

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №8

Тема. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

Актуальність.

В організмі людини протікає безліч реакцій в яких можуть брати участь похідні алканів, алкенів, аренів, спиртів, фенолів та амінів. Ці реакції можна класифікувати:

- за механізмом – йонні та радикальні;
- за спрямованістю: приєднання, відщеплення, заміщення, перегрупування, окислення та відновлення;
- за кількістю молекул, що беруть участь в реакції.

У свою чергу реакції приєднання та заміщення можуть протікати за йонним (електрофільним чи нуклеофільним), або радикальним механізмом. Одна й та ж реакція, в залежності від умов, може протікати за різним механізмом. В організмі людини відбуваються реакції з похідними алканів, алкенів та аренів ідуть, тому необхідно знати механізм їх перебігу для пояснення процесів у нормі та патології. Крім того, ці реакції широко застосовуються для синтезу лікарських речовин; тому знання механізмів реакцій дає можливість синтезувати сполуки з заданими властивостями.

Компетентності:

1. Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу, здатність вчитися і бути сучасно навченим.
2. Здатність застосовувати знання в практичних ситуаціях.
3. Здатність спілкуватися рідною мовою як усно, так і письмово.
4. Здатність до вибору стратегії спілкування; здатність працювати в команді; навички міжособистісної взаємодії.
5. Здатність до здійснення саморегуляції та ведення здорового способу життя, здатність до адаптації та дії у новій ситуації.
6. Визначеність і наполегливість щодо поставлених завдань.
7. Навички використання інформаційних і комунікаційних технологій.
8. Здатність оцінювати та забезпечувати якість виконуваних робіт.
9. Вміти обґрунтувати результати лабораторних хімічних досліджень.
10. Здатність робити висновки про варіанти перетворень в організмі α - амінокислот.

2. Конкретні цілі:

1. Вміти використовувати електронні механізми для пояснення реакційної здатності біологічно активних сполук.
2. Вміти інтерпретувати залежність реакційної здатності від природи хімічного зв'язку та взаємного впливу атомів в молекулі.
3. Пояснювати можливість використання реакційної здатності алканів, алкенів та аренів для синтезу лікарських речовин.

3. Базові знання, вміння, навички, необхідні для вивчення теми (міждисциплінарна інтеграція)

Назви попередніх дисциплін	Отримані навички
Хімія та фізика (шкільний курс)	Знати основні положення теорії хімічної будови органічних сполук О.М. Бутлерова. Знати класифікацію органічних сполук. Знати структурну ізомерію, її види. (Матеріал шкільної програми по хімії).

Українська мова за професійним спрямуванням	Мати досконалі знання рідної мови. Використовувати при фаховому та діловому спілкуванні та при підготовці документів рідну мову.
---	---

4. Завдання для самостійної роботи під час підготовки до заняття та на занятті.

4.1. *Перелік основних термінів, параметрів, характеристик, які повинен засвоїти студент при підготовці до заняття:*

Термін	Визначення
Ароматичні вуглеводні	з карбоциклічні сполуки, у молекулах яких є особливе циклічне з'єднання з шести атомів карбону
C_nH_{2n-6}	загальна формула групи вуглеводнів з одним ароматичним ядром

4.2. *Теоретичні питання до заняття:*

Ароматичні вуглеводні (Арени):

1. Загальна характеристика ароматичних вуглеводнів.
2. Особливості будови бензену. Природа хімічного зв'язку. Критерій ароматичності
3. Властивості аренів. Правила заміщення в бензеновому ядрі.
4. Хімічні властивості ароматичних сполук: реакції приєднання, заміщення та окиснення.
5. Застосування.

Зміст теми:

1. Загальна характеристика ароматичних вуглеводнів

Аренами або ароматичними вуглеводнями – звичайно називають карбоциклічні сполуки, у молекулах яких є особливе циклічна структура з шести атомів карбону – бензенове (*бензольне*) ядро. Це сполуки, молекули яких містять стійкі циклічні групи атомів (бензольні ядра) із особливим характером хімічних зв'язків.

Назва «ароматичні вуглеводні» виникла на початку розвитку органічної хімії. До групи ароматичних вуглеводнів відносили речовини, які одержували з природних смол, бальзамів і ефірних масел, що мали приємний запах (аромат). Потім виявилось, що основою молекул ряду цих сполук є ядро вуглеводню бензену. Тому ароматичними сполуками почали називати всі сполуки, які є похідними бензену. Тепер до ароматичних вуглеводнів (сполук) відносять, крім бензену, всі карбоциклічні сполуки, що мають «бензольний» характер.

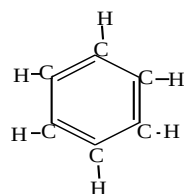
Ароматичні сполуки поділяють на три основні групи:

- 1) вуглеводні з одним бензольним ядром (циклом),
- 2) багатоядерні вуглеводні з конденсованими бензольними ядрами (циклами);
- 3) багатоядерні вуглеводні з неконденсованими бензольними ядрами (циклами).

2. Особливості будови бензену. Природа хімічного зв'язку. Критерій ароматичності

Ароматичні вуглеводні з одним бензеновим ядром.

Загальна формула групи вуглеводнів з одним ядром C_nH_{2n-6} . Найпростішим представником ароматичних вуглеводнів з одним ядром є бензен (бензол) C_6H_6 . Молекула бензену складається з шести атомів Карбону і шести атомів Гідрогену. Атоми Карбону утворюють кільце у вигляді правильного шестикутника. Формулу бензену, запропоновану А. Кекуле (1865), можна подати так:



Однак така формула не повністю відбиває властивості бензену. Тому А. Кекуле висловив гіпотезу, що зв'язки в молекулі бензену не зафіксовані у певному положенні. На основі сучасних знань про електронну будову атома Карбону встановлено, що молекула бензену являє собою правильний плоский шестикутник, шість атомів Карбону якого перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Кожний атом Карбону утворює три σ -зв'язки: два – з сусідніми атомами карбону, а третій – з атомом Гідрогену. Ці зв'язки лежать в одній площині і напрямлені під кутами 120° . Крім того, кожен атом Карбону зв'язаний з двома сусідніми атомами Карбону π -зв'язком. Отже, атоми Карбону в молекулі бензену зв'язані між собою одним σ - і одним π -зв'язком. Довжина такого зв'язку дорівнює 0,14 нм. Він коротший за простий C–C-зв'язок (0,15 нм) і довший за подвійний C=C-зв'язок (0,13 нм) у ненасичених вуглеводнів.

Густина електронних хмар у р-електронів, що утворюють π -зв'язки в молекулі бензену, рівномірно розподілена по всій молекулі, і р-електрони усупільнені всіма атомами карбону ядра з утворенням єдиної електронної хмари, розташованої над і під кільцем (ароматичний електронний секстет).

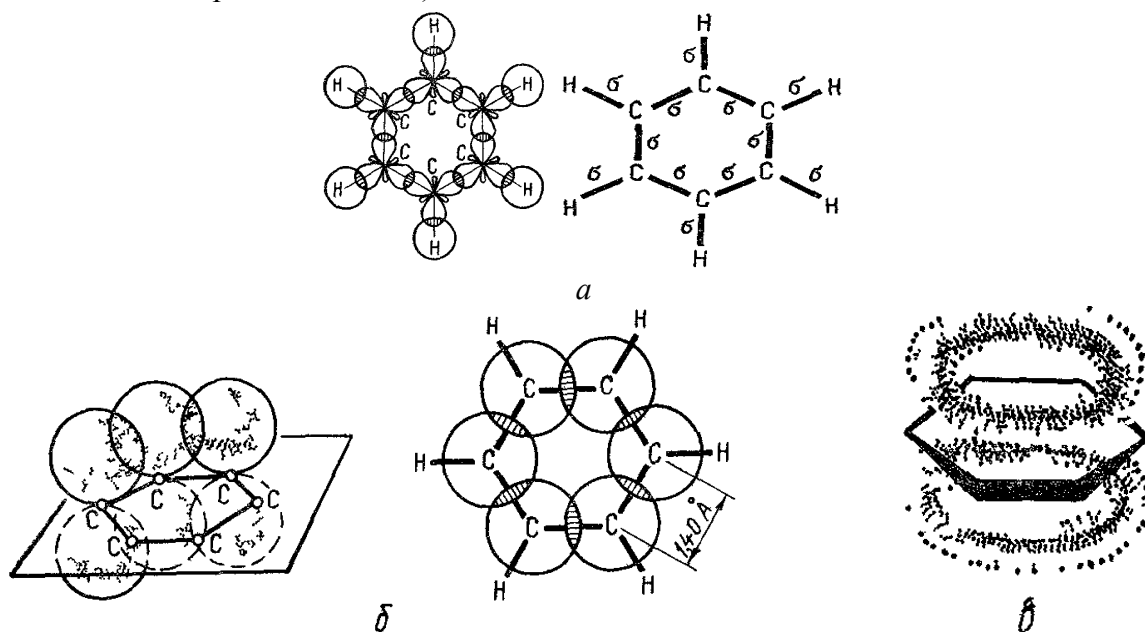
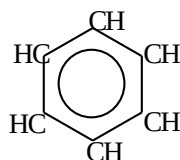


Схема утворення σ - і π -зв'язків у молекулі бензену:

a – утворення σ -зв'язків; *б* – утворення π -зв'язків; *в* – єдина електронна хмара р-електронів, розміщена над і під кільцем (ароматичний електронний секстет)

Таке розташування електронних хмар бензольного ядра зумовлює спряження і надає молекулі особливої стійкості. Якщо в ароматичному ядрі система спряження розривається, то ароматичність зникає.

В останній час для позначення молекули бензену використовують формулу, де у шестикутник вписана окружність, намагаючись показати рівноцінність всіх зв'язків:

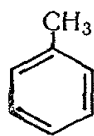


2. Властивості аренів. Правила заміщення в бензеновому ядрі

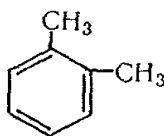
Ароматичні вуглеводні називають як за історичною (толуен, ксилол, кумол і т. д.), так і за систематичною номенклатурою.

За раціональною номенклатурою ароматичні вуглеводні ряду бензену називають як похідні бензену, а до назви «бензин» додають назву радикалів, які замістили у молекулі бензену атоми гідрогену. Вуглеводень $C_6H_5-CH_3$ називають метилбенzenом, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ – метилетилбенzenом. Якщо в бензольному ядрі є два замісники, то їх взаємне розміщення у молекулі позначають грецькими словами *орто*-, *пара*-, *мета*-. Якщо в молекулі бензолу атоми водню заміщені біля сусідніх атомів карбону, то його називають *орто*-сполукою, якщо біля атомів, що лежать один напроти другого, – *пара*-сполукою і, якщо біля атомів, відокремлених один від одного одним атомом карбону, – *мета*-сполукою.

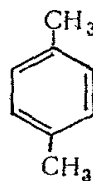
Звичайно в назвах ставлять тільки перші букви цих слів *о*-, *п*-, *м*-. Деякі гомологи бензену мають емпіричні назви, наприклад:



метилбензен
(толуен)



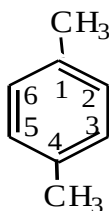
о-диметилбензен
(о-ксилен)



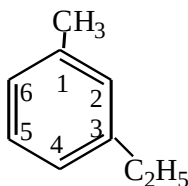
п-диметилбензен
(п-ксилен)

Залишки ароматичних вуглеводнів (радикали) мають загальну назву **арили**, подібно до назв радикалів насичених вуглеводнів (алкілів).

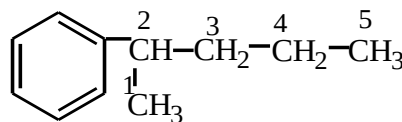
За номенклатурою ІУРАС (систематичною) вуглеводні ряду бензену називають, виходячи з назви бензену, а бічні ланцюги в ньому позначають як замісники. Атоми Карбону в ядрі нумерують, починаючи з атома, біля якого є замісник з найменшою кількістю атомів Карбону:



1,4-диметилбензен



1-метил-3-етилбензен

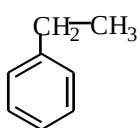


2-фенілпентан

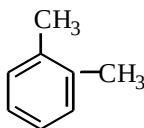
Радикали ароматичних вуглеводнів, які найчастіше трапляються, називають так: *феніл* C_6H_5- , *толіл* (о-, п-, м-) $CH_3-C_6H_4-$, *бензил* $C_6H_5-CH_2-$.

Ізомерія. Ізомерія гомологів і похідних бензену зумовлена ізомерією радикалів (замісників), їх кількістю та положенням у бензеновому ядрі. Сам бензен ізомерів не має, оскільки всі шість атомів Гідрогену в його молекулі рівноцінні. При введенні в бензнове ядро замість атома Гідрогену алкільного радикала або будь-якого іншого атома чи групи атомів можливе існування тільки одного продукту заміщення, тому що всі шість положень у бензольному ядрі рівноцінні.

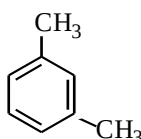
Перший гомолог бензолу – метилбензол, або толуен $C_6H_5-CH_3$, ізомерів не має, як і всі інші однозаміщені похідні. Другий гомолог C_8H_{10} може мати чотири ізомери:



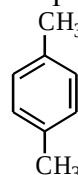
етилбензен



1,2-диметилбензен
о-ксилен



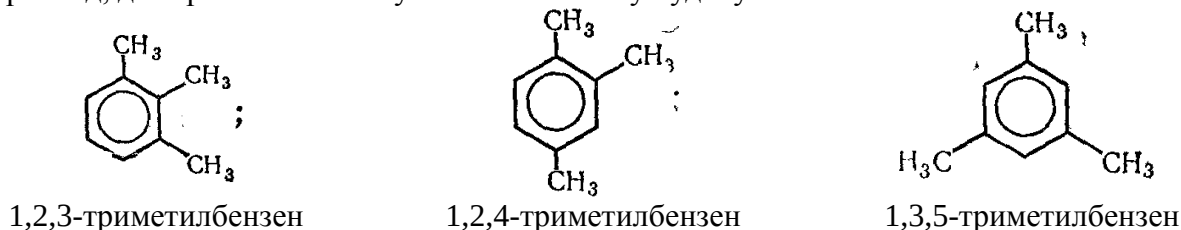
1,3-диметилбензен
м-ксилен



1,4-диметилбензен
п-ксилен

Ізомерія двозаміщених бензену пов'язана з положенням замісників, а також ізомерією самих радикалів і їх величиною. Двозаміщені бензену можуть мати замісники 1,2-(*орто*-), таких ізомерів: 1,2-диметилбензен (*о*-ксилен), 1,3-диметилбензен (*м*-ксилен), 1,4-диметилбензен (*п*-ксилен).

Заміщені бензолу з трьома однаковими замісниками існують у вигляді трьох ізомерів. Наприклад, для триметилбензолу вони мають таку будову:

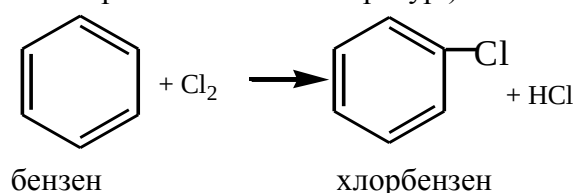


4. Хімічні властивості ароматичних сполук: реакції приєднання, заміщення та окиснення

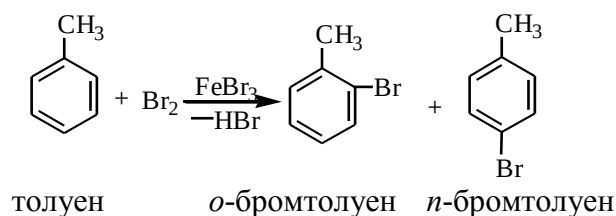
Найважливішими спільними властивостями ароматичних вуглеводнів є їхня здатність до реакцій заміщення і міцність бензольного ядра. Хоча бензен і його гомологи є ненасиченими вуглеводнями, однак у реакціях ненасичений характер їх не виявляється. Хімічні реакції ароматичних вуглеводнів можна поділити на три групи: реакції заміщення, реакції приєднання і реакції окиснення.

Реакції електрофільного заміщення (S_E). Для сполук ароматичного характеру, що мають замкнуту π -електронну систему, найбільш характерними є реакції з електрофільними агентами: галогенування, нітрування, сульфування, реакція Фріделя – Крафтса та ін.

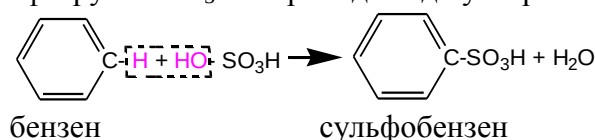
1. *Заміщення атома водню атомами галогенів.* При наявності каталізаторів ($FeCl_3$, $AlCl_3$) атоми хлору і бромові не приєднуються до бензену, а заміщують атоми гідрогену в його молекулі (реакція відбувається при кімнатній температурі):



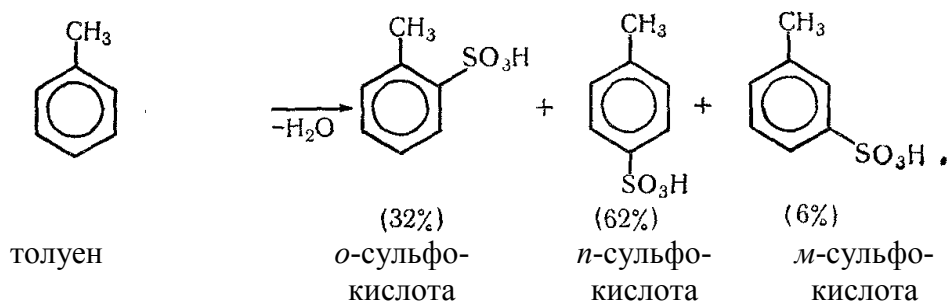
Толуен та інші алкільні гомологи бензену можуть реагувати з галогенами як з участю атомів Гідрогену бензенового ядра, так і з участю атомів Гідрогену бічної алкільної групи. Хлорування і бромовання толуену при наявності каталізаторів $FeBr_3$, $AlCl_3$ та інших відбувається з участю атомів Гідрогену бензенового ядра. Оскільки метильна група є орієнтантом першого роду, то в процесі галогенування утворюється суміш *орто*- і *пара*-галогенотолуенів:



2. *Реакція сульфування.* Заміщення атома Водню в бензеновому ядрі залишком сульфатної кислоти – сульфогрупою SO_3H – приводить до утворення сульфопохідних:

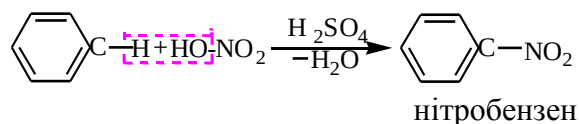


Алкілбензоли сульфуються значно легше, ніж бензен, і утворюють суміш переважно *орто*- і *пара*-алкілсульфобензенів. Толуен, наприклад, при нагріванні з концентрованою H_2SO_4 утворює толуенсульфокислоти:



Ароматичні сульфокислоти мають різноманітне застосування. Вони є основою для одержання поверхнево-активних речовин, миючих засобів, їх використовують для виробництва розчинних у воді барвників, дубильних речовин, іонообмінних смол тощо.

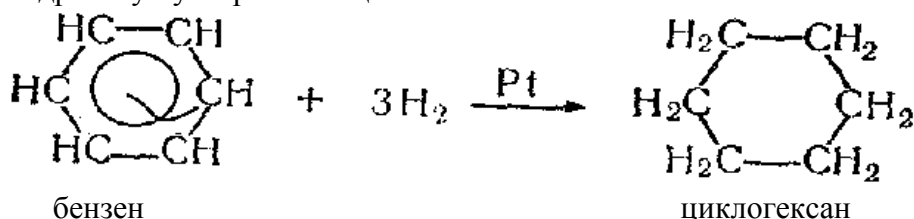
3. *Реакція нітрування*. Нітрування ароматичних сполук звичайно проводять сумішню нітратної і сульфатної кислот:



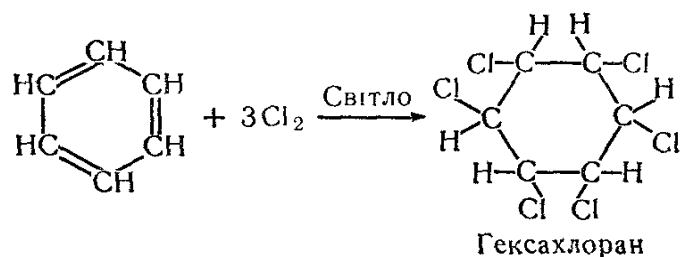
Правила орієнтації при електрофільному заміщенні у бензеновому ядрі. Кожний замісник у бензеновому ядрі має певну спрямовуючу (або орієнтуючу) дію. На основі експериментальних даних замісники у бензеновому ядрі за їх спрямовуючою дією поділяють на *замісники першого роду*, які орієнтують новий замісник в *орто*- і *пара*-положення ($-\text{CH}_3$ та інші алкіли, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NHR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{F}$), та *замісники другого роду*, які орієнтують новий замісник у *мета*-положення ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, COR- , COOR- та ін.).

Реакції приєднання. Ароматичні вуглеводні дуже важко вступають у реакції приєднання. Вони не знебарвлюють бромну воду і розчин KMnO_4 . Однак у певних умовах реакції приєднання можливі.

4. *Реакція гідрювання* (приєднання водню). При дії водню, наявності деяких каталізаторів (Pt, Pd, Ni) і тиску при нагріванні (110°C) до молекули бензену приєднуються три молекули Гідрогену і утворюється циклогексан:

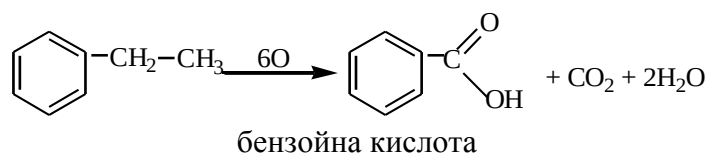


5. *Галогенування* (приєднання галогенів). Якщо розчин хлору в бензені піддати дії світла (без кисню, тому що він є негативним каталізатором цієї реакції), багатого на ультрафіолетове проміння (пряме сонячне світло, світло кварцової лампи), то відбувається швидко приєднання трьох молекул хлору з утворенням гексахлорциклогексану (гексахлорану):



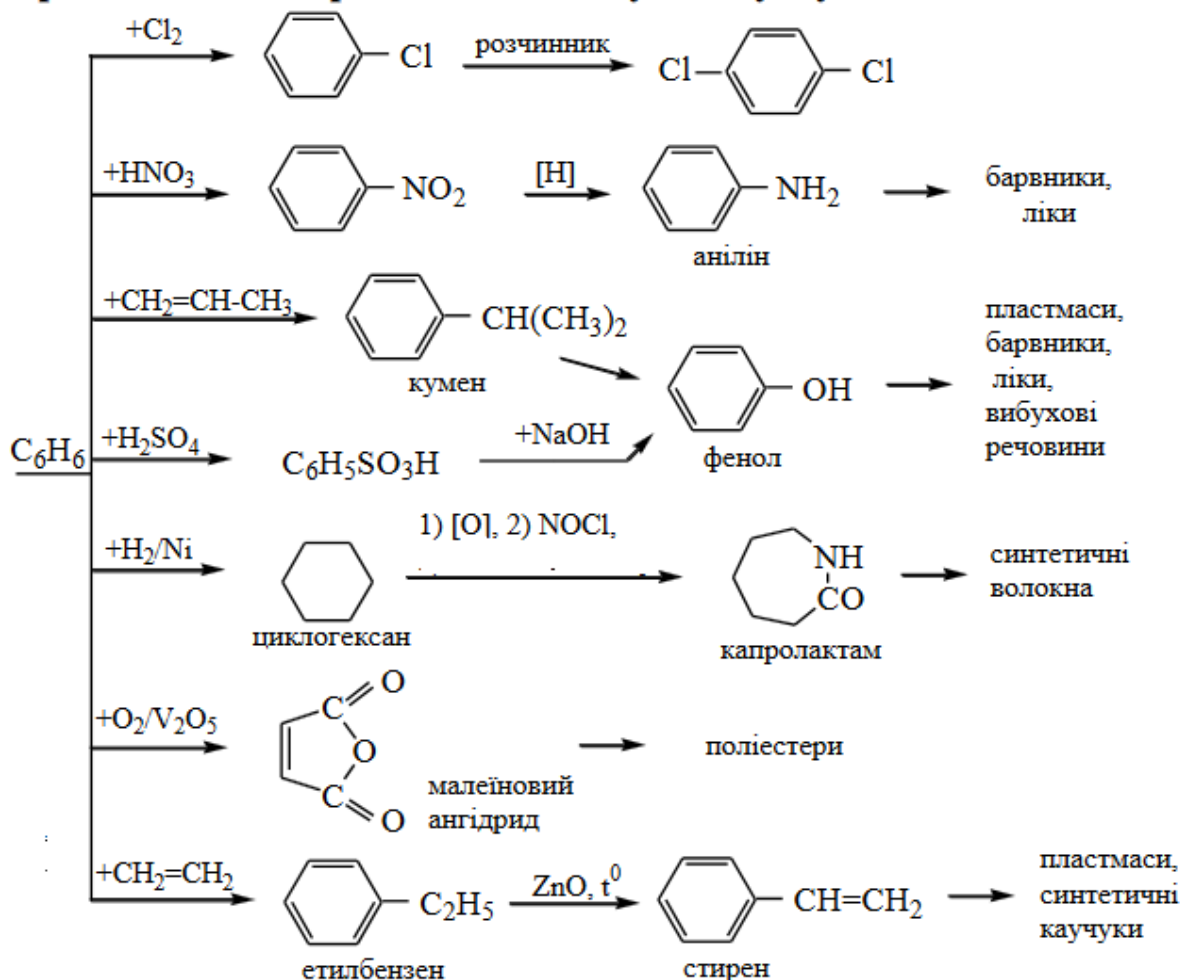
Гексахлоран – безбарвний кристалічний порошок із специфічним запахом (запах дусту). Він є сильним інсектицидом.

6. *Реакції окиснення.* Бензен стійкіший до дії окиснювачів, ніж насичені вуглеводні. Він не окиснюється розбавленою нітратною кислотою або KMnO_4 . Гомологи бензену окиснюються значно легше. Атом Карбону, безпосередньо зв'язаний з бензеновим ядром, не відривається від нього, а окиснюється до карбоксильної групи:



Гомологи бензену з одним бічним ланцюгом окиснюються до одноосновної ароматичної кислоти (бензойної), а з кількома бічними ланцюгами будь-якої складності – до багатоосновних ароматичних кислот.

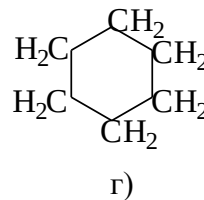
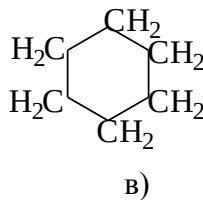
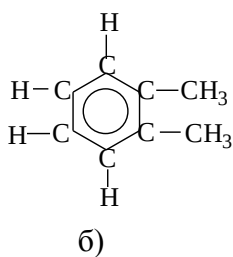
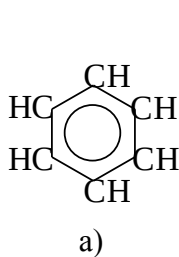
Промислове використання бензену й толуену:



Матеріали для самоконтролю:

А. Завдання для самоконтролю:

1. Написати рівняння реакцій окиснення.
а) бензену; б) толуену; в) о-ксилолу.
2. Визначити гомолог бензену:

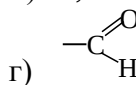


3. Визначити замісник I роду:

а) NO₂,

б) - SO₃ H,

в) Cl,



Література:

Основна:

1. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія /За заг. ред. В.П. Черних. – 2-ге вид., випр. і доп. - Х: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2008. – 752.
2. Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов. Органічна хімія. – Львів “Центр Європи”, 2006. – 864 с.
3. Іващенко О.Д., Копанцева Л.М. Органічна хімія : навч. посіб. [для здобувачів I рівня освіти ОПП «Фармація»] – Полтава : ПДМУ, 2023. – 192 с.
4. Степаненко Б.Н. Курс органічної хімії. – К.: Вища школа, 1972. – 440 с.

Інформаційні ресурси:

1. <https://med-chemistry.pdmu.edu.ua/>
2. <https://www.pdmu.edu.ua/>.
3. <https://www.umsa.edu.ua/fakultets/foreign-students/kafedry/med-him/navchalni-materiali-med-him>

(Веб-страница Полтавський державний медичний університет).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

Дослід 1. СИНТЕЗ БЕНЗЕНУ З БЕНЗОЙНОКИСЛОГО НАТРІЮ

МАТЕРІАЛИ: кристали бензойнокислого натрію, натрієве вапно, пробірка з газовідводною трубкою, порцелянова чашка, хімічний стакан.

У порцеляновій ступці розтерти 2-3 г. бензойнокислого натрію з 4-6 г. натронного вапна (попередньо прожареного). Приготовлену суміш помістити в пробірку з газовідводною трубкою. Газовідводну трубку опустити в пробірку-приймач, занурену в стакан із холодною водою. Пробірку із сумішшю обережно нагріти. Бензен, що утвориться, збирається в приймачі. Представити рівняння синтезу бензену.

Дослід 2. НІТРУВАННЯ БЕНЗЕНУ.

МАТЕРІАЛИ: бензен, концентрована HNO_3 і концентрована H_2SO_4 .

Приготувати й остудити нітруючу суміш, що складається з 4-5 крапель концентрованої сульфатної і 2-3 крапель концентрованої нітратної кислоти. Долити 3 краплі бензену при постійному струшуванні. Вміст пробірки вилити в стакан із холодною водою. Описати нітробензен, що виділився, і представити хімізм реакції.

Дослід 3. ВІДНОШЕННЯ БЕНЗЕНУ ДО БРОМУ ПРИ НОРМАЛЬНИХ УМОВАХ

МАТЕРІАЛИ: бромна вода, бензен.

У пробірку з трьома краплями води додати стільки ж бензену. Струснути вміст пробірки. Після відстоювання чітко розмежовується два прошарки: верхній - жовтий, нижній – безбарвний.

Як пояснити даний процес? Хімізм реакції.

Дослід 4. ВЗАЄМОДІЯ БЕНЗЕНУ З ВОДЯНИМ РОЗЧИНОМ ПЕРМАНГАНАТУ

МАТЕРІАЛИ: бензен, 0,1% розчин KMnO_4 , 10% H_2SO_4 .

У пробірку з 4-5 краплями бензену долити 2 краплі розчину KMnO_4 та 2 краплі розчину H_2SO_4 . Суміш струснути. Відмітити зміни. Пояснити. Представити хімізм реакції. Висновок.