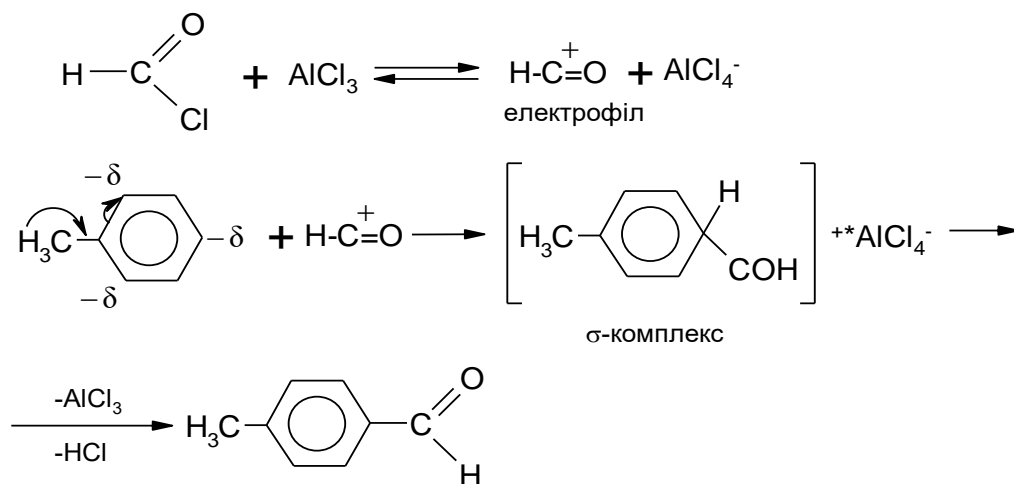


**4. Пряме введення карбонільної групи =C=O.** В присутності сполук типу  $\text{AlCl}_3$  (кислот Льюїса або каталізаторів Фріделя-Крафтса) ариени ацилюються ацилхлоридами. Таким чином отримуються альдегіди і кетони.

Для введення альдегідної групи користуються **методом Гатермана-Коха:**



Механізм:



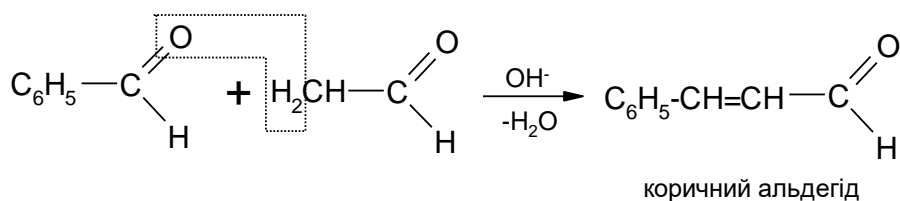
### Фізичні і хімічні властивості

Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями вони схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду. Так, вони легко вступаються в реакції приєднання і заміщення (взаємодія з  $\text{HCN}$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ , реактивами Гриньяра, відновлення). Проте мають і специфічні особливості.

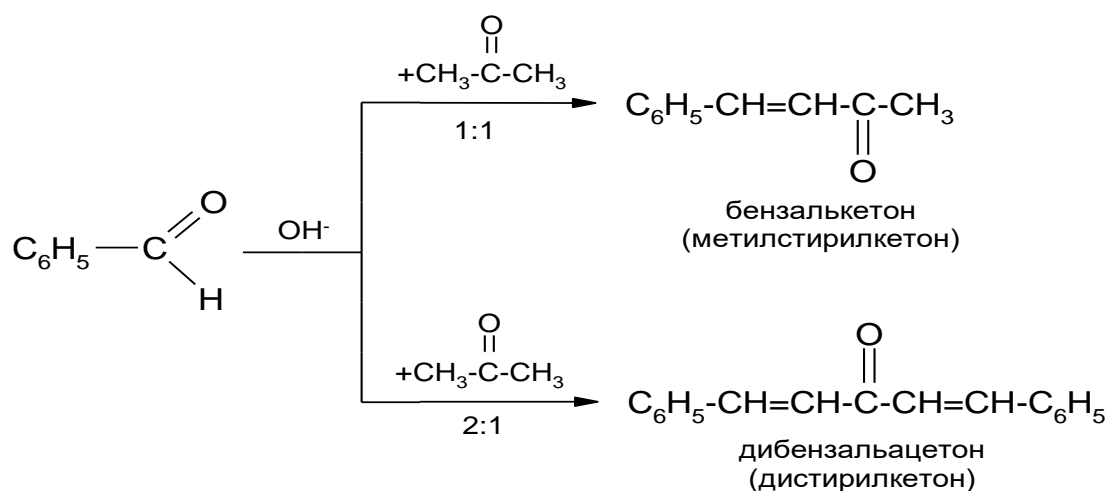
**1.** Аренкарбальдегіди типу бензойного і диарилкетони типу дифенілкетону не вступаються в альдольну конденсацію, тому що в  $\alpha$ -положенні відносно карбонільної групи не містяться атоми водню. Проте, з

карбонільними аліфатичними сполуками реагують (конденсація Кляйзена) з утворенням:

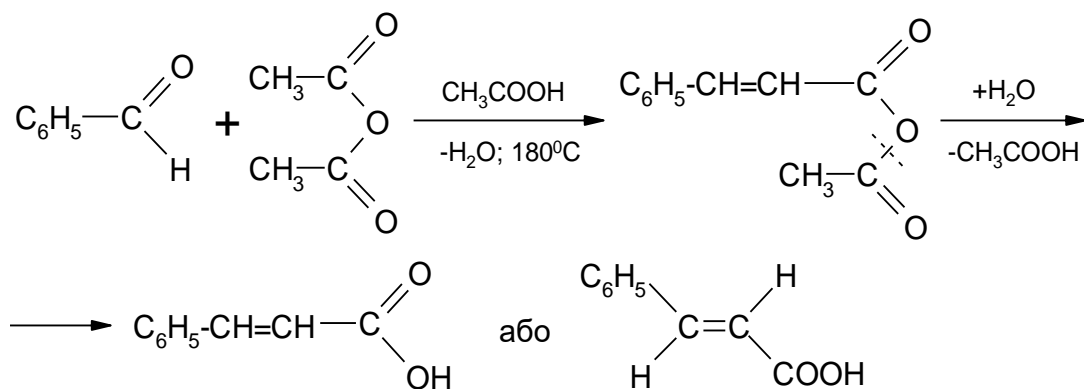
### 1.1.



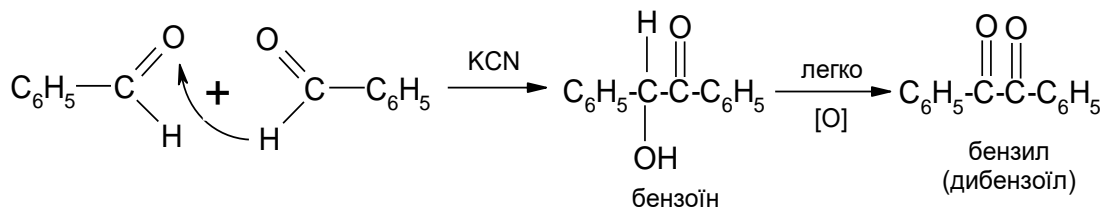
### 1.2.



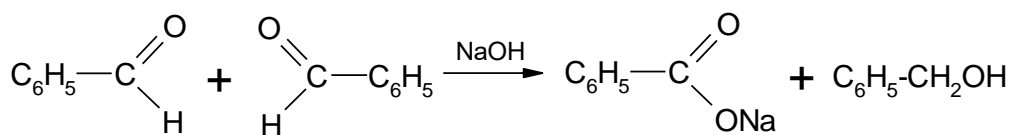
### 1.3. Реакція У. Пекіна (1869 р.):



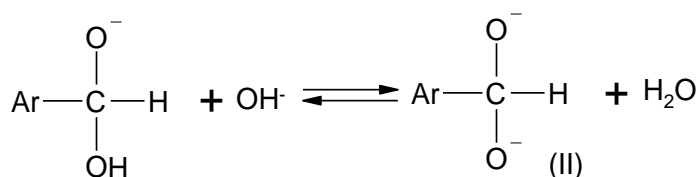
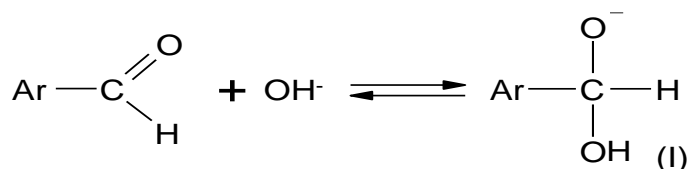
### 2. Бензоїнова конденсація (Ю. Лібіх, Ф. Велер, 1834 р.):



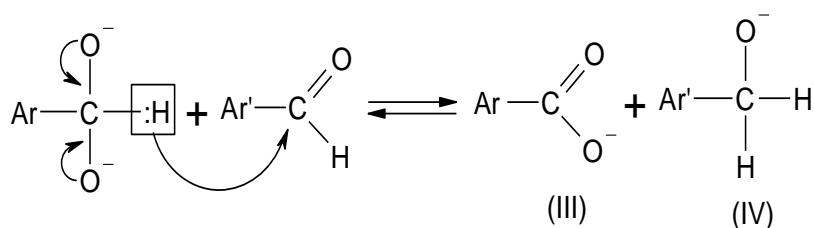
3. Реакція С. Канніцаро (реакція диспропорціонування або реакція гідридного переносу):



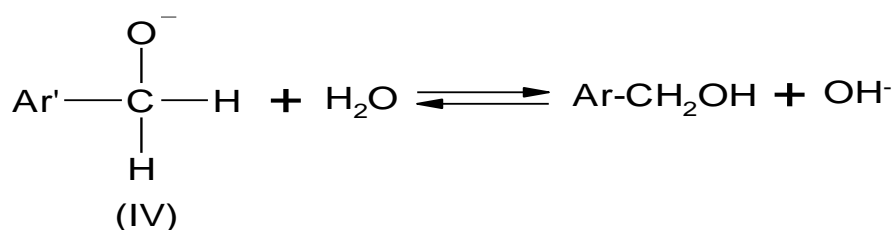
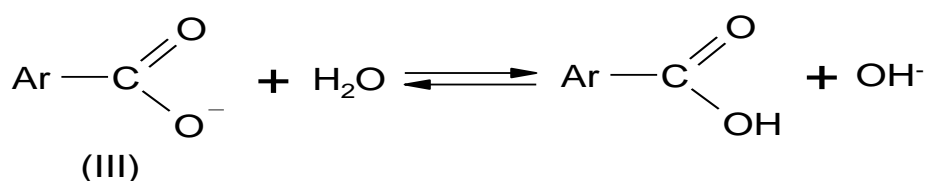
Ймовірний механізм даної реакції полягає в утворенні первинного іону (I), який потім приєднує ще один  $\text{OH}^-$  з утворенням дианіону (II):



Арилметилдіолят-іон (II) при взаємодії з молекулою альдегіду передає на останній гідрид-іон ( $\text{H}^-$ ):

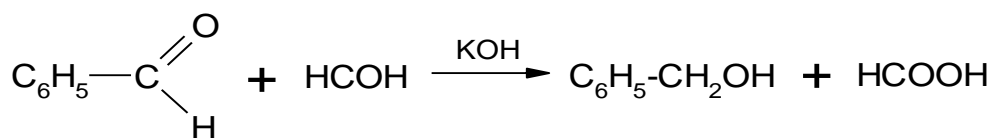


Утворені іони кислоти (III) і спирту (IV) взаємодіють в кінцевому результаті з молекулами води:



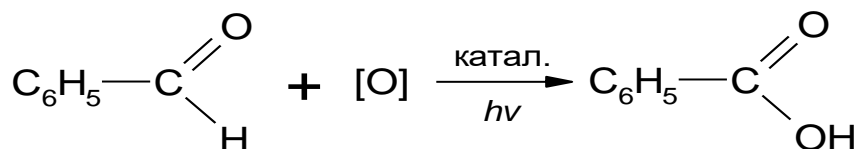
У випадку змішаної реакції Канніцаро (ароматичний альдегід і формальдегід), утворюються відповідно ароматичні спирти (повне відновлення) і мурашина кислота (повне окиснення):



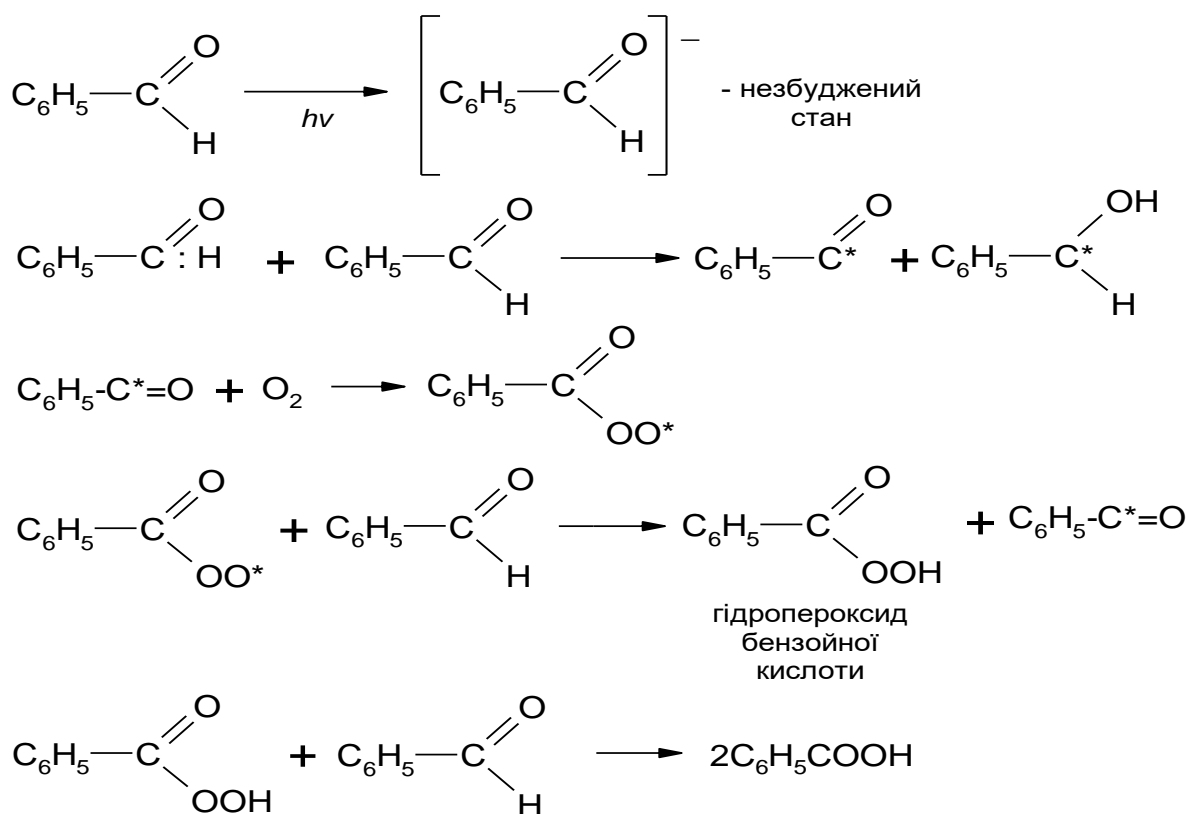


4. При взаємодії аренкарбальдегідів з первинними амінами утворюються *азометини* або *основи Шиффа*. – розділ 8.

5. **Реакція окиснення.** Аренкарбальдегіди легко окиснюються вже на повітрі. Для аліфатичних альдегідів це не характерно:



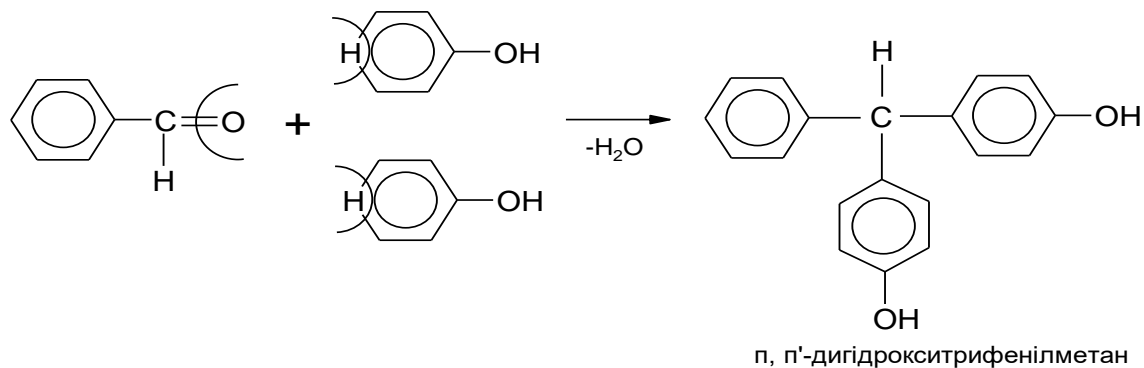
Процес окиснення протікає по радикальному механізму з утворенням проміжних гідропероксидів:



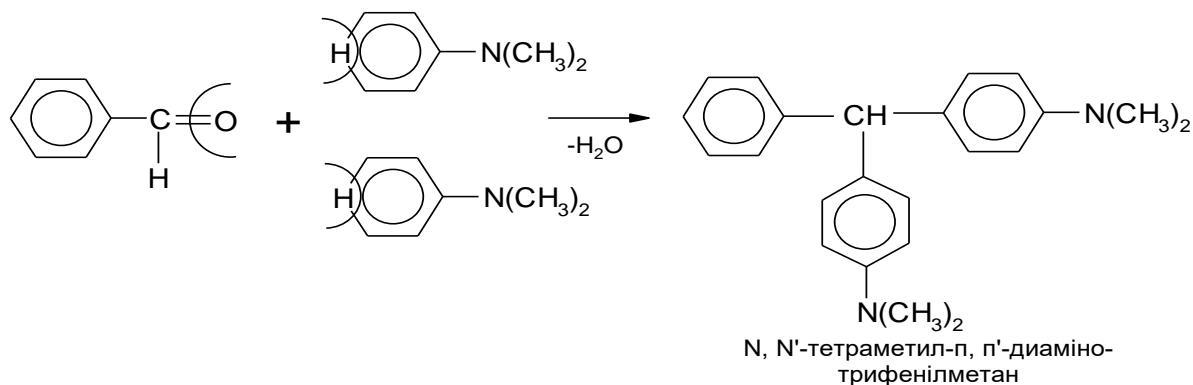
## 6. Взаємодія аренкарбальдегідів з фенолами і ароматичними амінами.

Арени, що мають рухливий атом водню вступають в наступні реакції:

### 6.1.

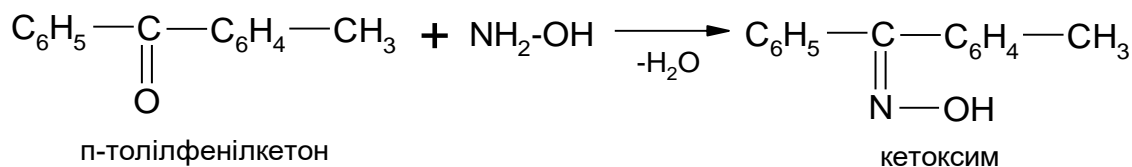


### 6.2.

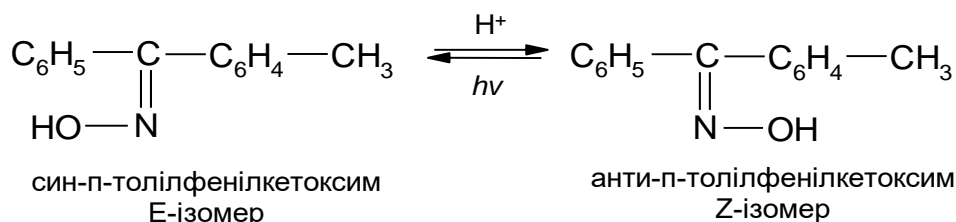


## 7. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана

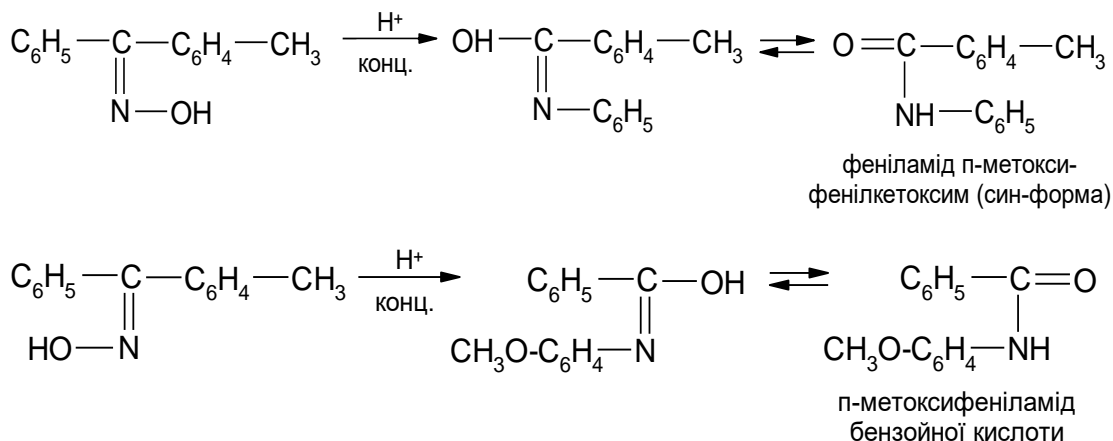
(1886 р.). Аренкарбальдегіди і аренкетони при взаємодії з гідроксиламіном утворюють *оксими*:



Такі несиметричні кетоксими можуть існувати у вигляді двох геометрично ізомерних форм: *син*- і *анти*-. *Син*-формою прийнято вважати ізомер, котрий містить менший радикал в *цис*-положенні до ОН-групи. Для кетонів більш зручно використовувати *Z,E*-номенклатуру (Частина 1. р-л 3). *Z*-конфігурація відповідає *цис*-положенню старших груп, *E*-конфігурація – *транс*-положенню старших груп. Більш стійкою є *анти*-форма:



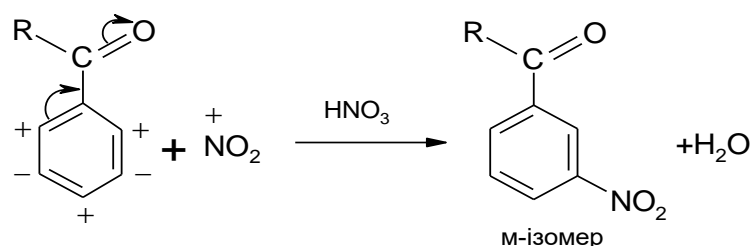
В присутності кислот протікає своєрідне перегрупування кетоксимів в аміді карбонових кислот. При цьому із кетоксиму утворюються два ізомерних аміді:



Промислове використання перегрупування Бекмана спостерігається в процесі отримання капролактаму (розділ 2).

## 8. Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

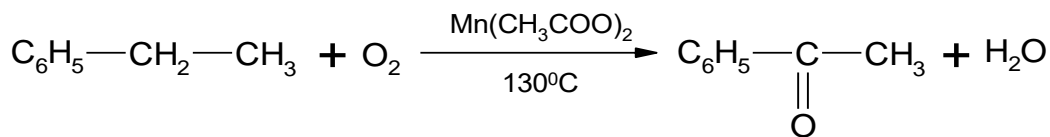
Карбонільна група проявляє електроноакцепторні властивості (замісник II-го роду) внаслідок чого  $\pi$ -електронна густина в *o*- і *n*-положеннях зменшується. При дії електрофільних реагентів новий замісник направляється в *m*-положення:



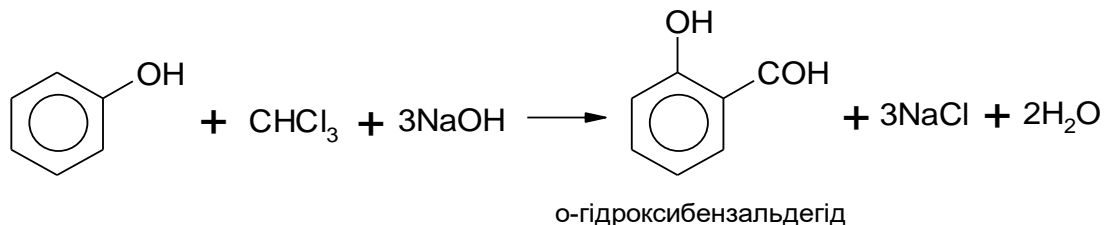
### Окремі представники

**Бензенкарбальдегід** отримують в промисловості окисненням толуену або гідролізом хлористого бензилідену. Використовується у виробництві барвників, ароматичних речовин.

**Ацетофенон** отримують ацетилюванням бензену або окисненням етилбензену. Використовується в парфумерії:

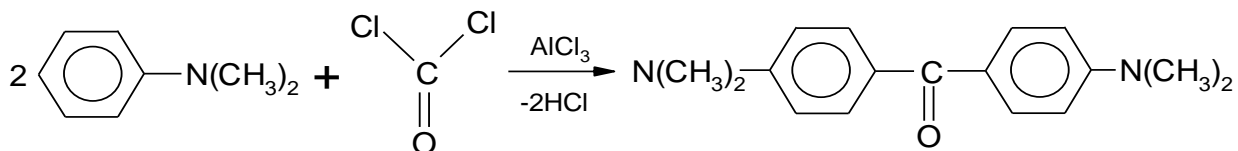


**Саліциловий альдегід** отримують реакцією Тімана-Реймера:



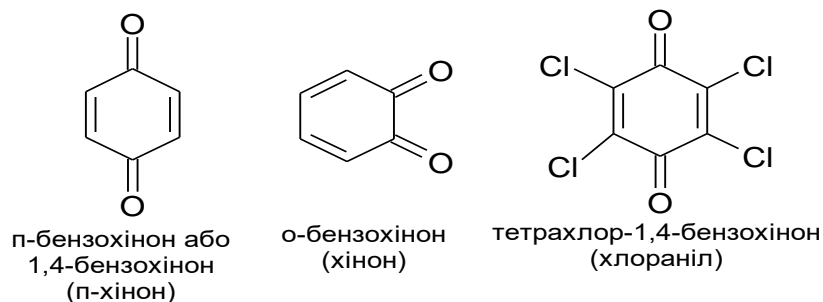
Саліциловий альдегід отримують із фенолу і хлороформу. Використовується в аналітичній хімії, в органічному синтезі для синтезу саліцилової кислоти.

**Кетон Міхлера** (*n,n',N,N'*-тетраметилдіамінодифенілкетон) отримують шляхом ацилювання фосгеном диметиланіліну. Використовується у виробництві барвників:



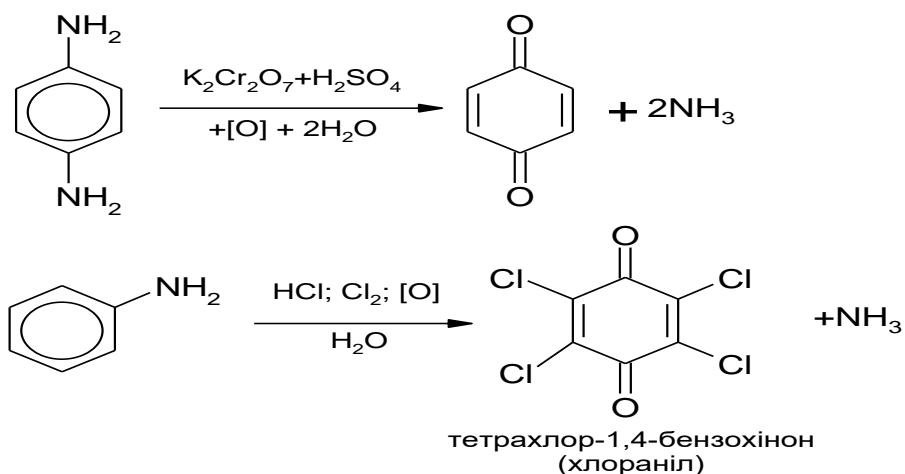
## 9.2. Хінони

Хінони представляють собою циклічні карбонільні сполуки, які не мають ароматичного характеру, але легко отримуються із ароматичних сполук. Хінони мають будову ненасичених циклічних дикетонів:



Хінони поділяються в залежності від кількості циклів у молекулі. В даному розділі будуть розглянуті хінони з одним циклом.

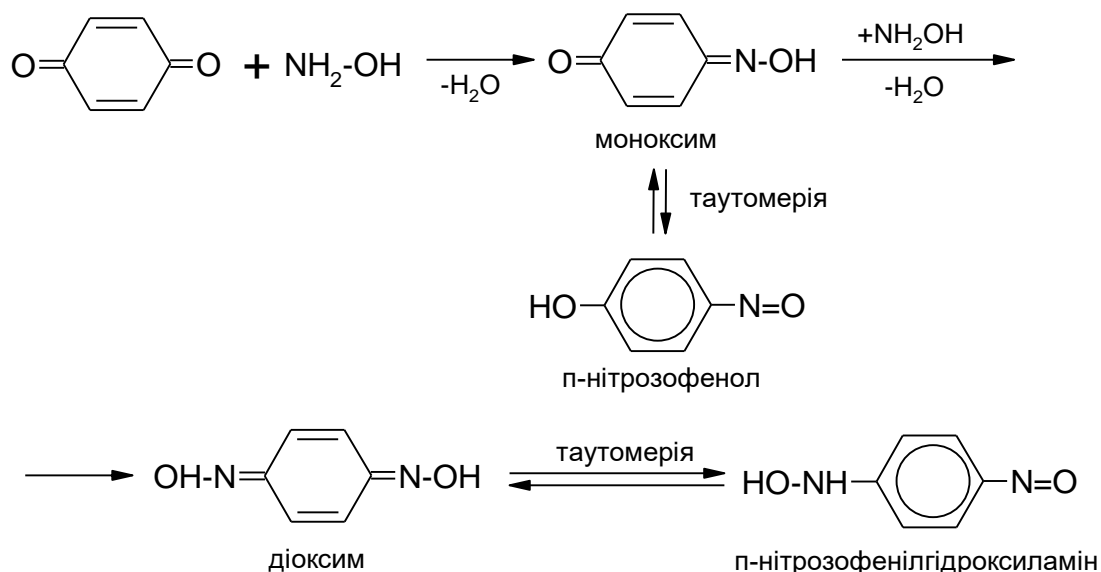
Отримують хінони окисненням двохатомних фенолів або ариламінів, фенілендіамінів:



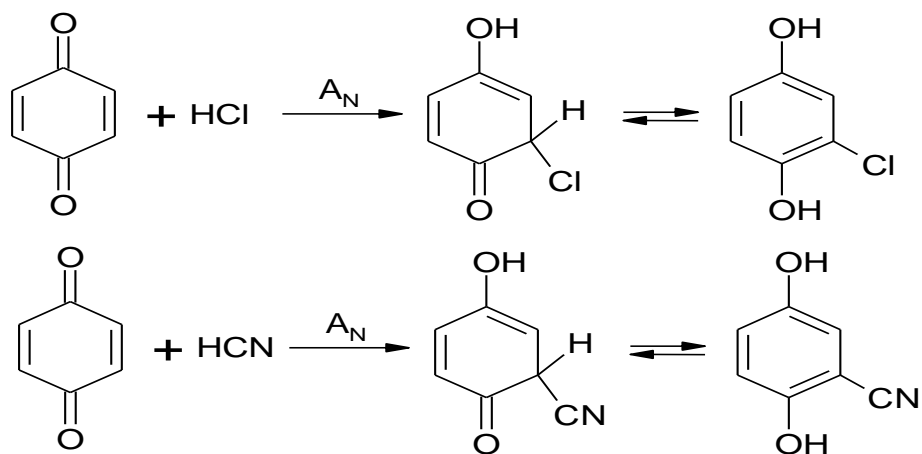
### Хімічні властивості

Для гідрохінонів характерні реакції кетонів:

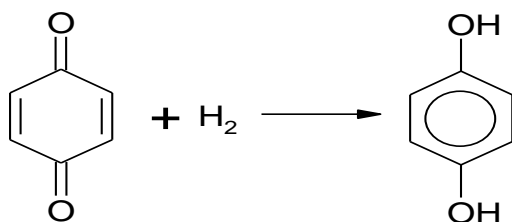
1.



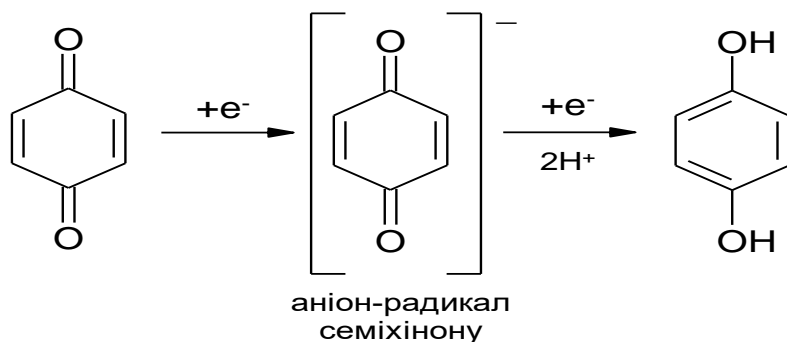
2. **Взаємодія з нуклеофільними реагентами.** Хінони мають електроноакцепторний характер (окисники) завдяки наявності карбонільних груп і їх властивості відрізняються від властивостей бензенового ядра. Їх реакції з нуклеофілами HCl, HCN, ROH, ArNH<sub>2</sub>, RSH протікають в присутності протонного каталіза (H<sup>+</sup>):



### 3. Відновлення хінонів:

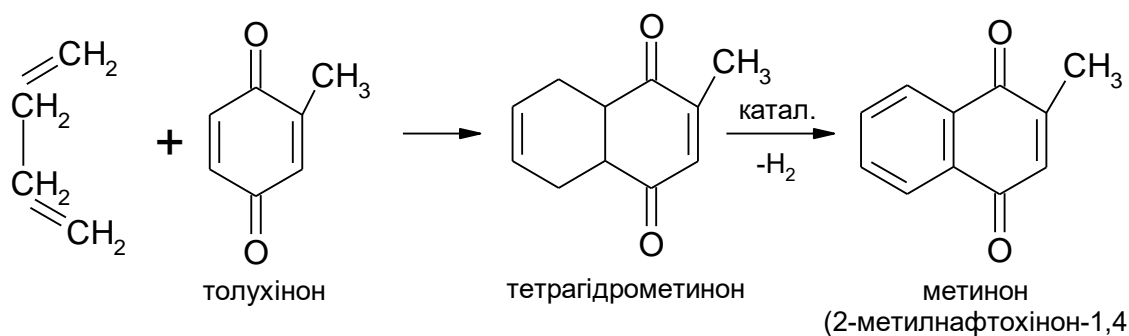


Реакція відновлення протікає швидко і кількісно при електролізі водних розчинів на катоді або під дією сильного відновника через стадію утворення *аніон-радикалу семіхону*:



### 4. Утворення комплексів з переносом заряду.

**5. Реакції дієнового синтезу.** Хінони є дієнофілами і вступають в реакції дієнового синтезу:



### Окремі представники

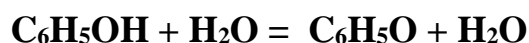
*n*-бензохінон отримують окисненням аніліну. Використовується для отримання гідрохінону і в органічному синтезі.

Хлораніл використовується у виробництві барвників і гуми.

## 5. ЗМІСТ РОБОТИ

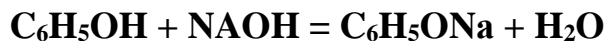
### 5.1 Розчинення фенолу у воді.

5.1.1. Поміщають у пробірку з 5 мл води додають 0,5 г фенолу і струшують. Дати суміші відстоятися. Пізніше суміш у пробірці розшаровується: верхній шар - розчин фенолу у воді, нижній - розчин води у фенолі. Обережно нагріти пробірку над полум'ям. Розчин зберігають для наступних дослідів.



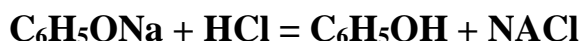
### 5.2. Одержання натрію феноляту.

5.2.1. В пробірку поміщають 4 краплі емульсії фенолу у воді і добавляють 2 краплі розчину їдкого натрію. Швидко збовтують.



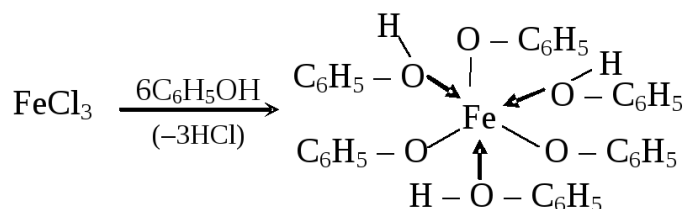
### 5.3. Розклад феноляту натрію соляною кислотою.

5.3.1. В пробірку поміщають 4 краплі фенолу у воді і добавляють 2 краплі розчину їдкого натрію, добавляють 0,1 мл соляної кислоти.



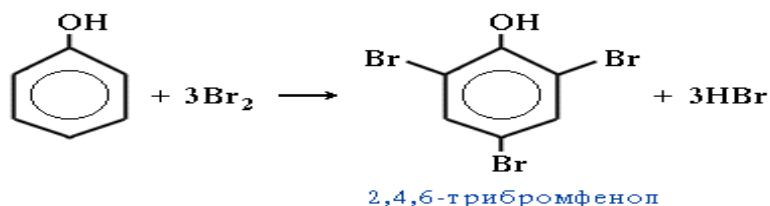
### 5.4. Реакція фенолу з хлоридом заліза (III) .

5.4.1. В пробірку помістити 2 краплі розчину фенолу, добавити 3 краплі води і 1 краплю розчину хлориду заліза .



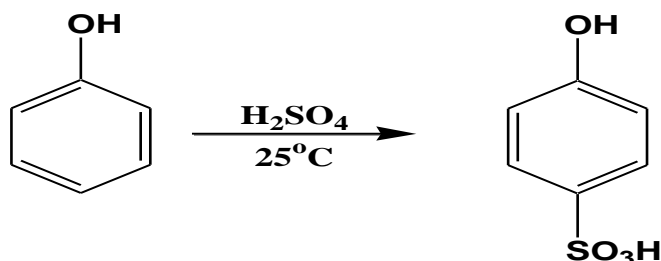
## 5.5. Одержання 3-бромфенолу.

5.5.1. В пробірку вводять 2 краплі бромної води і додають краплю водного розчину фенолу.



## 5.6. Сульфування фенолу.

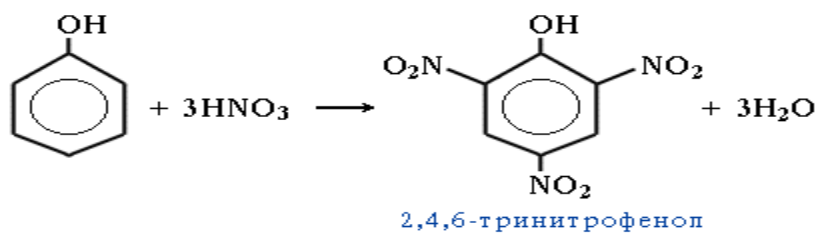
5.6.1. В пробірку поміщають декілька кристалів фенолу і додають 0,3 мл сірчаної кислоти. Суміш перемішують до розчинення кристалів. Каплю одержаного розчину вносять в іншу пробірку і додають 4-5 крапель води. Першу пробірку нагрівають на водяній бані 2-3 хв., потім охолоджують і виливають в пробірку з 10 краплями холодної води.



## 5.7. Нітрування фенолу.

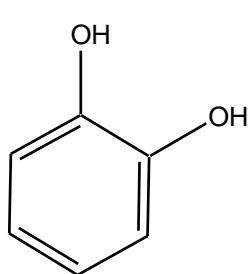
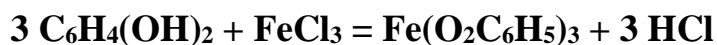
5.7.1. В пробірку поміщають декілька кристалів фенолу, 2-3 краплі води і мішають до утворення однорідного розчину. В круглу пробірку поміщають 3 краплі  $\text{HNO}_3$  (конц.) і 3 краплі води. Розбавлену  $\text{HNO}_3$  по краплях переливають до рідкого фенолу, весь час збовтуючи і охолоджуючи реакційну пробірку. Потім реакційну суміш виливають в пробірку з декількома краплями води. Отвір пробірки закривають корком з газовідвідною трубкою і відганяють о-нітрофенол в чисту, суху пробірку-приймач.



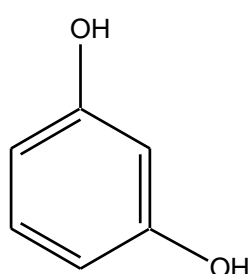


## 5.8. Кольорові реакції багатоатомних фенолів з хлоридом заліза.

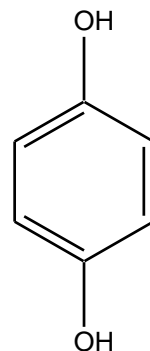
5.8.1. В одну пробірку вносять 3 краплі розчину пірокатехіну, в другу - 3 краплі розчину резорцину, в третю - гідрохінону, в четверту - пірогалол. В кожен з пробірок додають по одній краплі розчину хлориду заліза.



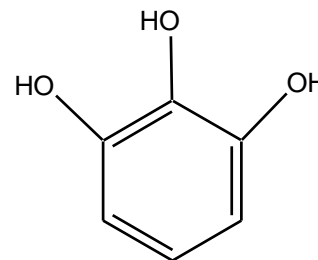
пірокатехін



резорцин



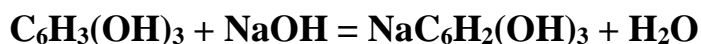
гідрохінон



пірогалол

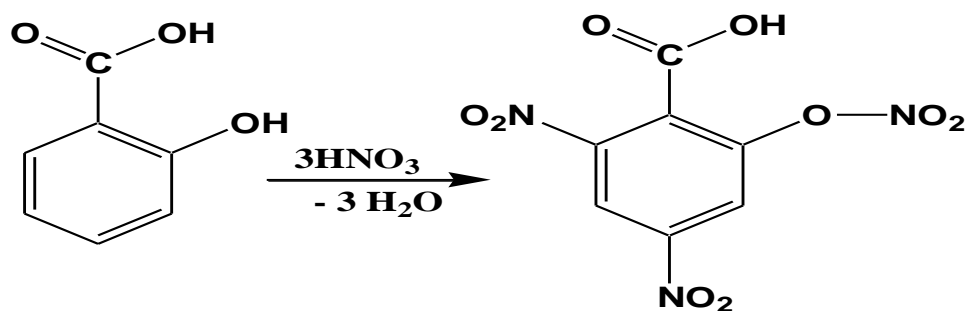
## 5.9. Окислення пірогалолу киснем повітря.

5.9.1. В пробірку поміщають в кінці мікро лопатки пірогалол, додають 3-4 краплі концентрованого розчину лугу, потім закривають пробірку корком з газовідвідною трубкою, другий кінець якої занурений до дна в пробірку з 6-8 краплями підфарбованої води. Збовтують пробірку з пірогалолом і лугом.



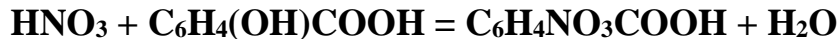
## 5.10. Нітрування саліцилової кислоти.

5.10.1. До невеликої кількості (0,05 -1 г) саліцилової кислоти додають 1 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.). Суміш збовтують і нагрівають.



А: Через 5-6 хв збовтують суміш, відливають декілька капель її в другу пробірку і розводять в 6-10 раз водою. Утворений розчин ділять на 2 частини. До однієї частини добавляють розбавлений розчин лугу до переходу із світло-жовтого кольору в оранжевий. До другої частини доливають розчин лугу, щоб не пройшла зміна кольору і добавляємо 2-3 краплі розчину хлориду заліза (ІІІ).

Б: До залишеної після досліду А суміші нітросаліцилової і азотної кислот (пробірка 1), добавляють ще 1 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.) і кип'ячать суміш на полум'ї пальника на протязі декількох хвилин. Осад нітросаліцилової кислоти швидко зникає. Одержаний прозорий розчин виливають в п'ятикратний об'єм холодної води. І знову нагрівають і залишають повільно охолоджувати.



### Тести

1. Фенол реагує з 1) киснем 2) бенzenом 3) натрій гідроксидом 4) гідроген хлоридом 5) натрієм 6) карбон(IV) оксидом?

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

2. Укажіть хімічну формулу речовини, водний розчин якої використовують для проведення якісної реакції на фенол, що супроводжується утворенням білого осаду.

- A.  $\text{Br}_2$
- B.  $\text{CuSO}_4$
- C.  $\text{FeCl}_3$

D.  $\text{CO}_2$ .

3. **Феноли на відміну від спиртів взаємодіють з**

A.  $\text{CO}_2$

B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

C. Na

D. NaOH

4. **Установіть послідовність утворення сполук під час синтезу**

**2,4,6-трибромфенолу:**

A. Ацетилен

B. Бензен

C. Фенол

D. Хлоробензен

5. **Однією з реакцій ідентифікації на саліцилову кислоту є реакція**

**піролізу, в результаті якої утворюється:**

A. фенол

B. тимол

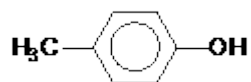
C. крезол

D. бензен

E. анілін

6. **Виберіть правильне твердження щодо спирту, структурна**

**формула якого:**



A. **Дана сполука є похідним фенолу.**

B. **Назва спирту — 4-метилциклогексанол.**

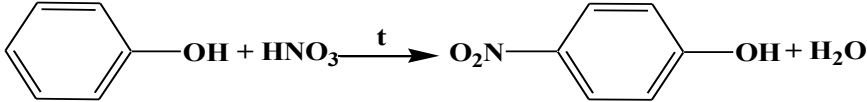
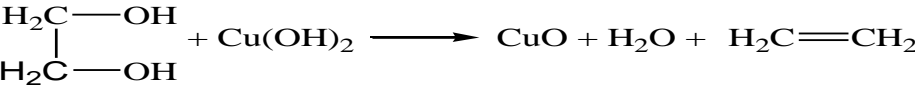
C. **Даний спирт є первинним.**

D. **Спирт є багатоатомним.**

7. **Яку властивість фенолу застосовують у виробництві феноло-формальдегідних смол:**

- A. вступати в реакцію нітрування;
- B. здатність до співполімеризації;
- C. реагувати з натрій гідроксидом;
- D. здатність до гідролізу.

8. Позначте, які з наведених чотирьох схем рівнянь хімічних реакцій записані правильно, а які - неправильно.

- A. 
- B. 
- C.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} = \text{CH}_3\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- D.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{O}_2$

### ЗАДАЧІ

1. Обчисліть масу тринітрофенолу, який утворюється внаслідок взаємодії фенолу з розчином нітратної кислоти об'ємом 300 мл ( $w(\text{HNO}_3)=80\%$ , густина 1,85 г/мл).

Дано:	Розв'язання
$V(p\text{-ну}) = 300 \text{ мл}$	$444 \text{ г} \qquad \qquad \text{х г}$
$w(\text{HNO}_3) = 80\%$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$
$m(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}) = ?$	$3 \cdot 63 \text{ г/моль} \qquad 229 \text{ г/моль}$
	$m(p\text{-ну}) = 300 \cdot 1,85 = 555 \text{ г}$
	$m(\text{HNO}_3) = 555 \cdot 0,8 = 444 \text{ г}$
	$x = 444 \cdot 229 / 189 = 537,97 \text{ г}$

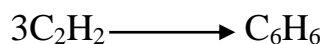
**Відповідь:  $m(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}) = 537,97 \text{ г}$**

2. Розрахуйте масу бензену, який одержали з ацетилену, добутого з кальцій карбїду масою 42,8 г. Масова частка домішок у кальцій карбїді становить 18,4%, а вихід бензену становить 15%.

Дано:	Розв'язання
$m(\text{CaC}_2) = 42,8 \text{ г}$	$m(\text{CaC}_2) = m(\text{тех.прод.}) * w / 100\% = 42,8 * 81,6 / 100\% =$
$w(\text{CaC}_2) = 18,4 \%$	$= 34,93 \text{ г} \quad \quad \quad \text{х г}$
$w(\text{C}_6\text{H}_6) = 15 \%$	$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
$m(\text{C}_6\text{H}_6) = ?$	$64 \text{ г/моль} \quad \quad 26 \text{ г/моль}$

$$x = 34,93 * 26 / 64 = 14,19 \text{ г}$$

$$14,19 \text{ г} \quad \quad \quad \text{у г}$$



$$26 * 3 \text{ г/моль} \quad \quad 78 \text{ г/моль}$$

$$y = 14,19 * 78 / (26 * 3) = 14,19 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 14,19 * 0,15 = 2,13 \text{ г}$$

**Відповідь:**  $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,13 \text{ г}$

3. Розрахуйте масу бензенowego альдегіду, який потрібно розчинити у 200 г  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , щоб одержати розчин з масовою часткою кислоти 70 %.

Дано:	Розв'язання
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 200 \text{ г}$	$\text{х г} \quad \quad 200 \text{ г} \quad \quad \text{у г}$
$w(\text{к-ти}) = 70 \%$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
$m(\text{альдег.}) - ?$	$106 \text{ г/моль} \quad 2 * 98 \text{ г/моль} \quad 122 \text{ г/моль}$

1. Знайдемо масу розчину кислоти

$$x = 200 * 106 / (2 * 98) = 124,49 \text{ г}$$

2. Знайдемо масу кислоти

$$m(\text{к-ти}) = 124,49 * 0,7 = 87,14 \text{ г}$$

3. Знайдемо масу альдегіду

$$y = 87,14 * 106 / 122 = 75,72 \text{ г}$$

**Відповідь:**  $m(\text{альдег.}) = 75,72 \text{ г}$

4. Обчисліть масу феноляту натрію, який може бути добутий внаслідок взаємодії фенолу масою 4,7 г з розчином гідроксиду натрію об'ємом 4,97 мл (густина 1,38 г/мл, масова частка  $\text{NaOH}$  35%).

5. Для нейтралізації суміші етанолу і фенолу витратили 65,31 мл розчину натрій гідроксиду з масовою часткою лугу 20,0 % ( густина 1,225 г/мл). При

взаємодії такої ж за складом і масою суміші з надлишком металічного натрію виділилось 6,72 л газу (н.у.). Розрахуйте масову частку фенолу в суміші (%).

**6.** Який об'єм розчину фенолу в бензені з масовою часткою фенолу 10 % ( густина 0,9 г/мл ) повинен прореагувати з металічним натрієм, щоб добутого газу вистачило на повне каталітичне гідрування 2,24 л (н.у.) ацетилену?

**7.** При дії фенолу суміш метанолу і фенолу надлишком бромної води утворилось 313,1 г осаду, а при дії на таку ж за складом і масою суміш натрієм виділився газ у кількості, достатній для повного гідрування 4480 мл пропену (н.у.). Розрахуйте масову частку (%) фенолу в суміші.

**8.** На 32,4 г суміші фенолу і гомолога бензену подіяли надлишком бромної води. Випало 33,1 осаду. Визначте склад ароматичного вуглеводню, якщо відомо, що у його вихідній суміші містилось 0,25 моль. Визначте масовий склад вихідної суміші.

**9.** При дії надлишку натрію на суміш фенолу та метанолу виділилось 4,48 л (н.у.) водню. А для повної нейтралізації такої ж за складом і масою суміші втратили 300 мл розчину натрій гідроксиду з концентрацією лугу 1 моль/л. Розрахуйте масову частку фенолу (%) у вихідній суміші.

**10.** Бензеновий розчин фенолу та аніліну масою 200 г обробли послідовно надлишком водного розчину лугу та надлишком хлоридної кислоти. При цьому маса бензенового розчину послідовно зменшувалась відповідно 40 та 30 г. Визначте масові частки фенолу та аніліну (%) у вихідному розчині.

**11.** 30 г 1,2-дібромпропана обробили надлишком водяного розчину КОН при нагріванні. Органічну речовину, що була отримана при цьому, нагрівали з розчином хлороводневої кислоти. Вихід першої реакції склав 60%, другої реакції — 50%.

## **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

1. Загальна формула, будова, ізомерія, номенклатура фенолів, хінонів, ароматичних спиртів.

2. Способи одержання.

### 3. Хімічні властивості фенолів, хінонів, ароматичних спиртів.

## ЗАВДАННЯ ДЛЯ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

**Феноли, ароматичні спирти та хінони.** Класифікація, номенклатура і ізомерія фенолів.

Одноатомні феноли. Виділення фенолів з кам'яновугільної смоли. Отримання одноатомних фенолів із сульфокислот, галогенопохідні, ароматичних амінів і окислення алкілбензенів. Утворення фенолятів, алкілювання і ацилювання фенолів, дія галогенів, азотної і сірчаної кислот, каталітичне гідрування.

Ароматичні спирти. Реакційна здатність гідроксильної групи у фенолів і спиртів. Бензиловий спирт.  $\beta$ -фенілетиловий спирт.

Хінони. Будова хінонів, отримання. Фізичні і хімічні властивості. властивості.

## КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Здійснити синтези:

а) з метану  $\rightarrow$  2,4,6-тринітрофенол,

б) з етилену  $\rightarrow$  о-бромфенол,

в) з ацетилену  $\rightarrow$  м-нітрофенол,

г) з метану  $\rightarrow$  пікринову кислоту.

2. З бензену добути фенол різними методами.

3. З бензену добути саліцилову кислоту.

## ЛІТЕРАТУРА:

1. Ю.О.Ластухін, С.А.Воронов «Органічна хімія», глава 34-35
2. А.В. Аверина, А.Я. Снегирева ""Лабораторный практикум по органической химии". Глава 5 д.56-65,67.
3. Ольга Березан «Збірник задач з хімії», розділ III

## РОЗДІЛ 3

### Ароматичні альдегіди, кетони і кислоти

#### Лабораторна робота № 3

**1. Тема. Ароматичні альдегіди, кетони і кислоти.**

**2. Мета: вивчити властивості ароматичних альдегідів і кетонів, кислот.**

**2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:**

##### **знати**

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання,

застосування

##### **вміти**

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки одержання речовин;
- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;
- складати електронні та структурні формули речовин, складати рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук
- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;
- застосовувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.



## **2.2. Самостійна робота на занятті:**

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

## **3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:**

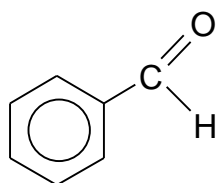
**3.1. бензойний альдегід, натрію гідросульфід, фенілгідразин солянокислий ( кристалічний); оцтовокислий натрій ( кристалічний); нітрат срібла ( 0,2н розчин); амоніак ( 2н розчин); сульфат міді ( 0,2н розчин); їдкий натрій ; їдке калі ( 10% розчин); дихромат калію (0,5н розчин); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, толуен, нафталін, аспірин, Fe Cl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, бромна вода.**

**3.2. водяна баня, предметне скло.**

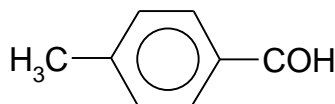
## **4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

### **Ароматичні альдегіди та кетони**

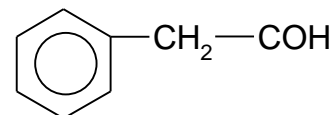
По номенклатур IUPAC назви арилальдегідів утворюються із назви арилу (Ar) і закінчення – *карбальдегід*. Збереглися також тривіальні назви:



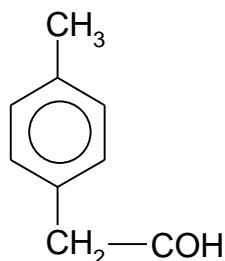
бензенкарбальдегід  
(бензойний альдегід)



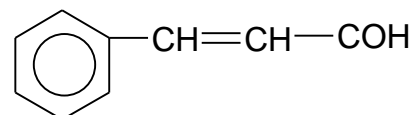
п-толілкарбальдегід  
(п-толуїловий альдегід)



фенілацетальдегід  
(фенілоцтовий альдегід)



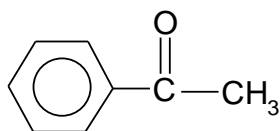
п-толілоцтовий альдегід



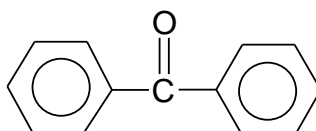
коричний альдегід  
(транс-3-фенілпропеналь)

Переважно альдегіди називають за назвами кислот в які вони переходять при окисненні.

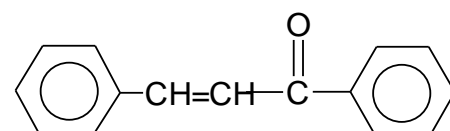
Для кетонів по номенклатурі IUPAC назви утворюються із назв вуглеводів, біля яких знаходяться заміщаючі арильні радикали (Ar) і закінчення – *он*. Але застосовується вона рідко. Частіше використовують раціональну і тривіальну номенклатуру:



фенілетанон

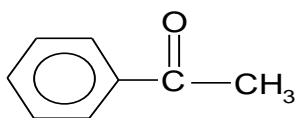


дифенілметанон

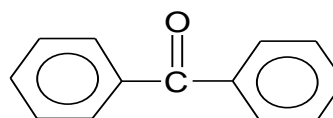


1,3-дифенілпропенон  
(халкон)

За раціональною номенклатурою назва складається із назви радикалів, перерахованих у порядку алфавіту і закінчення *кетон*:



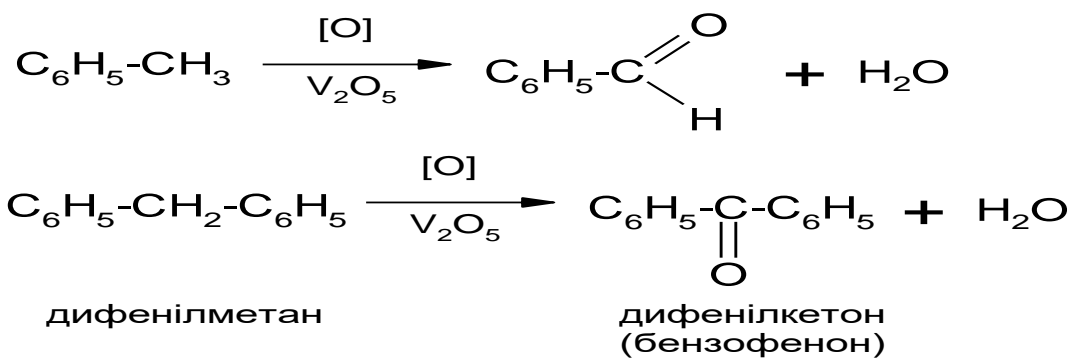
метилфенілкетон  
(ацетофенон)



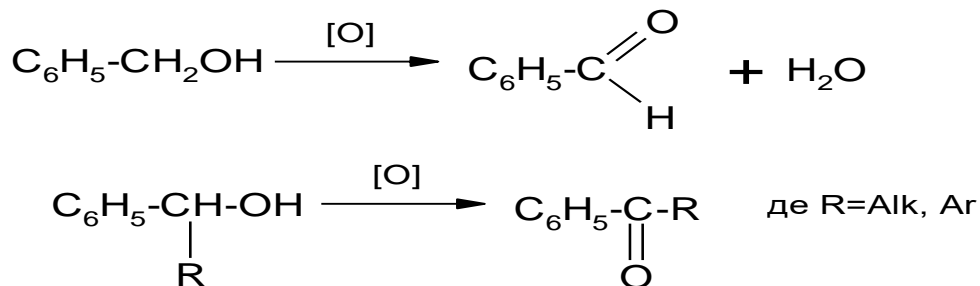
дифенілкетон  
(бензофенон)

## Методи одержання

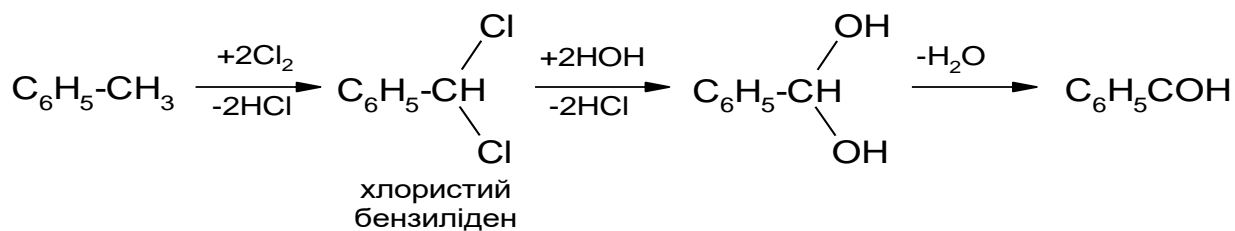
**1. Окиснення ароматичних вуглеводнів (алкіларенів або диарилметанів):**



## 2. Окиснення ароматичних спиртів (арил- і диарилалканолів):

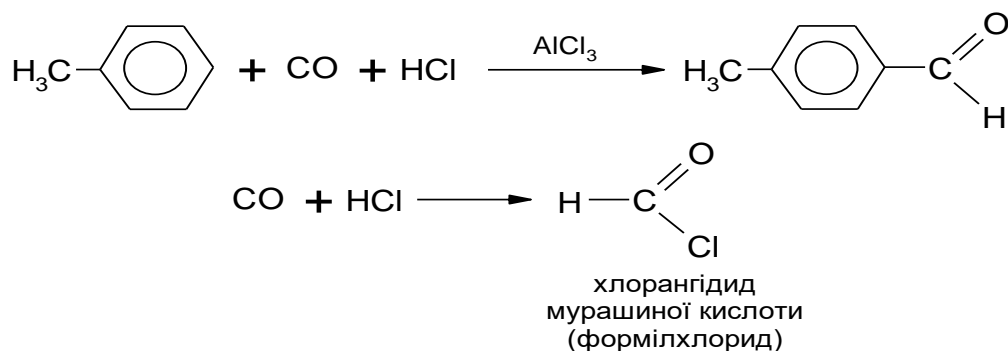


## 3. Гідроліз ароматичних гемінальних галогенпохідних (дигалогеналкіларенів):



**4. Пряме введення карбонільної групи =C=O.** В присутності сполук типу  $\text{AlCl}_3$  (кислот Льюїса або каталізаторів Фріделя-Крафтса) ариени ацилюються ацилхлоридами. Таким чином отримуються альдегіди і кетони.

Для введення альдегідної групи користуються **методом Гатермана-Коха:**

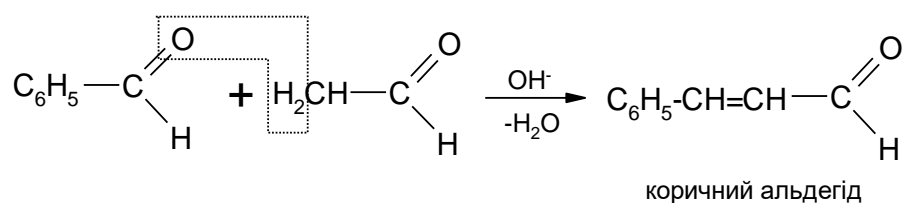


## Фізичні і хімічні властивості

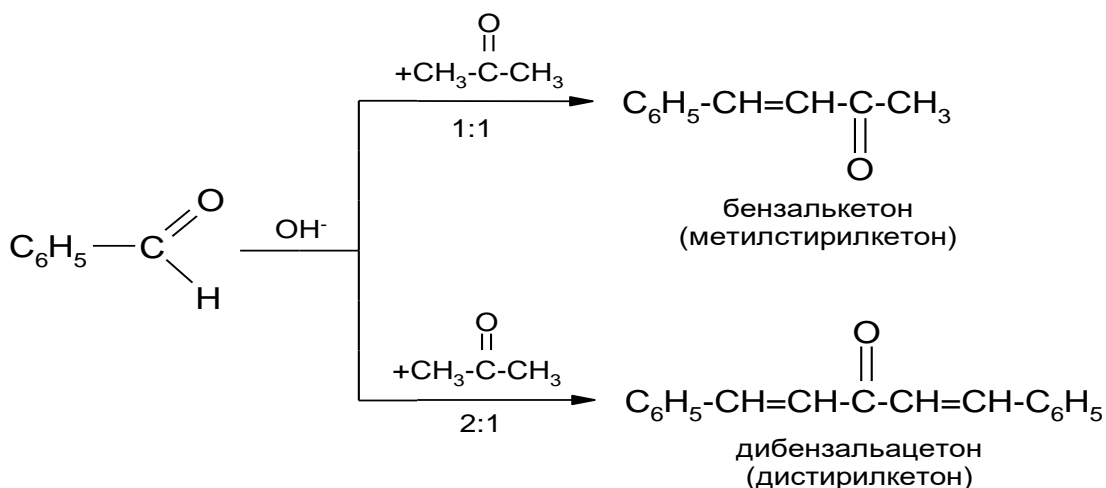
Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями вони схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду. Так, вони легко вступаються в реакції приєднання і заміщення (взаємодія з HCN, NaHSO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, реактивами Гриньяра, відновлення). Проте мають і специфічні особливості.

1. Аренкарбальдегіди типу бензойного і диарилкетони типу дифенілкетону не вступаються в альдольну конденсацію, тому що в α-положенні відносно карбонільної групи не містяться атоми водню. Проте, з карбонільними аліфатичними сполуками реагують (**конденсація Кляйзена**) з утворенням:

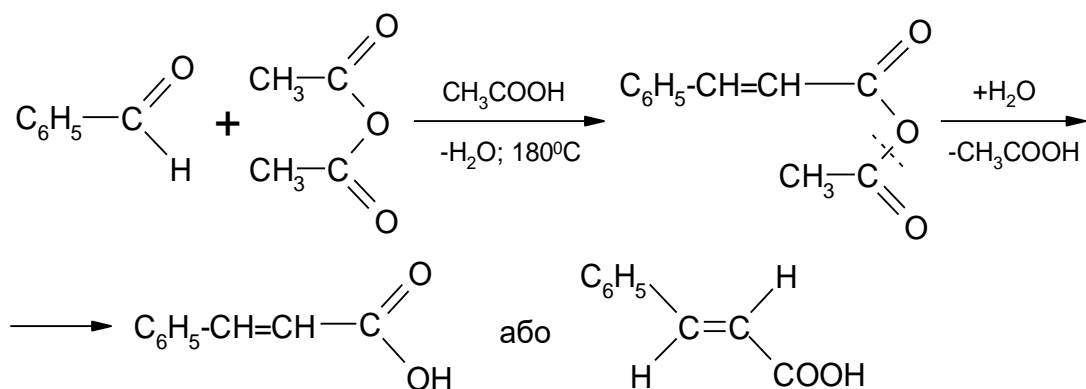
### 1.1.



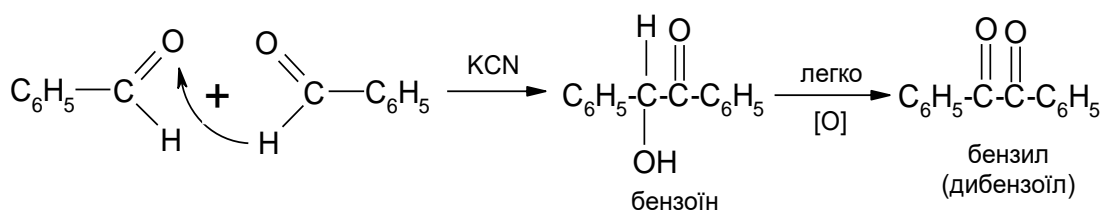
### 1.2.



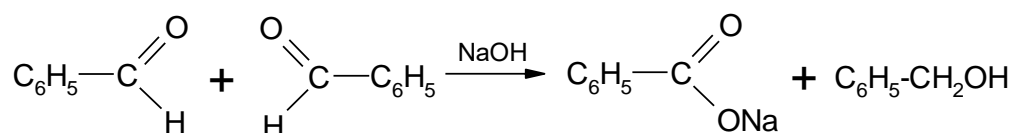
### 1.3. Реакція У. Пекіна (1869 р.):



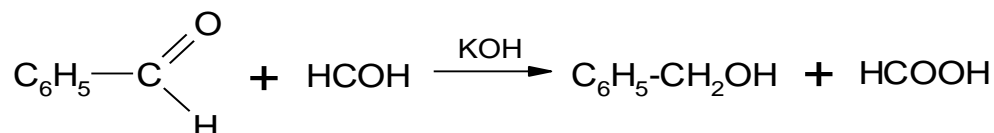
## 2. Бензоїнова конденсація (Ю. Лібіх, Ф. Велер, 1834 р.):



## 3. Реакція С. Канніцаро (реакція диспропорціонування або реакція гідридного переносу):

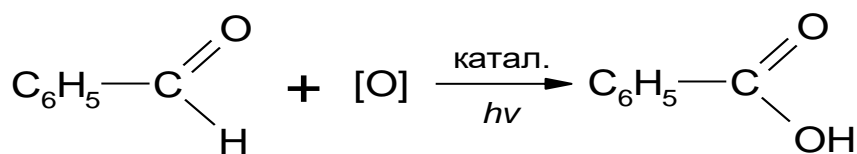


У випадку змішаної реакції Канніцаро (ароматичний альдегід і формальдегід), утворюються відповідно ароматичні спирти (повне відновлення) і мурашина кислота (повне окиснення):

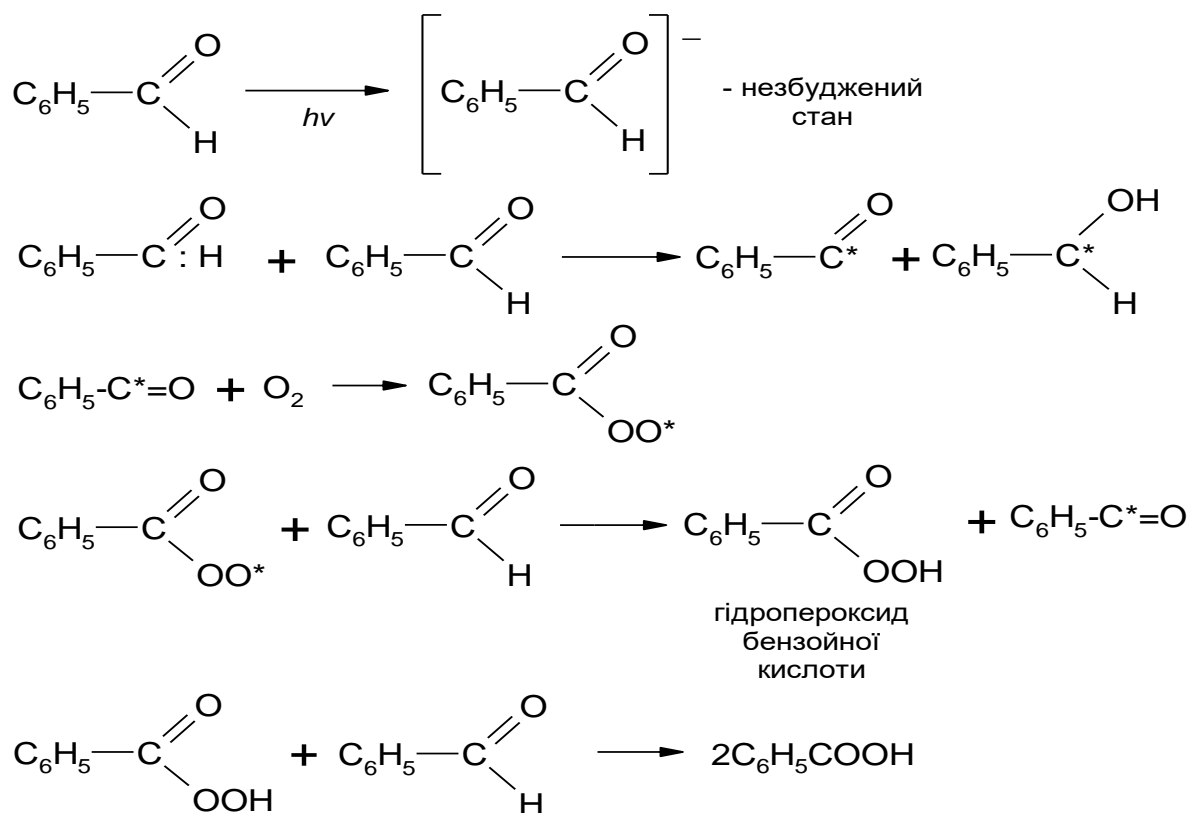


4. При взаємодії аренкарбальдегідів з первинними амінами утворюються *азометини* або *основи Шиффа*. – розділ 8.

5. **Реакція окиснення.** Аренкарбальдегіди легко окиснюються вже на повітрі. Для аліфатичних альдегідів це не характерно:



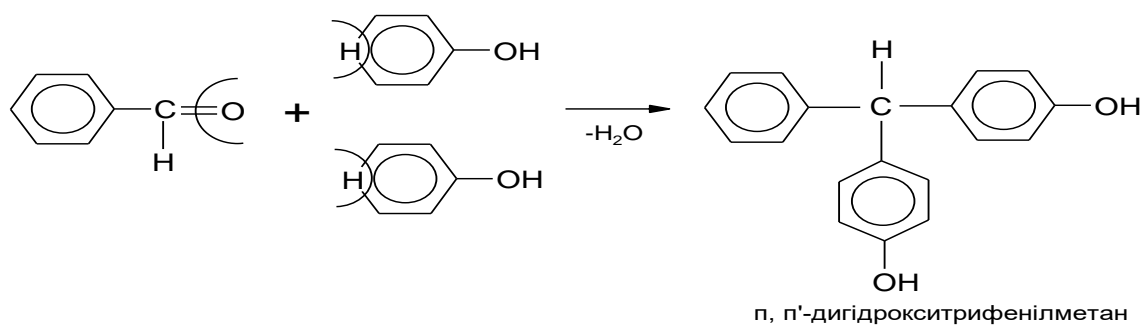
Процес окиснення протікає по радикальному механізму з утворенням проміжних гідропероксидів:



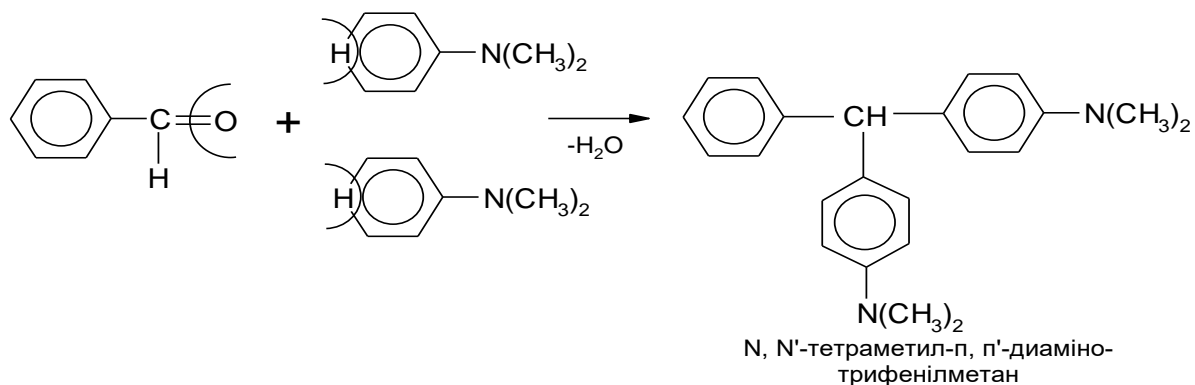
## 6. Взаємодія аренкарбальдегідів з фенолами і ароматичними амінами.

Арени, що мають рухливий атом водню вступають в наступні реакції:

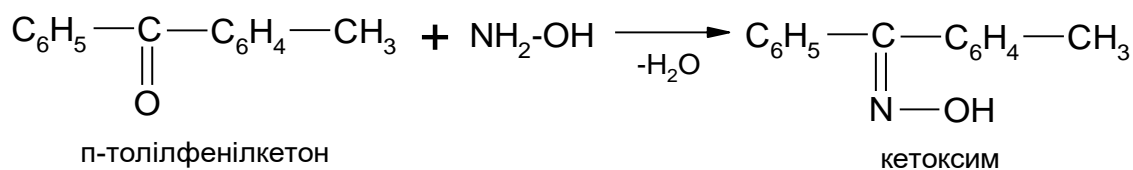
### 6.1.



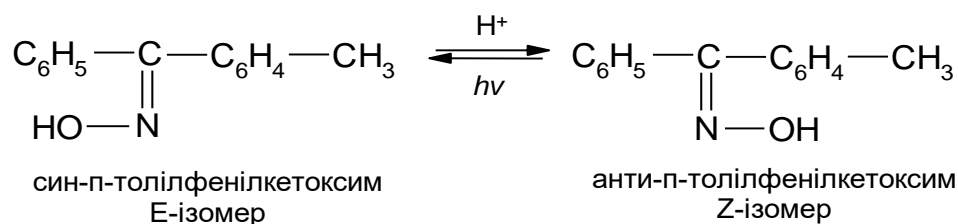
### 6.2.



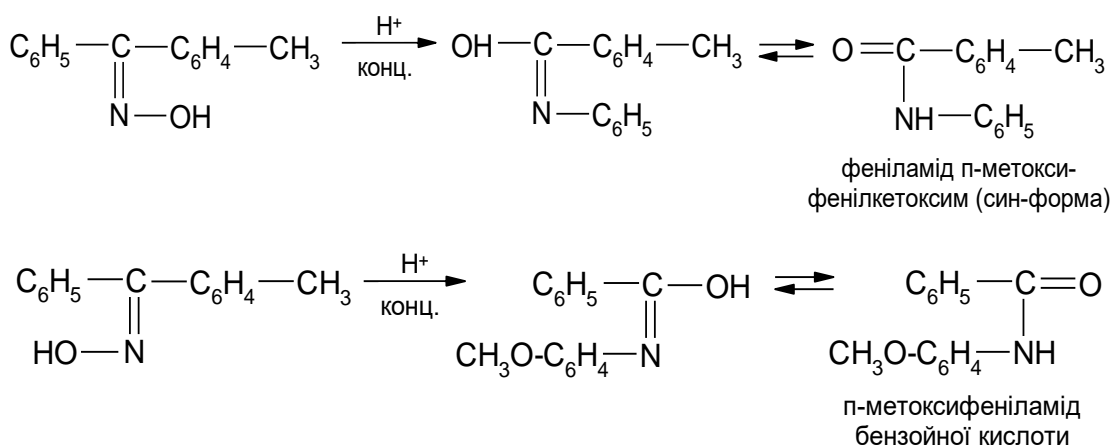
**7. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана (1886 р.).** Аренкарбальдегіди і аренкетони при взаємодії з гідроксиламіном утворюють *оксими*:



Такі несиметричні кетоксими можуть існувати у вигляді двох геометрично ізомерних форм: *син*- і *анти*-. *Син*-формою прийнято вважати ізомер, котрий містить менший радикал в *цис*-положенні до ОН-групи. Для кетонів більш зручно використовувати *Z,E*-номенклатуру (Частина 1. р-л 3). *Z*-конфігурація відповідає *цис*-положенню старших груп, *E*-конфігурація – *транс*-положенню старших груп. Більш стійкою є *анти*-форма:



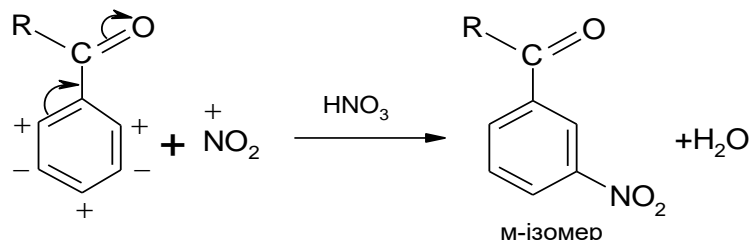
В присутності кислот протікає своєрідне перегрупування кетоксимів в аміді карбонових кислот. При цьому із кетоксиму утворюються два ізомерних аміді:



Промислове використання перегрупування Бекмана спостерігається в процесі отримання капролактаму (розділ 2).

## 8. Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

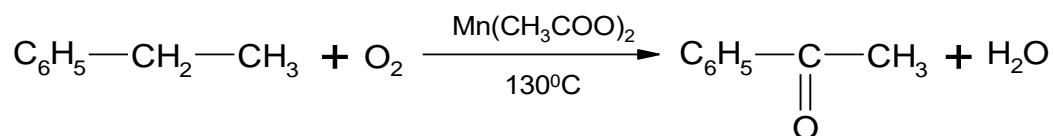
Карбонільна група проявляє електроноакцепторні властивості (замісник II-го роду) внаслідок чого  $\pi$ -електронна густина в *o*- і *n*-положеннях зменшується. При дії електрофільних реагентів новий замісник направляється в *m*-положення:



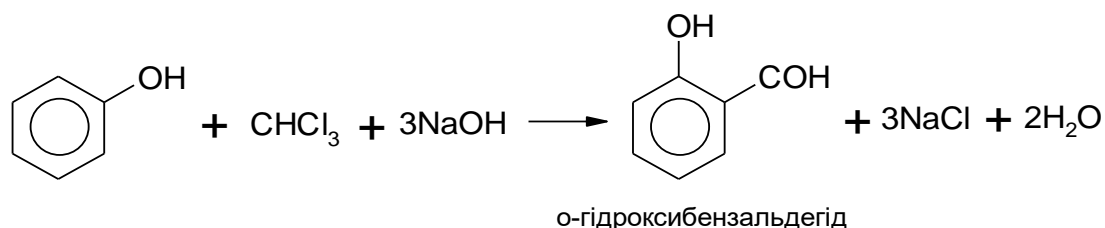
### Окремі представники

**Бензенкарбальдегід** отримують в промисловості окисненням толуєну або гідролізом хлористого бензилідену. Використовується у виробництві барвників, ароматичних речовин.

**Ацетофенон** отримують ацетилюванням бензену або окисненням етилбензену. Використовується в парфумерії:



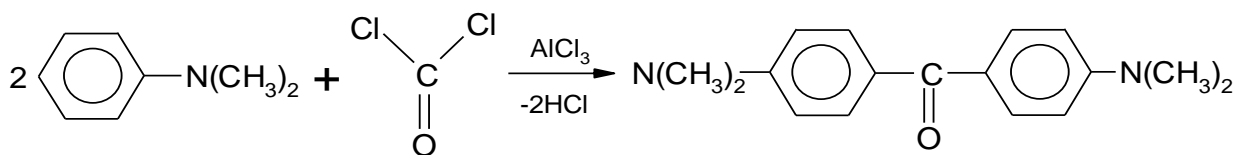
**Саліциловий альдегід** отримують реакцією Тімана-Реймера:



Саліциловий альдегід отримують із фенолу і хлороформу. Використовується в аналітичній хімії, в органічному синтезі для синтезу саліцилової кислоти..

**Кетон Міхлера** (*n,n',N,N'*-тетраметилдіамінодифенілкетон) отримують шляхом ацилювання фосгеном диметиланіліну. Використовується у виробництві барвників:

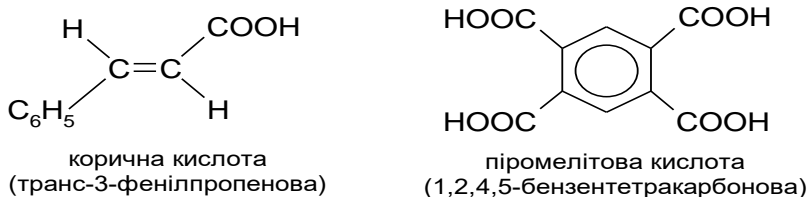
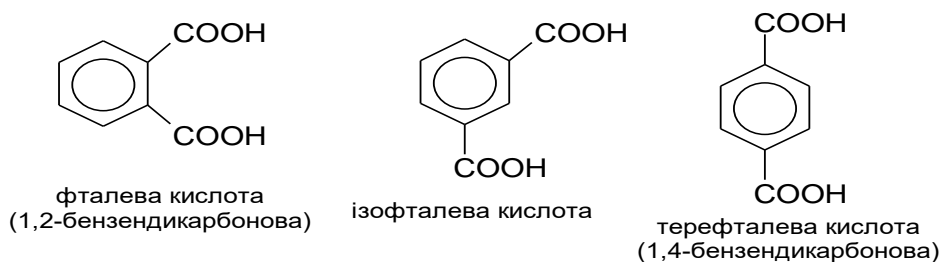
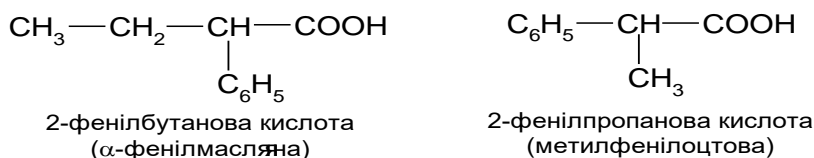




## Ароматичні карбонові кислоти

**Ароматичними карбовоними кислотами** називаються сполуки, молекули яких містять карбоксильну групу, зв'язану безпосередньо з бензеновим ядром або з атомом вуглецю в боковому ланцюзі від бензенового кільця. Бувають *монокарбонові кислоти*, *дикарбонові* і *полікарбонові кислоти*, в залежності від числа карбоксильних груп.

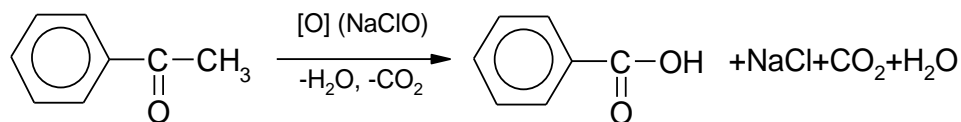
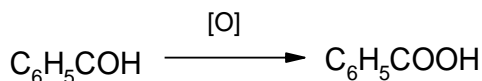
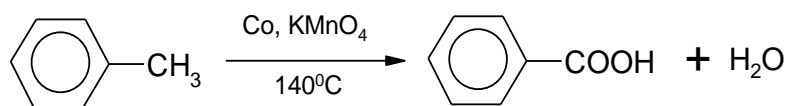
Назви ароматичних карбовоних кислот утворюються в залежності від положення карбоксильної групи – в ядрі або в боковому ланцюзі. Збережені також тривіальні назви:



## Аренмонокрбоніві кислоти

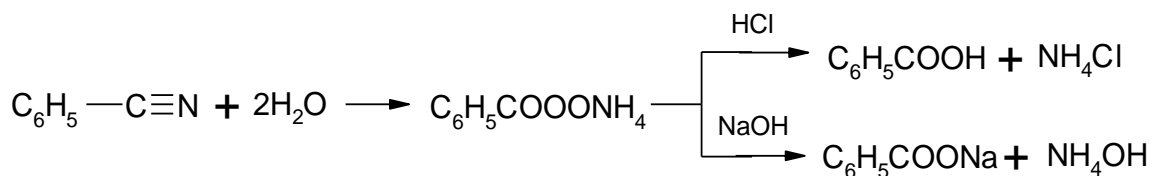
### Методи одержання

#### 1. Реакції окиснення аренів, аренкарбальдегідів, метиларилкетонів:

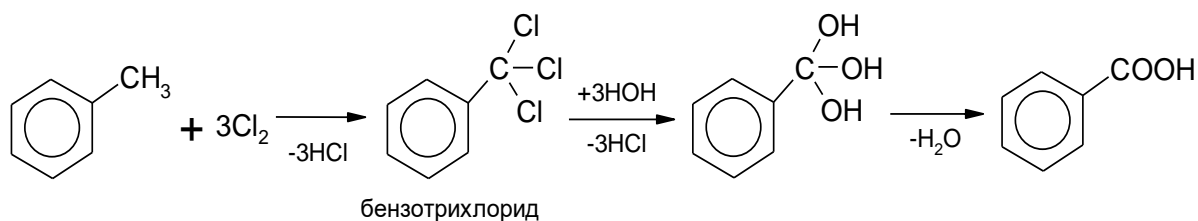


#### 2. Реакції гідролізу

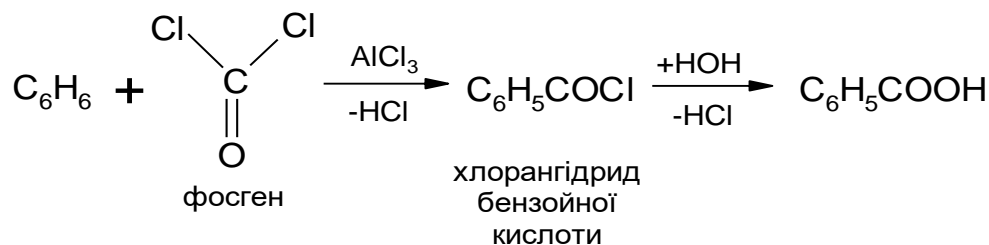
##### 2.1. Гідроліз нітрилів:



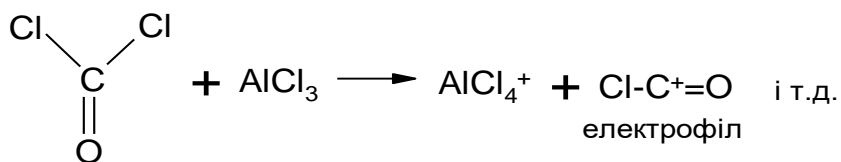
##### 2.2. Гідроліз тригалогенпохідних:



#### 3. Введення карбоксильної групи по методу Фріделя-Крафтса:

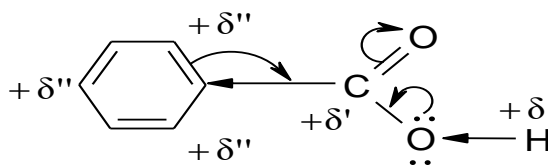


Механізм даної реакції  $S_E$ , аналогічний раніше наведеним реакціям ацилювання (розд. 6):



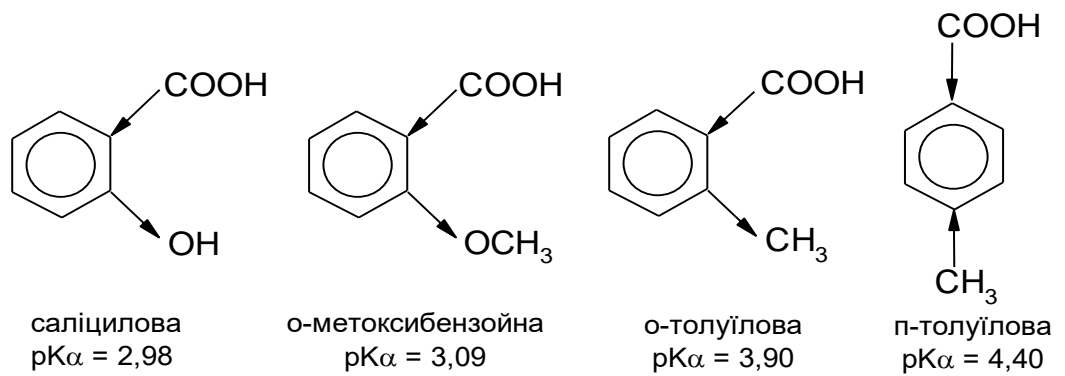
### Фізичні і хімічні властивості

Аренмонокарбонові кислоти є безбарвними кристалічними речовинами. Розподіл електронної густини визначається електроноакцепторними властивостями карбоксильної групи (замісник II-го роду):

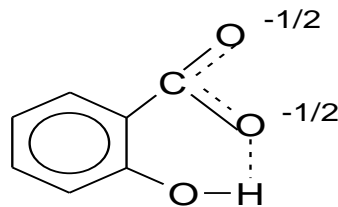


По силі кислот бензойна кислота є більш сильною, ніж аліфатичні кислоти, що пояснюється впливом бензенового кільця (наявність спряженої системи зв'язків). Наприклад:  $K_{\text{бз.}}=6,6 \cdot 10^{-5}$  і  $K_{\text{оц.}}=1,8 \cdot 10^{-5}$  відповідно для бензойної і оцтової кислоти.

Вплив замісників в бенzenovому ядрі на силу ароматичних кислот складний. Так, їх кислотність не залежить від мезомерних (резонансних) ефектів, хоча існує тенденція до збільшення сили кислот при переході від замісників I-го роду до замісників II-го роду. Це пов'язано з тим, що негативний заряд карбоксилат-іону (Частина 1. Лекція 13), не може бути делокалізований (розподілений) на ароматичному ряді. Замісник в ядрі здатний впливати на його індуктивний ефект ( $-I$ ), наприклад, замісники, які проявляють  $-I$ -ефект особливо в *o*-положенні збільшують кислотність, а ті, що проявляють  $+I$ -ефект – зменшують. Так, *o*-метоксибензойна кислота сильніша, ніж *o*-толуїлова, яка в свою чергу, сильніша за *n*-толуїлову:

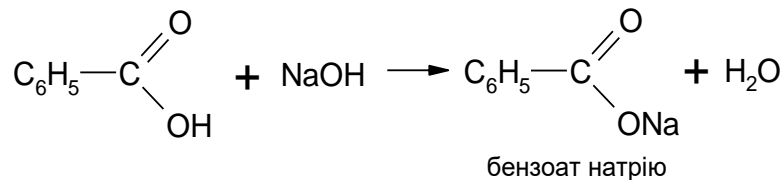


Крім того, наявність в *o*-положенні груп, здатних утворювати водневі зв'язки, сприяє стабілізації карбоксилат-іону або сили кислоти, що видно на прикладі саліцилової кислоти:

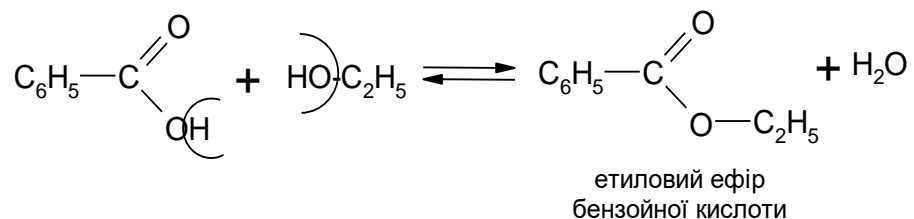


Для аренкабових кислот характерні всі реакції насичених карбонових кислот.

### 1. Утворення солей:

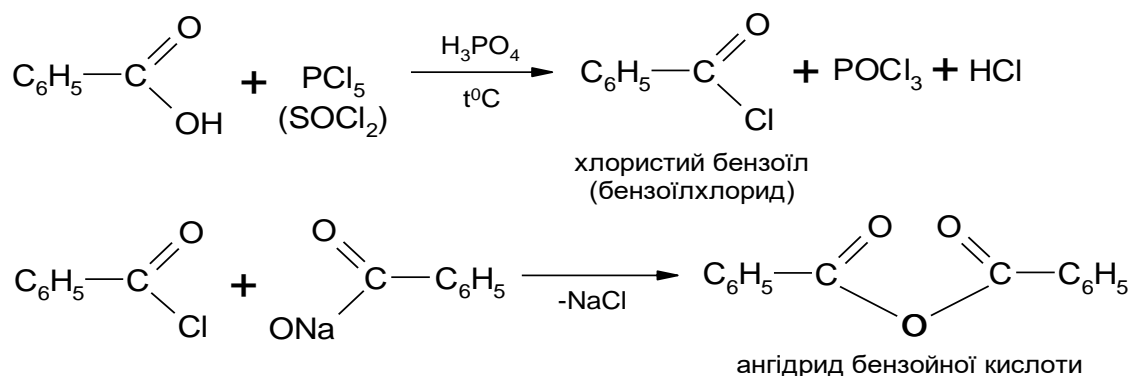


### 2. Утворення складних ефірів:



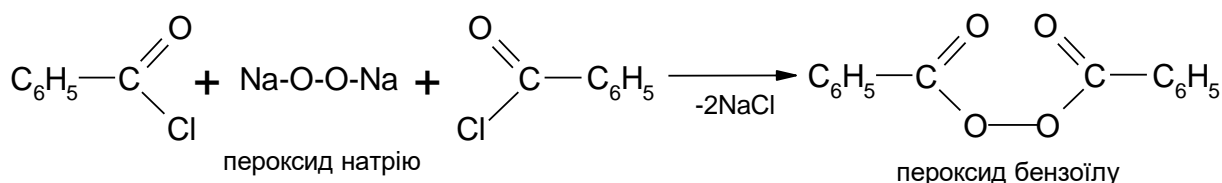
Замісники, введені в *o*-положення бензенового ядра понижують швидкість етерифікації. При наявності двох замісників в *o*-положенні етерифікація може не відбуватися через стеричні перешкоди.

### 3. Утворення галогенангідридів і ангідридів:



#### 4. Отримання пероксиду бензоїлу (ПБ).

Пероксиду бензоїлу добре відомий, як ініціатор вільно-радикальної полімеризації мономерів, що широко застосовується в промисловості. Його одержують з хлорангідриду бензойної кислоти, по реакції:



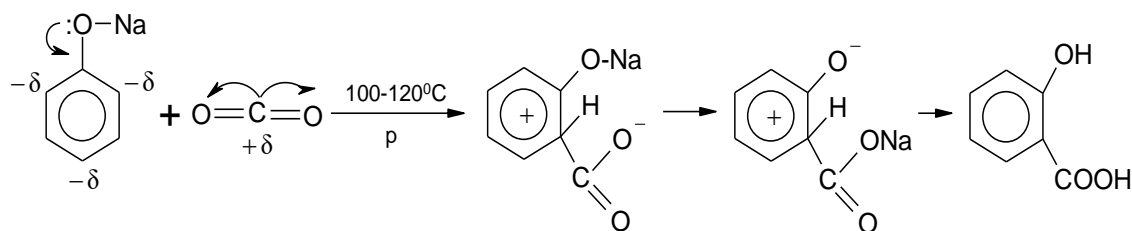
#### Окремі представники

**Бензойна кислота** безбарвна кристалічна речовина. Отримують в промисловості окисненням толуену. Використовують для синтезу барвників, ароматичних і лікарських речовин.

**Фенілоцтова кислота** отримують гідролізом бензилціаніда (бензилнітрила). Використовується в парфумерії, при виробництві ліків.

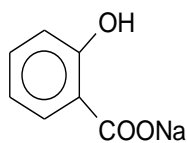
**Корична кислота (транс-ізомер)** отримують реакцією Перкіна або конденсацією Кляйзена. Використовують у виробництві ароматичних і лікарських речовин.

**Саліцилова кислота (о-гідроксибензойна)** отримують карбоксилюванням із фенолу реакцією Г. Кольбе, 1860 р. – Р. Шмідта, 1885 р.:

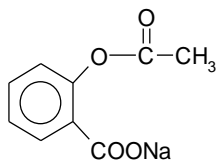


Використовують в медицині у вигляді

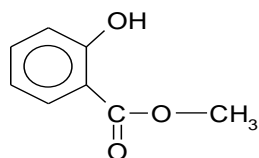
а) *саліциловокислого натрію*:



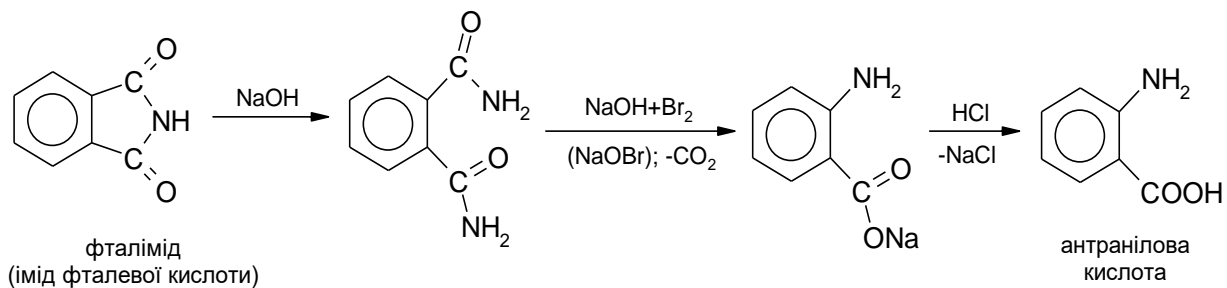
б) *ацетилсаліцилової кислоти (аспірину)*



в) *метилового ефіру саліцилової кислоти*

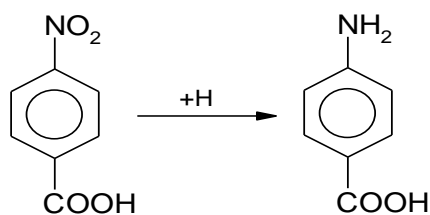


**Антранілова (*o*-амінбензойна) кислота** отримується із фталіміда реакцією А. Гофмана (1881 р.):

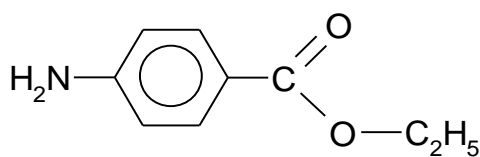


Використовують в аналітичній хімії, парфумерії.

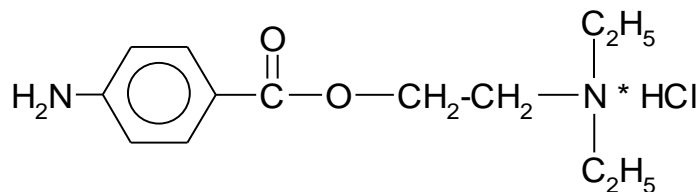
***n*-Амінбензойна кислота** отримується відновленням *n*-нітробензойної КИСЛОТИ:



Складні ефіри *p*-амінбензойної кислоти використовуються в медицині в якості болезаспокійливих засобів:



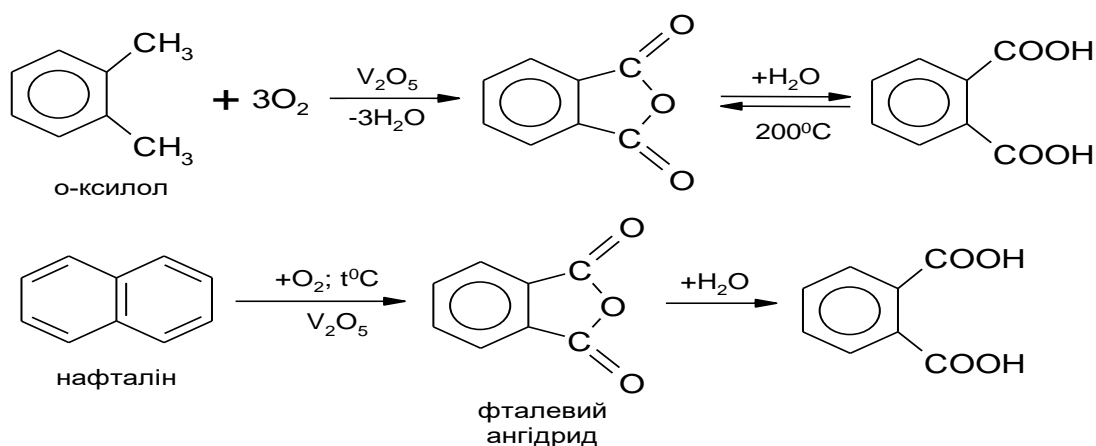
анестизин  
(етиловий ефір  
*p*-амінобензойної кислоти)



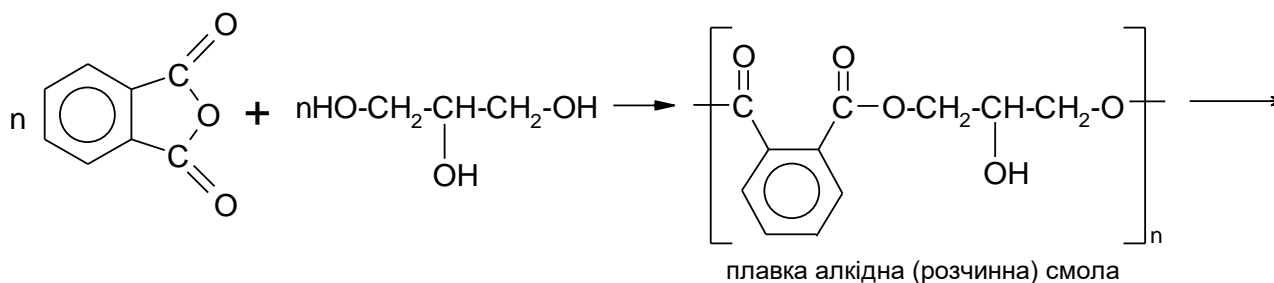
новокаїн  
(хлористоводнева сіль діетил-аміноетилового ефіру *p*-амінобензойної кислоти)

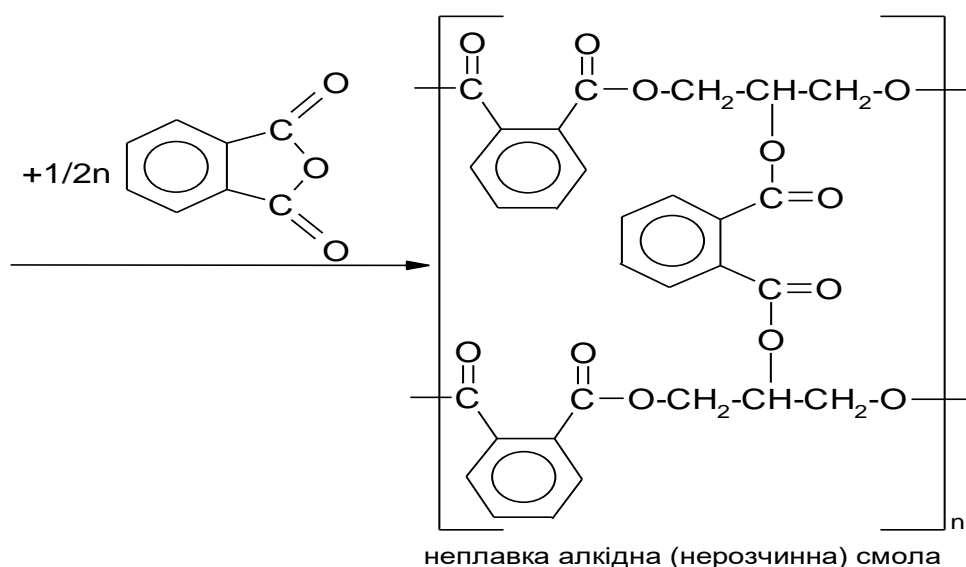
### Арендикарбонові та аренполікарбонові кислоти

Арендикарбонові-фталеві кислоти отримують по аналогії з аренкарбовими за рахунок окислення ксиленів або нафталіну у випадку *o*-фталевої кислоти:

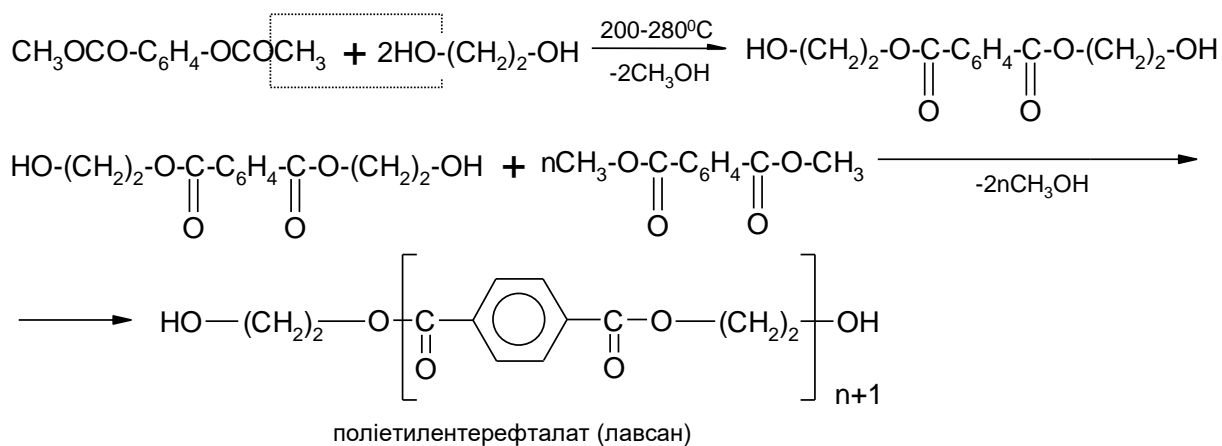
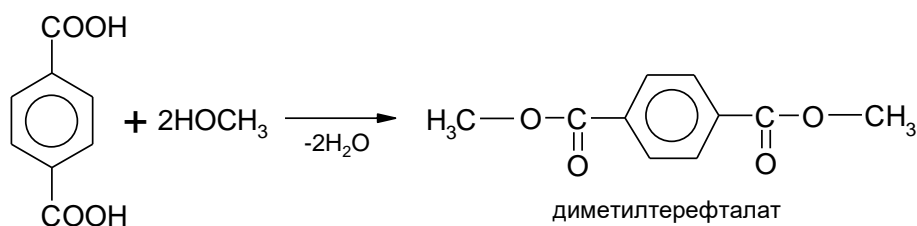


Широко використовується *фталевий ангідрид* (ФА) у виробництві ефірних смол, наприклад, *гліфталевих смол* (ГФ), які отримують реакцією поліконденсації ФА з гліцерином:





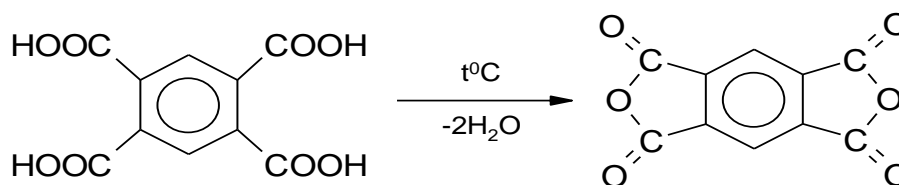
**Терефталева кислота** отримується окисненням *p*-ксилену. У вигляді діметилового ефіру разом з діетиленгліколем використовується у виробництві синтетичних поліефірних волокон – лавсана (терилена):



Використання діметилового ефіру кислоти замість самої терефталевої кислоти проходить внаслідок того, що останню важко очистити у промислових умовах, а *диметилтерефталат* очищується відносно легко.



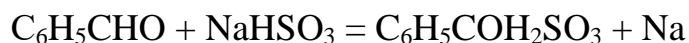
**Піромелітова кислота** отримується при окисненні *1,2,4,5-тетраметилбензену*. При нагріванні цієї кислоти утворюється диангідрид, який використовується у виробництві термостійких полімерів:



## 5. ЗМІСТ РОБОТИ

### 5.1. Реакція бензойного альдегіду з гідросульфідом натрію.

5.1.1 В пробірку поміщають 3 краплі бензойного альдегіду, додають 5 крапель насиченого розчину гідросульфїту натрію і взбовтують. Утворюються кристали гідросульфїтної сполуки. Потім до суміші додають 6 крапель води і опускають пробірку в гарячу водяну баню.



### 5.2 Окислення бензенового альдегіду.

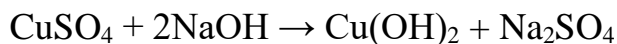
5.2.1 *Окислення амїачним розчином оксиду срібла ( реакція "срібного дзеркала")*.

В пробірку вводять 2 краплі нітрату срібла і добавляють 1 краплю розчину амонїака. Утворений бурий осад гідроксиду срібла розчиняють, додаючи надлишок розчину амонїаку. Потім добавляють 1 краплю бензенового альдегіду і обережно нагрївають суміш над полум'ям пальника.



5.2.2. *Окислення гідроксидом міді.*

В пробірку поміщають 3 краплі розчину їдкого натру, розбавляють його 3 краплями води і додають 2 краплі розчину сульфату міді. До осаду , що випав , додають 1 каплю бензальдегіду, взбовтують і обережно нагрївають.



### 5.3. Взаємодія бензенового альдегіду з лугом ( реакція Канніццаро)

5.3.1. В пробірку поміщають 5 крапель бензойного альдегіду і додають при взбавтуванні 3 краплі розчину лугу.

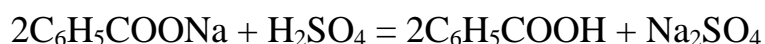


#### 5.4. Отримання бензенової кислоти.

5.4.1. Окислення проводять в круглодонній колбі на 100-200 мл, в довгому горлі, якої закріплюють у пробірці з вирізом висячий холодильник.

В колбу поміщають 1,5 г  $\text{KMnO}_4$ , 25 мл води, 0,5 мл розчину лугу (конц.), 1 мл толуену і кип'ятільний камінчик. Вставивши холодильник, суміш нагрівають на сітці до кипіння і кип'ятять 1-1,5 год. Ознакою закінчення реакції є зникнення забарвлення перманганату або краплю толуену у водному конденсаті на стінках колби і в холодильнику.

По закінченні реакції суміш охолоджують, підкислюють розведеною  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до різкого посиніння папірця конго і додають невеликими порціями твердий сульфат натрію до повного обезбарвлення і зникнення осаду. Потім рідину переливають в стакан і нагрівають до зменшення об'єму приблизно наполовину, після чого дають остити. Через 0,5-1 год. відфільтровують (всмоктуванням) і віджимають бензойну кислоту, яка випала. Для очистки кислоту кристалізують із води.



#### 5.5. Отримання о-фталевої кислоти окисненням нафталіну.

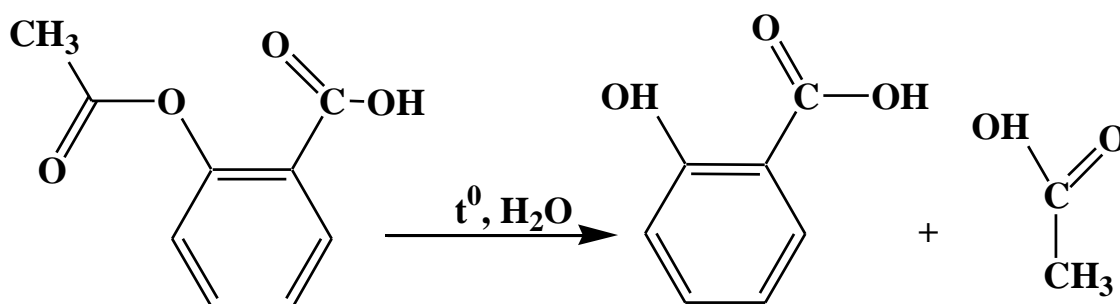
5.5.1. Окиснення нафталіну проводять так, як і окиснення толуену, але замість висячого холодильника тут вживають оборотній холодильник у вигляді трубки з водяним охолодженням ззовні, так як у ньому на початку роботи накопичується багато кристалів відганяючого нафталіну, і їх потрібно струшувати в колбу довгою склянною палочкою.

В реакційну колбу поміщають 1 г нафталіну, 5 г  $\text{KMnO}_4$ , 70 мл води і 0,5 мл розчину лугу (конц.). Окислення ведуть приблизно 2 год.; про подальшу роботу дивитись в досліді 4.5. Фталеву кислоту очищують перекристалізацією із гарячої води.



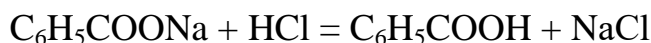
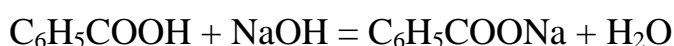
## 5.6. Гідроліз аспірину.

5.6.1. Декілька кристалів аспірину розчиняють в 3-5 мл води. Розчин ділять на дві частини, одну з них кип'ячать 2-3 хв., а потім охолоджують і додають в кожен пробірку декілька крапель розчину  $\text{FeCl}_3$ .



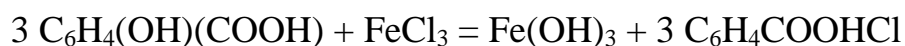
## 5.7. Одержання бензоату натрію.

5.7.1. В пробірку поміщають 0,5 г бензойної кислоти і додають 2н розчину гідроксиду натрію до розчинення кристалів бензойної кислоти. Якщо до прозорого розчину прилити розчин соляної кислоти, то знову утворюється осад бензойної кислоти.



## 5.8. Реакція саліцилової кислоти з Ферум (III) хлоридом.

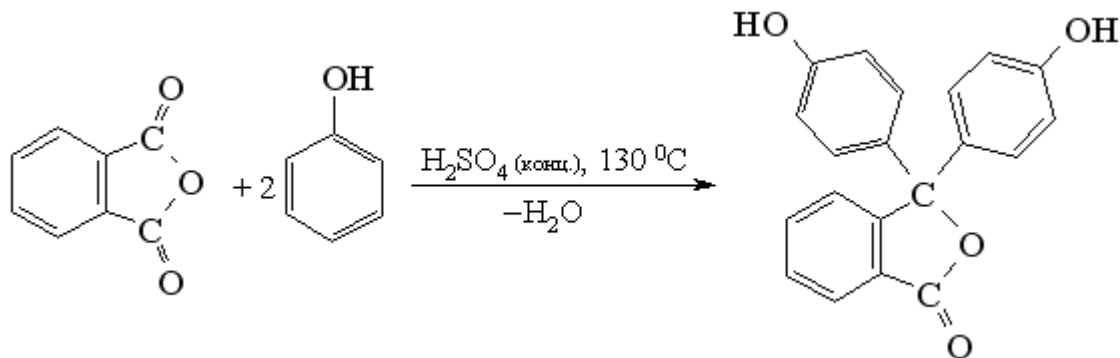
5.8.1. В пробірку наливають 2 мл води і додають декілька крапель саліцилової кислоти. До одержаного розчину додають 2 – 3 краплі 1 % -го розчину Ферум (III) хлориду.



## 5.9. Одержання фенолфталеїну.

5.9.1. В суху пробірку поміщають декілька кристалів фталевого ангідриду і 1 краплю рідкого фенолу. Додають 0,3 мл концентрованої сірчаної кислоти і обережно нагрівають над полум'ям до появи темно-червоного забарвлення.

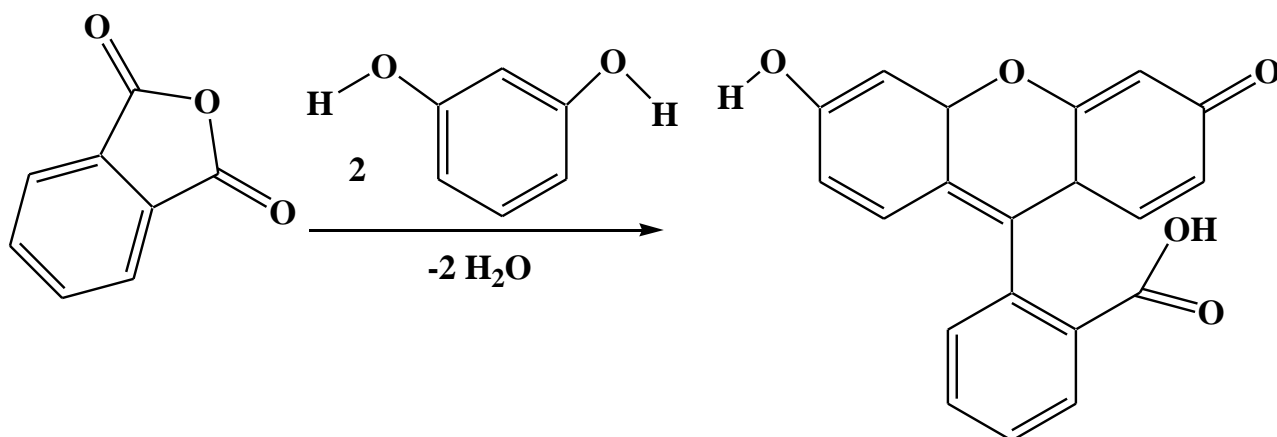
Суміш охолоджують додають до неї 8 – 10 крапель води. За допомогою піпетки одну краплю одержаного розчину наносять на фільтрувальний папір. В центр плями поміщають одну краплю розчину NaOH. Частину забарвленого кільця змочують 1 краплею розчину соляної кислоти.



### 5.10. Одержання флуоресцеїну та еозину.

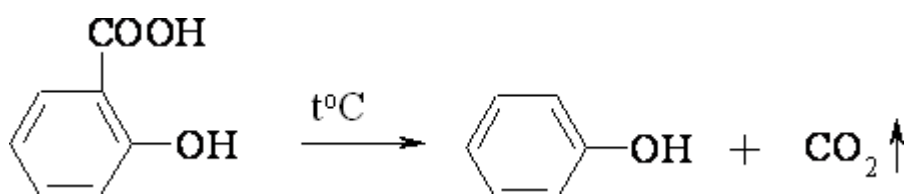
5.10.1. В суху пробірку поміщають декілька кристалів резорцину і стільки ж кристалів фталевого ангідриду. Додають 0,3 мл конц. сульфатної кислоти і обережно нагрівають над полум'ям до появи темно червоного забарвлення. Суміш охолоджують і додають до неї 5 – 6 крапель води. Для прискорення розчинення підігрівають пробірку.

Одну краплю одержаного кислого розчину флуоресцеїну поміщають в пробірку і доводять водою майже до верху. До одержаного розчину додають 1 – 2 краплі розчину NaOH. Після додавання розчину соляної кислоти забарвлення щезає.



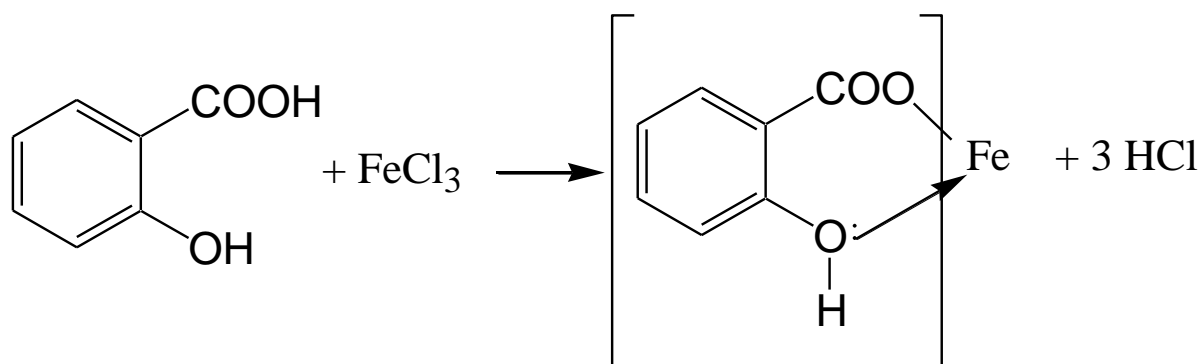
### 5.11. Перегонка і розкладання саліцилової кислоти при нагріванні – декарбоксилювання.

5.11.1. В суху пробірку поміщають 1-2 кристали саліцилової кислоти та нагрівають. Саліцилова кислота плавиться при 156-157 °С і переганяється в вигляді білого нальоту, який швидко піднімається вгору, по мірі нагрівання пробірки. Якщо нагрівати швидко і так, щоби пари кислоти проходили через нагріту зону, то спостерігається часткове відщеплення вуглекислого газу – декарбоксілювання і утворення фенолу, який визначається по різкому запаху.



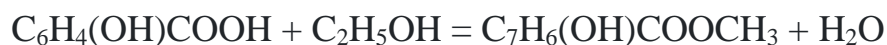
## 5.12. Підтвердження наявності фенольного гідроксилу в саліциловій кислоті (кольорова реакція з ферум (III) хлоридом).

5.12.1. В пробірку поміщають 1-2 кристали саліцилової кислоти. Додають до розчинення 3-4 краплі води і потім краплю 0,1н FeCl<sub>3</sub>. З'являється характерне темно-фіолетове забарвлення, яке вказує на наявність вільного фенольного гідроксилу.



## 5.13. Отримання саліцилово етилового ефіру (етилсаліцилату).

5.13.1. В суху пробірку поміщають кілька кристалів саліцилової кислоти (висота шару 1мм), 3 краплі етилового спирту і 0,3 мл концентрованої сульфатної кислоти. Обережно нагрівають над полум'ям, постійно струшуючи пробірку. Через 2-3хв. зверху з'являється бура крапля рідини з характерним запахом.

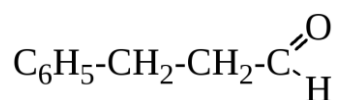


## Тести

**1. Основним методом добування ароматичних кетонів є ацилювання ароматичних вуглеводнів за Фріделем - Крафтсом. Які ацилюючі реагенти не застосовуються в цих реакціях?**

- A. Ангідриди карбонових кислот;
- B. Галогенангідриди карбонових кислот;
- C. Амідни карбонових кислот;
- D. Карбонові кислоти.

**2. Виберіть правильну назву для наведеної сполуки:**



- A. Бензиловий альдегід;
- B. β-фенілпропіоновий альдегід;
- C. α-фенілпропаналь;
- D. β-фенілмасляний альдегід;
- E. 2-фенілпропіоновий альдегід;

**3. Альдегіди в присутності сильної основи здатні вступати в реакцію Канніцаро. Який альдегід не може приймати участь в реакції Канніцаро?**

<b>A.</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	<b>C.</b>	$\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	<b>E.</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
<b>B.</b>	$\text{H-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	<b>D.</b>	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$		

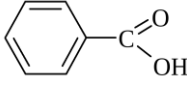
4. Альдегіди здатні вступати в реакцію альдольної конденсації з утворенням альдолів. Який альдегід може приймати участь в реакції альдольної конденсації?

<b>A.</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	<b>C.</b>	$\text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	<b>E.</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$
<b>B.</b>	$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	<b>D.</b>	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$		

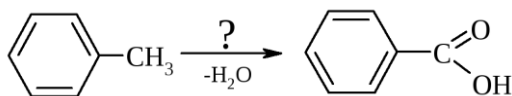
5. Альдольна конденсація двох різних карбонільних сполук дістала назву перехресної альдольної конденсації. Яка сполука утворюється в результаті взаємодії бензальдегіду та оцтового ангідриду?

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} + \text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix} \longrightarrow$			?		
<b>A.</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	<b>C.</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	<b>E.</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$
<b>B.</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	<b>D.</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$		

6. За будовою кислота є ароматичною монокарбоною. Виберіть цю кислоту.

- A.**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
- B.**  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$
- C.**  $\text{HO}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{HO} \end{matrix}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
- D.**  $\text{HO}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{HO} \end{matrix}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
- E.** 

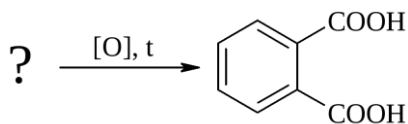
7. Реакція добування бензойної кислоти з толуену перебігає за схемою:



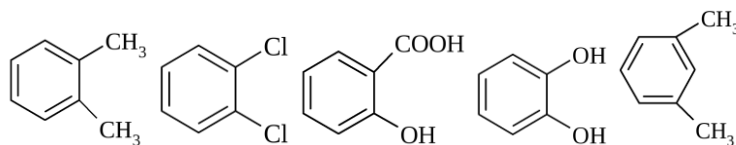
Умови протікання даної реакції:

- A. Нагрівання з сульфатною кислотою
- B. Дія пероксиді гідрогену при кімнатній температурі
- C. Дія натрію гідроксиду при кімнатній температурі
- D. Кип'ятіння на повітрі
- E. Окислення калій перманганатом

8. В результаті окислення невідомої сполуки утворюється фталева кислота за схемою.

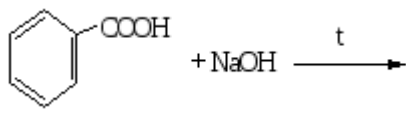
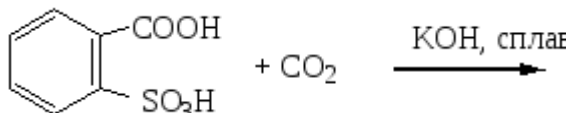
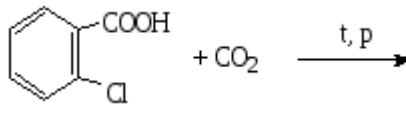
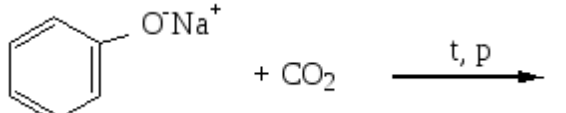


Знайдіть цю сполуку:



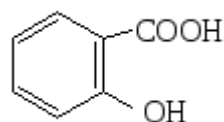
- A.            B.            C.            D.            E.

9. Яка із запропонованих реакцій призводить до утворення саліцилової кислоти?

<p>A) </p>	<p>B) </p>
<p>C) </p>	<p>D) </p>

10. З яким з наведених реагентів саліцилова кислота реагує тільки по карбоксильній групі?





- A)  $H_2$ ;  
 B)  $NaHCO_3$ ;  
 C)  $(CH_3CO)_2O$ ;  
 D)  $FeCl_3$ ;

### ЗАДАЧІ

1. Розрахуйте масу бензенowego альдегіду, який потрібно розчинити у 200 г купрум (II) гідроксиду, щоб одержати розчин з масовою часткою кислоти 70 %.

Дано:	Розв'язання		
$m(Cu(OH)_2) = 200 \text{ г}$	х г	200 г	у г
$w(C_6H_5COOH) = 70 \%$	<b><math>C_6H_5CHO + 2 Cu(OH)_2 = C_6H_5COOH + Cu_2O + 2 H_2O</math></b>		
$m(C_6H_5CHO) = ?$	106 г/моль	$2 \cdot 98 \text{ г/моль}$	122 г/моль

1. Знайдемо загальну масу кислоти:

$$y = 200 \cdot 122 / (2 \cdot 98) = 124,49 \text{ (г)}$$

2. Знайдемо необхідну масу кислоти:

$$124,49 \text{ --- } 100 \%$$

$$p \text{ --- } 70 \% \quad p = 124,49 \cdot 70 / 100 = 87,14 \text{ (г)}$$

3. Знайдемо масу бензенowego альдегіда:

$$y = 87,14 \cdot 106 / 122 = 75,72 \text{ (г)}$$

**Відповідь:**  $m(C_6H_5CHO) = 75,72 \text{ г}$ .

2. Окиснення бензенowego альдегіду масою 19,2 г добули бензойну кислоту, на нейтралізацію якої затрачено аміачний розчин оксиду срібла об'ємом 9,4 л (об'ємна частка = 40 %). Визначте об'єм кислоти.

Дано:	Розв'язання		
$m(C_6H_5CHO) = 19,2 \text{ г}$	19,2 г	3,76 л	х мл
$V(p\text{-ну}) = 9,4 \text{ л}$	<b><math>C_6H_5CHO + 2 [Ag(NH_3)_2]OH = C_6H_5COOH + 2 Ag + 4 NH_3 + H_2O</math></b>		
$\varphi = 40\%$	106 г/моль	$2 \cdot 22,4 \text{ л/моль}$	22,4 л/моль

$$V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = ? \quad 1. V([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}) = 9,4 \cdot 40 / 100 = 3,76 \text{ л}$$

2. Знаходимо що в надлишку:

$$v(\text{альдегіду}) = 19,2 / 106 = 0,18 \text{ (моль)} - \text{ в надлишку}$$

$$v(\text{окси́ду}) = 3,76 / 22,4 = 0,17 \text{ (моль)} - \text{ в недостатку}$$

$$3. x = 3,76 \cdot 22,4 / (2 \cdot 22,4) = 1,96 \text{ (л)}$$

**Відповідь:**  $V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \underline{1,96 \text{ л}}$ .

3. При окисненні суміші бензену і толуену підкисленим розчином перманганату калію при нагріванні отримано 8,54 г одноосновної органічної кислоти. При взаємодії цієї кислоти з надлишком водного розчину бікарбонату натрію виділився газ, обсяг якого в 19 разів менше обсягу такого ж газу, отриманого при повному згорянні вихідної суміші вуглеводнів. Визначте маси речовин у вихідній суміші.

Перманганатом калію окислюється тільки толуен, при цьому утворюється бензойна кислота:

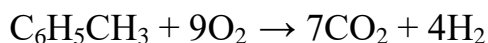


$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 8,54 / 122 = 0,07 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3).$$

При взаємодії бензойної кислоти з гідрокарбонатом натрію виділяється  $\text{CO}_2$ :

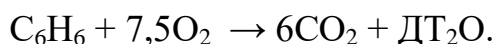


$v(\text{CO}_2) = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 0,07 \text{ моль}$ . При згорянні суміші вуглеводнів утворюється  $0,07 \cdot 19 = 1,33 \text{ моль CO}_2$ . З цієї кількості при згорянні толуену за рівнянням



утворюється  $0,07 \cdot 7 = 0,49 \text{ моль CO}_2$ . Решта  $1,33 - 0,49 = 0,84 \text{ моль}$

$\text{CO}_2$  утворюються при згорянні бензену:



$v(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84 / 6 = 0,14 \text{ моль}$ . Маси речовин в суміші рівні:  $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92 \text{ г}$ ,  $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,48 \text{ г}$

**Відповідь.** 10,92 г бензену, 6,48 г толуену.

4. Обчисліть масу бензойної кислоти, яка може бути добута внаслідок окиснення толуену масою 7,36 г. Масова частка виходу кислоти становить 55 %.

5. Внаслідок взаємодії 13,8 г фенолу з 28 г метанолу, в присутності луку, добуто карбамідоформальдегідну смолу масою 9,24 г. Визначте масову частку виходу продукту реакції.

6. Для проведення гідролізу суміші етилацетату з фенілацетатом масою 21,6г витратили натрій гідроксид, одержаний при взаємодії 6,9 г натрію з водою. Розрахуйте маси естерів у вихідній суміші.

7. До 200 г водного розчину фенолу з масовою часткою речовини 8 % добавили калій оксид певної маси. В одержаному розчині виявили лише калій фенолят. Розрахуйте його масову частку в розчині (%). (10,8 %)

8. До 10,6 г суміші фенолу та оцтової кислоти для їхньої повної нейтралізації добавили розчин натрій гідроксиду об'ємом 19,5 мл з масовою часткою луку 20 % ( $\rho = 1,23\text{г/мл}$ ). Визначте масовий склад вихідної суміші (%).

9. Газоподібні продукти спалювання суміші бензену та феніламіну пропустили крізь надлишок баритової води. Випало 709,2 г осаду. При дії на таку ж за складом і масою суміш сухим хлороводнем утворилось 51,8 г осаду. Розрахуйте масова частки (%) компонентів вхідної суміші.

10. Яка маса ароматичного вуглеводню складу  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  необхідна для добування з нього під дією водного розчину калій перманганату з наступним підкисленням речовини складу  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  масою 9,76 г, якщо окиснення протікає з виходом 80 %? Визначте будову вихідного ароматичного вуглеводню і продукту його окиснення. Напишіть рівняння реакції.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1.Способи одержання і властивості бензальдегіду, бензенової, ацетилсаліцилової і корічної кислот.

## ЗАВДАННЯ ДЛЯ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ

**Ароматичні Альдегіди і кетони.** Ізомерія і номенклатура. Способи отримання: гідролізом дигалогенпохідних, окисненням вуглеводнів, спиртів, реакціями Фріделя-Крафтса і Гаттермана-Коха. Хімічні властивості.

**Карбонові кислоти та їх похідні.** Ізомерія і номенклатура. Способи отримання. Ароматичні кислоти з карбоксильною групою у бічному ланцюзі. Фенілоцтова і корична кислоти. Фталева і терефталева кислоти. Фталевий ангідрид. Фталімід. Гліфталеві смоли. Синтетичне волокно лавсан.

### КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Описати хімічні властивості бензальдегіду.
2. Здійснити синтези:
  - з метану бензальдегід,
  - як розрізнити бензальдегід і метилфенілкетон.
3. Складіть схеми перетворень з етилену: бензенової, ацетилсаліцилової і коричної кислот.

### ЛІТЕРАТУРА:

1. Ю.О.Ластухін, С.А.Воронов «Органічна хімія», глава 35-36.
2. А.В.Аверина, А.Я.Снегирева "Лабораторный практикум по органической химии" гл. 6 досліді 85,86,87,88.
3. Ольга Березан «Збірник задач з хімії», розділ III

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии: В 2 кн.- М.;Л: Химия, 1969-1970.- Т.1- 663 с.; Т.2.- 824 с.
2. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии: В 2 ч.-М.: Мир, 1978.- Ч.1.- 842 с.; Ч.2.- 888с.
3. Терней А. Современная органическая химия: В 2 ч.-М.: Мир, 1981.- Т.1.-678 с.; Т.2.- 651 с.
4. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия.- М.: Мир, 1974.- 1132 с.
5. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т.- М.: Мир, 1987-1988.- Т.1.- 381 с.; Т.2. -504 с.; Т.3.- 459 с.; Т.4.- 468 с.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии.- Л.: Химия, 1991.- 560 с.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии.- М.: Химия, 1991.- 447 с.
8. Ганущак М.І., Кириченко В.І., Клиш М.І., Обущак М.Д., Венгржановский В.А. Будова і реакційна здатність органічних сполук.- К.: НМК ВО, 1992.-216 с.
9. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія.- К.: Вища шк., 1992.-503 с.
10. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию.- М.: Наука, 1979.- 243 с.
11. Потапов В.М. Стереохимия.- М.: Химия, 1988.-463 с.
12. Ковтуненко В.О. Загальна стереохімія.- К.: ЗАТ «Нефтес», 2001.-340 с.
13. Дрюк В.Г., Малиновський М.С. Курс органической химии.- К.:Высш. шк., 1987.-400 с.
14. Нейланд О.Я. Органическая химия.- М.: Высш. шк., 1990.-751 с.
15. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь.- М.: Высш. шк., 1977.- 280 с.

16. Киприанов А. И. Введение в электронную теорию органических соединений.- К.: Наук. Думка, 1965.-179 с.
17. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. ГНТ. Хим. Лит. М. 1963. I-II том. 909 с.
18. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М: Высшая школа, 1973.-608 с.
19. Гадиман З., Ю.Грефе, Х.Ренен. Органическая химия. - М: Х., 1979.-831 с.
20. Кнулянц А.И. Реакции и методы исследования органических соединений. М: Химия, 1986.-176 с.
21. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.-Л: Центр Європи, 2001.-864 с.

## Відповіді до тестів

Розділ 2		Розділ 3		Розділ 4	
1.	A	1.	A	1.	B
2.	A	2.	A	2.	D
3.	B	3.	D	3.	D
4.	A	4.	A -1,B-2,C-4,D-3	4.	D
5.	A	5.	A	5.	C
6.	D	6.	A	6.	E
7.	B	7.	B	7.	E
8.	C	8.	A	8.	A
9.	D			9.	D
10.	C			10.	B

## Відповіді до задач

**2.1.** 17,1 г; **2.2.** толуен  $C_7H_8$ ; **2.3.** 334 г; **2.4.** 60%; **2.5.** 5,4 м<sup>3</sup>; **2.6.**  $C_9H_{12}$ ;  
**2.7.** 19 г; **2.8.** 8,1 г  $Ca(HCO_3)_2$ , 15 г  $CaCO_3$ ; **2.9.** 120 г; **2.10.** 86,7 %  
 $C_6H_5NO_2$ , 13,3 %  $C_6H_4(NO_2)_2$ ; **2.11.** 0,58; **2.12.** 60 %; **3.1.** 539,97; **3.2.** 2,13 г; **3.3.**  
87,14 %; **3.4.** 5,8 г; **3.5.** 80,3 г; **3.6.** 418 мл; **3.7.** 49,5 %; **3.8.** 23 г  $C_6H_5CH_3$ , 9,4 г  
 $C_6H_5OH$  **3.9.** 89,8%; **3.10.** 20%  $C_6H_5OH$ , 15 %  $C_6H_5NH_2$ ; **3.11.**(Вихід кінцевого  
продукту стосовно 1,2-дібромпропану склав 30. Вихідний і кінцевий продукт  
перетворень є насиченими похідними вуглеводнів); **4.1.** 75,72 %; **4.2.** 1,96 л;  
**4.3.** 10,92 г етанолу, 6,48 г толуену; **4.4.** 5,37 г; **4.5.** 50,77 %; **4.6.** 25,92 г  
 $CH_3COOC_6H_5$ , 5,28 г  $CH_3COOC_2H_5$ ; **4.7.** 10,8 %; **4.8.** 89%  $C_6H_5OH$ , 11%  
 $CH_3COOH$ ; **4.9.** 29,5  $C_6H_6$ , 70,5  $C_6H_5NH_2$ ; **4.10.** 10,6 г, етилбензен.