

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

**до лабораторних та практичних робіт з курсу
«Хімія і технологія ароматичних сполук»**

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

**до лабораторних та практичних робіт з курсу
«Хімія і технологія ароматичних сполук»**

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

денної та заочної форм навчання

Затверджено Вченою радою
навчально-наукового інституту
хімічних технологій та інженерії
НТУ «ХПІ»,
протокол № 5 від 25.01.2024 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2024

Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія і технологія ароматичних сполук» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання / уклад.: Т.В. Фалалєєва, В.Б. Дістанов., С.О. Петров – Харків : НТУ «ХП», 2024. – 40с.

Укладачі: Т.В. Фалалєєва
В.Б. Дістанов
С.О. Петров

Рецензент: Л.В. Кричковська

Кафедра органічного синтезу і фармацевтичних технологій

ВСТУП

Згідно Постанови Кабінету Міністрів «Про затвердження Норм часу для розрахунку і обліку навчальної роботи та Переліків основних видів методичної й організаційної роботи викладачів вищих закладів освіти 1 і 2 рівнів акредитації» від 13.03.98 року № 103 лабораторне заняття проводиться зі слухачами, кількість яких не перевищує половини академічної групи. Для здійснення цього виду навчальної роботи виділяється не менше однієї академічної години на лабораторну групу. З окремих навчальних дисциплін припускається поділ половини академічної групи на підгрупи з меншою чисельністю із урахуванням особливостей вивчення цих дисциплін та техніки безпеки.

Лабораторні заняття проводяться у спеціально обладнаних навчальних лабораторіях із використанням устаткування, пристосованого до умов навчального процесу, а зі спецпредметів або зі спецтехніки – у відповідно обладнаних лабораторних аудиторіях.

Лабораторна робота – це форма навчального заняття, при якому слухач вищого закладу освіти під керівництвом викладача особисто проводить натурні чи імітаційні експерименти або досліди з метою практичного підтвердження окремих теоретичних положень даної навчальної дисципліни, набуває практичних навичок роботи з лабораторним устаткуванням, обладнанням, обчислювальною технікою, відповідною апаратурою, оволодіває методикою експериментальних досліджень у конкретній предметній галузі [1].

Основними завданнями лабораторних робіт як форм навчальної роботи у вищих закладах освіти є такі:

- поєднати в єдине ціле лекційну форму занять із систематичною самостійною роботою слухачів із підручниками, навчальними посібниками та іншими джерелами;
- для того, щоб провести на належному науковому і методичному рівні лабораторну роботу, студентам недостатньо прослухати на цю тему лекцію. Йому слід прочитати і вивчити рекомендовану літературу, підготувати себе до роботи з приладами і установками, вивчити їхню будову, принцип дії, усвідомити мету роботи [2].

Як відомо, всі складні речовини поділяють на неорганічні та органічні. До органічних речовин відносять вуглеводні та їх похідні. В свою чергу органічні речовини поділяють на циклічні, що мають замкнутий вуглеводневий ланцюг та ациклічні які мають не замкнутий ланцюг.

Сполуками з сполученими зв'язками називаються такі сполуки, які мають у складі своїх молекул ланцюжок кратних і ординарних зв'язків, що чергуються. До них відносяться:

- аліфатичні, що містять подвійні або потрійні зв'язки;
- циклічні ароматичні;
- циклічні неароматичні і антиароматичні.

Ароматичні сполуки характеризуються наявністю ароматичної системи. Часто до ароматичних сполук відносять тільки ті, що мають бензоїдну систему зв'язків, тобто арени (бензол і поліциклічні сполуки, побудовані з конденсованих бензольних кілець) і їх заміщені. Один з типів ароматичних сполук – жирноароматичні з'єднання, тобто ароматичні сполуки, що мають аліфатичні («жирні») заступники.

Навчальне видання: методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Хімія і технологія ароматичних сполук» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» сприятиме засвоєнню знань, що до хімії і технології ароматичних сполук, надбанням навиків синтезу ароматичних сполук, роботі в лабораторії з агресивними речовинами, розрахунку необхідної кількості і концентрації агентів, та виходу продукту реакції, містить рекомендації, щодо роботи над індивідуальним розрахунковим завданням

1. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ АРОМАТИЧНОСТІ

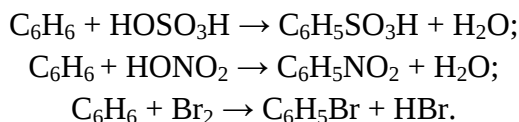
1.1. Загальні властивості ароматичних сполук.

Ароматичні системи це планарні циклічні системи, в яких всі атоми циклу беруть участь в утворенні єдиної сполученої системи, що включає, згідно з правилом Хюккеля, $4n + 2$ - електронів, де n -нуль або ціле позитивне число. В основному стані ароматичної системи π -електрони знаходяться на молекулярних орбіталях, що пов'язують, і утворюють завдяки «боковому» перекриванню сусідніх p -орбіталей, орієнтованих перпендикулярно площині циклу, стійку («замкнуту») електронну оболонку, це зумовлює специфічні властивості цих систем. До найбільш поширених моноциклічних ароматичних систем, що містить 6 електронів ($n = 1$), відносять бензол і його гетероциклічні електронні аналоги, або гетероциклічні системи, наприклад, піридин, фуран, а також небензоїдні сполуки – циклопентандієнідний аніон, циклогептатрієнільний (тропілієвий) катіон, циклооктатетраєнільний дікатіон. З моноциклічних ароматичних систем з 10 π -електронів ($n = 2$) вивчені циклооктатетраєнідний діаніон і циклононатетраєнідний аніон. Відомі макроциклічні ароматичні системи в ряду аніуленів, наприклад циклооктадеканоєн ($n = 4$). До ароматичних систем відносяться також металоорганічні системи («сендвіч»), наприклад ферроцен, і деякі неорганічні циклічні сполуки, наприклад боразол. У бі- і поліциклічних конденсованих ароматичних системах два сусідніх «зрощених» цикла мають два загальних атома. При цьому карбо- або гетероцикли можуть бути однаковими (наприклад, в нафталіні, фенантрени та інших системах з конденсованими бензольними ядрами, в тієнотіофенах, пірідопірідінах та інших гетероароматичних системах) або різними (наприклад, в азуліні, індоли, бензотіазоли, пурини). Для поліциклічних ароматичних систем, складених з 6-членних кілець, можливі три типи поєднання: лінійне, або лінеарне, в т.ч. аценах (антрацен, тетрацен, пентацен і інш.); ангулярне, або кутове, наприклад в фенантрени, хрізені, пірені; *пері*-сполуки, що відрізняється наявністю атомів С, загальних для трьох циклів, як, наприклад, в пірені і коронені.

Ароматичність – це сукупність специфічних властивостей сполучених моно- і поліциклічних сполук, які мають замкнуту електронну оболонку. Такі сполуки більш стабільні, ніж їх аналоги з відкритим ланцюгом. Це проявляється, в тому, що при реакціях утворюються, як правило, продукти заміщення, в яких зберігається ароматична система, а не позбавлені ароматичності продукти приєднання. Зв'язок між атомами циклу в ароматичних сполуках мають довжину, проміжну між довжинами простих і подвійних зв'язків; в симетричних системах, наприклад в бензолі, всі зв'язки рівноцінні.

Енергія резонансу кількісний критерій ароматичності, який відображає вигоду в енергії ароматичної системи завдяки локалізації електронів і являє собою різницю енергії ароматичного з'єднання і його гіпотетичного ізомеру позбавленого ароматичності.

Саме формула бензолу (C_6H_6) вказує на високу ненасиченість цього з'єднання, але бензол не може виявити реакційної здатності ненасичених сполук. Він не знебарвлює бромну воду, не окислюється водним розчином перманганату, що не приєднує сірчану кислоту. Лише в спеціально створених умовах можна провести реакцію між бензолом і бромом, сірчаної або азотної кислотою, причому в результаті цих реакцій відбувається заміщення атомів водню, а не приєднання, характерне для олефінів:



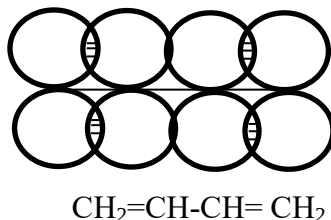
Інша особливість, що відрізняє ароматичні з'єднання від олефінів, є їх висока стійкість, легкість до утворення навіть в жорстких піролітичних процесах і порівняльно-ускладнене протікання реакцій приєднання і окислення.

Досить характерними є властивості деяких похідних ароматичних сполук. Наприклад, ароматичні аміни менш основні, ніж аліфатичні, і при реакції з азотистою кислотою утворюють діазосполуки, здатні вступати в реакцію азосполучення. Ароматичні сполуки, які мають гідроксильні групи, наприклад феноли, мають значно більш кислотний характер, ніж аліфатичні оксисполуки (спирти). Ароматичні галоїд заміщені, які не містять активуючих груп, значно важче вступають в реакції заміщення, ніж аліфатичні.

Сукупність перелічених властивостей є критерієм, за допомогою якого визначається належність сполуки до класу ароматичних сполук, її так званий «ароматичний характер».

1.2. Властивості π - та σ - зв'язків

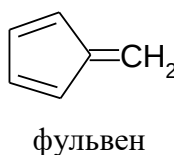
Особливості будови молекул із сполученими зв'язками такі, що π -орбіталі двох сусідніх кратних зв'язків частково перекриваються один з одним в області простого зв'язку, що знаходиться між ними:



Таке перекривання енергетично вигідно, так як призводить до делокалізації електронної щільності і збільшення параметра L , що тягне за собою зниження потенційної енергії орбіталі.

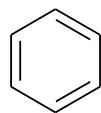
У разі ненасичених циклів найбільший інтерес представляють сполуки, що містять замкнуту систем сполучених подвійних зв'язків. Серед них виділяють:

- неароматичні з'єднання, в молекулах яких при розкритті циклу сумарна енергія π -електронів (E_π) не змінюється, наприклад:

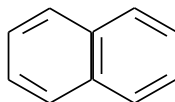


- ароматичні з'єднання, у яких E_π при розкритті циклу збільшується, наприклад:

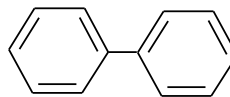
-



бензол

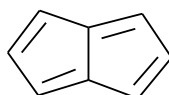


нафталін



біфеніл

антиароматичні з'єднання, у яких E_π знижується, наприклад:

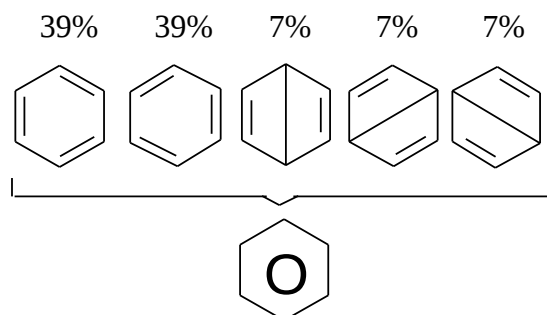


пентален

Найбільш поширені серед циклічних з'єднань із сполученими зв'язками це ароматичні сполуки. Вони мають цілий ряд загальних хімічних властивостей, сукупність яких є хімічним критерієм ароматичності:

- висока стійкість до окислювача і відновників;
- висока термічна стійкість;
- відсутність схильності до реакцій приєднання, незважаючи на високу ненасиченість;
- схильність до реакцій заміщення.

З точки зору теорії резонансу будова молекули бензолу є проміжним між двома структурами Кекуле і трьома структурами Дьюара:



З точки зору методу валентних зв'язків бензол є правильний шестикутник, в вершинах якого знаходяться sp -гібризовані атоми вуглецю. Однією sp^2 -гібридною орбіталлю кожен атом вуглецю сполучений з атомом водню, а двома залишаються з сусідніми вуглецевими атомами. При цьому негібризовані $2p$ орбіталі всіх атомів вуглецю, перекриваючись, утворюють єдину циклічну π -електронну хмару. Узагальнення електронів в молекулі бензолу є вигідним, оскільки призводить до зниження потенційної енергії системи.

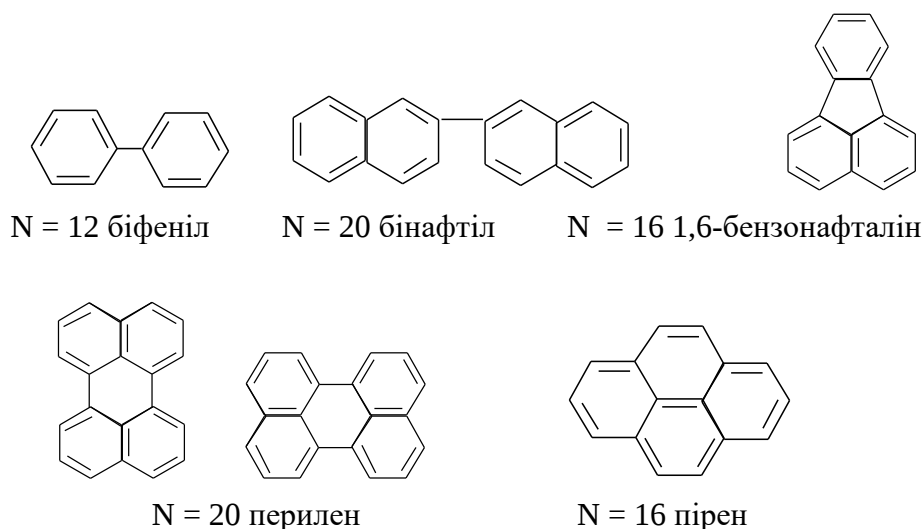
Різниця між значенням енергії одиночної структури Кекуле і значенням енергії, що враховує повне усупільнення електронів, називається енергією сполучення (резонансу). Для бензолу вона дорівнює 151 кДж / моль.

Більш загальний підхід для опису ароматичних з'єднань, оснований на методі молекулярних орбіталей, запропонований Хюккель. Згідно висунутої ним гіпотези, з'єднання є ароматичним в тому випадку, якщо всі орбіталі, що зв'язують зайняті, а ті, що не зв'язують і розпушують - вільні. Простий розрахунок показує, що цю умову можна виконати, якщо число електронів N в циклі дорівнює $N = 4n + 2$, де n - ціле невід'ємне число.

Правило Хюккеля. З'єднання, молекули яких включають в основному стані набір орбіталей за участю $4n + 2\pi$ -електронів і утворюють плоский замкнутий цикл, є ароматичними.

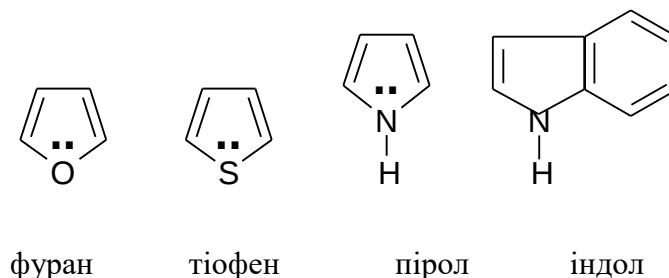
Неароматичного і антиароматичні сполуки мають по $4n\pi$ -електронов.

Сформульоване правило повною мірою застосоване тільки до моноциклічних систем. Багато ж поліциклічні сполуки, формально не задовольняють правилу Хюккеля, проте є ароматичними, наприклад:

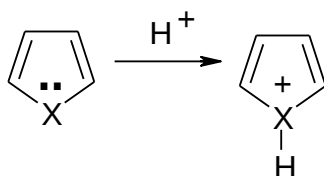


У подібних випадках слід застосовувати правило Хюккеля для поліциклічних систем: будь-яке з'єднання, молекули якого складаються з циклів, що включають в основному стані набір орбіталей за участю $4n + 2\pi$ -електронів, що утворюють замкнену систему, є ароматичним, незалежно від сумарного числа π -електронів в з'єднанні.

У замкнуту π -електронну систему можуть включатися не тільки π -електрони подвійних зв'язків, а й незв'язані пари електронів на p -орбіталях:

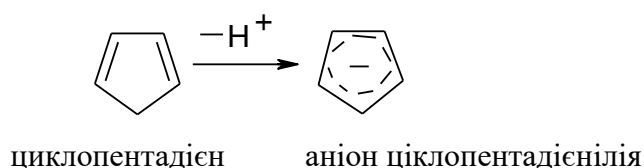


Вимкнення пари π -електронів гетероатому призводить до втрати ароматичності і придбання дієнового характеру:

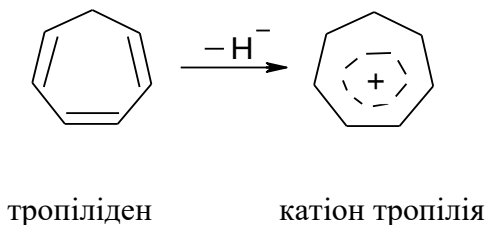
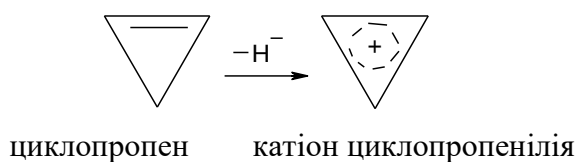


де $X = O, S, NH$.

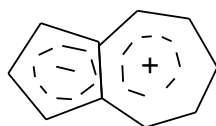
Неароматичного і ароматичні системи з $4n$ π -елекtrонами можуть бути перетворені в ароматичні за рахунок утворення аніонного центру. При цьому пара електронів на р-орбіталі, що створює негативний заряд, включається в пов'язану систему, доповнюючи її до $N = 4n + 2$:



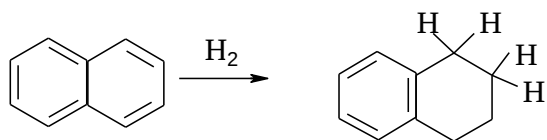
Ароматизація виявляється можливою і за рахунок утворення катіонного центру:



Ароматичним є і біполярне карбоциклічне з'єднання азулен в якому ароматизація відбувається за рахунок перенесення електрона з семичленного циклу на п'ятичленний:

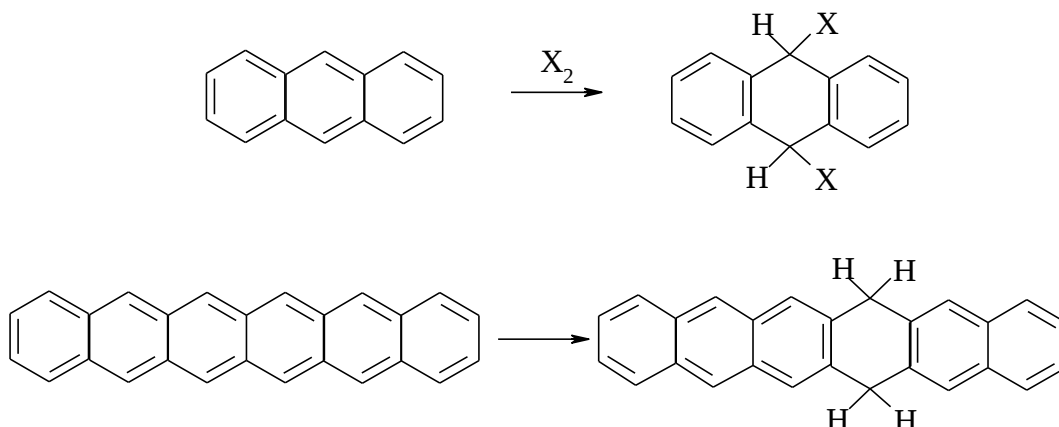


Слід зазначити, що в найбільш повній мірі хімічні властивості, характерні для ароматичних з'єднань, виявляє тільки бензол. Так наприклад, нафталін значно легше, ніж бензол вступає в реакцію приєднання:



Це пов'язано з тим, що в порівнянні з бензолом при гідруванні нафталіну не відбувається повного руйнування ароматичної електронної системи.

Подальше лінійне аелювання призводить до ще більшого збільшення реакційної здатності. Так, антрацен легше нафталіну вступає в реакції приєднання:



1.3 Природа ковалентного зв'язку

Найбільш поширеним в хімії органічних сполук є ковалентний зв'язок, повний та чіткий опис якого можна отримати при розв'язуванні основного рівняння хвильової механіки рівняння Шредінгера:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

де H – оператор Гамільтона;
 E – повна енергія системи;
 Ψ – хвильова функція

Фізичний сенс хвильової функції у тому, що її квадрат характеризує розподіл електронної щільності у просторі. Один з найкращих підходів у конструюванні хвильових функцій (молекулярних орбіталей, МО) полягає у представленні їх в якості лінійних комбінацій атомних хвильових функцій (атомних орбіталей, АО):

$$\Psi = a\varphi_A \pm b\varphi_B, \quad (2)$$

де φ_A і φ_B – взаємодіючі орбіталі атомів A та B ;
 a і b – вклади атомних орбіталей φ_A і φ_B в молекулярну орбіталь.

Одновимірною інтерпретацією орбіталей φ_A і φ_B має наступну схему їх взаємодії при умові рівного вкладу в утворюючу МО представлена на рис.1.

Додавання функцій (φ_A і φ_B) означає, що при заселенні отриманої МО електронами, обидва електрони більшу частину часу проводять між ядрами взаємодіючих атомів, сприяючи їх зв'язуванню (орбіталь, яка зв'язує).

$$(\Psi^+)^2 = (\varphi_A + \varphi_B)^2 = \varphi_A^2 + \varphi_B^2 + 2\varphi_A \cdot \varphi_B, \quad (3)$$

При цьому розподіл електронної щільності відрізняється від простої суперпозиції АО, що дорівнює $(\varphi_A^2 + \varphi_B^2)$ на член $2\varphi_A \cdot \varphi_B$, що описує надмірну електронну щільність у просторі між ядрами, що взаємодіють, в порівнянні з ізольованими атомами.

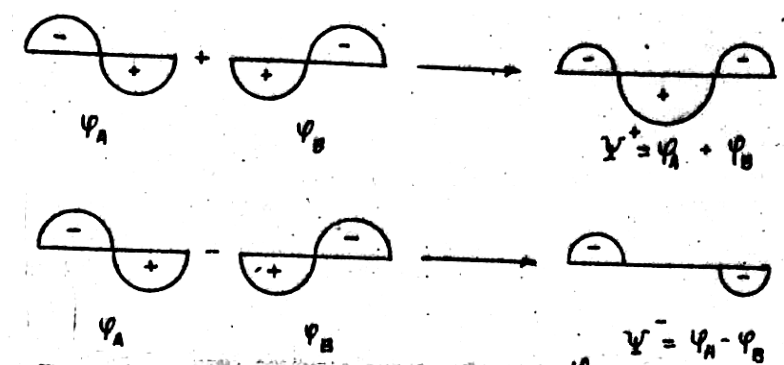


Рис.1. Схема взаємодії орбіталей φ_A і φ_B

Віднімання функцій ($\varphi_A - \varphi_B$) (розпушуюча орбіталь) означає, що в цьому випадку відбувається зниження електронної щільності в просторі між ядрами в порівнянні з ізольованими атомами:

$$(\Psi^-)^2 = \varphi_A^2 + \varphi_B^2 - 2\varphi_A \cdot \varphi_B, \quad (4)$$

Рішення рівняння Шредінгера в одновимірному наближенні без урахування кінетичної енергії електрона дає такі власні значення енергії:

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad (5)$$

де h - постійна Планка;

n - ціле позитивне число;

m - маса електрона;

L - довжина коливальної системи між двома стінками одновимірного потенційного ящика (рис.2).

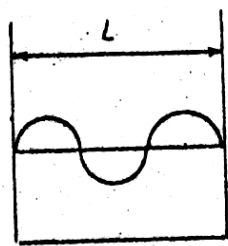


Рис.2. Одномірна потенційна скринька.

Аналіз виразу (3) показує, що збільшення параметра L яке пов'язане з делокалізацією електронної щільності при заселенні зв'язуючої орбіталі призводить до зниження потенційної енергії системи, що є рушійною силою утворення ковалентного зв'язку (рис.3).

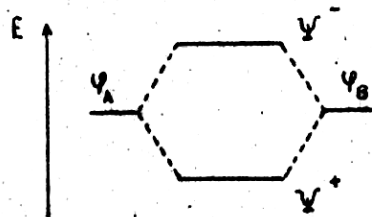


Рис. 3 Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої МО при взаємодії двох АО з рівною енергією.

Основними властивостями ковалентного зв'язку є його спрямованість, енергія, довжина, полярність і поляризованість.

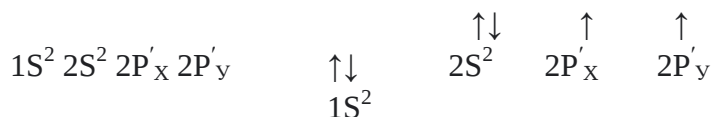
1.4 Властивості ковалентного зв'язку.

1.4.1 Спрямованість ковалентного зв'язку

На відміну від інших типів хімічного зв'язку - іонного, металевого, ковалентний зв'язок спрямований. Його спрямованість обумовлює певну геометричну (просторову) форму молекул, визначає значення валентних кутів.

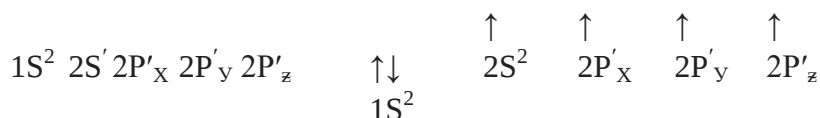
Наочне уявлення про причини, що породжують спрямованість ковалентного зв'язку, можна отримати при розгляді структури найпростіших органічних сполук, таких як метан, етилен та ацетилен.

Атом вуглецю, розташований у Періодичній системі під номером 6 має таку електронну конфігурацію:



Ця конфігурація характеризує основний стан атома вуглецю, перебуваючи в якому він може бути тільки двовалентним за рахунок неспарених електронів на орбіталях $2p_x$ і $2p_y$. Валентність, що дорівнює чотирьом реалізується атомом вуглецю, що знаходиться у

збудженому стані який утворюється при переході одного з електронів з $2s$ -орбіталі на вакантну $2p_z$ - орбіталь:



Вигідність такого процесу обумовлена великою кількістю енергії, що виділяється при утворенні двох додаткових зв'язків які компенсують енергетичні витрати, необхідні для збудження атома.

Вочевидь, що електронна конфігурація $1s^2 2s' 2p'_x 2p'_y 2p'_z$, пояснює чотиривалентність вуглецю, але неспроможна доказати причину симетричної структури (правильний тетраедр) молекули метану і рівноцінність у ній всіх зв'язків C-H (рис.4). Для пояснення цього використовується концепція гібридизації. Суть її полягає в наступному.

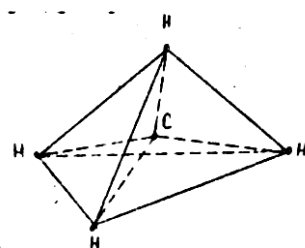


Рис.4.Структура молекули метану.

Одна s -орбіталь і три p -орбіталі зовнішнього електронного шару атома вуглецю, що знаходяться у збудженому стані, об'єднуються таким чином, щоб утворити чотири нові ідентичні орбіталі (sp^3 -гібридизація). Вигода цього процесу полягає в тому, що при взаємодії утворених sp^3 -гібридних орбіталей атома вуглецю з $1s$ -орбіталями атомів водню область перекриття більша в порівнянні з "чистими" орбіталями. Прагнення зниження потенційної енергії змушує чотири однакові гібридні орбіталі утворювати симетричну просторову структуру правильного тетраедра (рис.5).



Рис.5. sp^3 -гібридні орбіталі атома вуглецю

У молекулі метану, всі зв'язки C-H утворюються за рахунок перекриття sp^3 -гібридних орбіталей атома вуглецю і $1s$ -орбіталей атомів водню, що відбуваються вздовж лінії, що з'єднує взаємодіючі атоми. Такий тип перекриття характерний для так званих σ -зв'язків.

Концепція гібридизації дозволяє пояснити спрямованість зв'язків у молекулі етилену, що має плоску будову з валентними кутами ($\angle \text{HCH}$ та $\angle \text{CCH}$), що дорівнюють приблизно 120° (рис.6).



Рис.6. sp^2 -гібридні орбіталі атома вуглецю

У цьому випадку відбувається зміщення $2s$ -орбіталі атома вуглецю і двох $2p$ -орбіталей ($2p_x$ - і $2p_y$ -, наприклад). Три утворені sp^2 -гібридні орбіталі утворюють плоску симетричну структуру, що пояснює тригональну будову атома вуглецю в етилені.

При цьому по дві sp^2 -орбіталі кожного атома вуглецю перекриваються з $1s$ -орбіталами двох атомів водню, утворюючи σ -зв'язки C-H, тоді як треті sp^2 -орбіталі кожного атома вуглецю перекриваються один з одним, що призводить до утворення σ -зв'язку C - C.

Таким чином, у кожного з вуглецевих атомів залишається одна негібридизована $2p$ -орбіталь (наприклад, $2p_z$), перпендикулярна площині, в якій лежать осі sp^2 -гібридних орбіталей. У разі паралельності $2p_z$ -орбіталей між ними виникає перекривання, що призводить до утворення сполучної молекулярної орбіталі, що охоплює обидва атоми вуглецю. Легко зрозуміти, що в цьому випадку всі атоми, які складають молекулу етилену, виявляються в одній площині. Перекриття $2p_z$ -орбіталей відбувається по різні сторони площини молекули, що збігаються з вузловою поверхнею орбіталей. Зв'язки, що характеризуються таким типом перекриття, отримали назву π -зв'язків (рис.7).

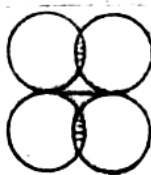


Рис.7. π -зв'язок в молекулі етилену.

Подібним чином пояснюється будова лінійної молекули ацетилену з валентними кутами $\angle \text{HCC} = 180^\circ$. В даному випадку в гібридизації бере участь одна $2s$ -орбіталь та одна $2p$ -орбіталь кожного атома вуглецю (рис.8). Отримані таким чином, sp -гібридні орбіталі утворюють σ -зв'язки з другим атомом вуглецю і атомом водню.



Рис 8. sp -гібридні орбіталі атома вуглецю.

В силу прагнення потенційної енергії до мінімуму дві гібридні sp -орбіталі утворюють валентний кут $\angle \text{HCC} = 180^\circ$. Дві негібридизовані $2p$ -орбіталі, що залишилися у кожного вуглецевого атома, утворюють із сусіднім атомом дві зв'язуючі π -орбіталі, вузлові поверхні яких взаємно перпендикулярні.

1.4.2. Енергія ковалентного зв'язку

Енергія ковалентного зв'язку, що кількісно характеризує її міцність, визначається як енергія, необхідна для розриву зв'язку. Її значення змінюються в широких межах. Так, наприклад, енергія простого зв'язку азот-азот дорівнює 163,4 кДж/моль, а енергія зв'язку в молекулі окису вуглецю становить

10771,8 кДж/моль.

При обговоренні реакційної спроможності та структури органічних сполук надзвичайно корисним виявляється знання закономірностей зміни енергії зв'язку. Найважливіші з них:

- енергія вуглець-вуглецевих зв'язків тим більша, чим більший внесок s-орбіталі в орбіталях які перекриваються при утворенні зв'язку:

$$E_{C_{sp}^3 - C_{sp}^3} < E_{C_{sp}^3 - C_{sp}^2} < E_{C_{sp}^2 - C_{sp}^2}$$

355,3 кДж/моль 375,8 кДж/моль 409,6 кДж/моль

$$E_{C_{sp}^3 - 0} < E_{C_{sp}^2 - 0}$$

383,3 кДж/моль 392,5 кДж/моль

$$E_{C_{sp}^3 - Br} < E_{C_{sp}^2 - Br}$$

294,3 кДж/моль 296,8 кДж/моль

- енергія кратних зв'язків більша, ніж енергія ординарних, але менша, ніж їх подвоєне значення:

$$2E_{C_{sp}^2 - 0} > E_{C \equiv C} > E_{C_{sp}^2 - 0}$$

2 · 392,5 кДж/моль 670,9 кДж/моль 392,5 кДж/моль

- енергія зв'язку С-Н зменшується при переході від первинного до вторинного та третинного атомів вуглецю:

$$E_{C-H (перв.)} > E_{C-H (втор.)} > E_{C-H (трет.)}$$

410,9 кДж/моль 407,6 кДж/моль 403,8 кДж/моль

Енергія зв'язку є величина адитивна. При цьому ентальпія утворення сполуки дорівнює сумі енергій усіх зв'язків у його молекулі:

$$\Delta H_{обр.}^0 = \sum E_{св.}$$

Однак в силу електронних або стеричних взаємодій можливі відхилення від адитивної схеми. Так, наприклад, ентальпія утворення *o*-ди-третбутилбензолу на 93,2 кДж/моль перевищує відповідну величину для *n*-ізомеру. Цю різницю можна розглядати як міру стеричного відштовхування двох об'ємних трет-бутильних угруповань у молекулі *o*-похідних.

1.4.3. Довжина ковалентного зв'язку

Довжиною ковалентного зв'язку називається рівноважна відстань між центрами зв'язаних атомів. Довжина зв'язку до певного ступеня є величина постійна і є найважливішою характеристикою.

Довжина зв'язку тим менша чим більша її кратність і чим більший внесок у гібридну орбіталь, яка приймає участь в утворенні зв'язку, має s-орбіталь (табл.1).

Таблиця 1

Довжина різних зв'язків вуглець-вуглець

Номер зв'язку	Зв'язок	Довжина зв'язку, нм	Номер зв'язку	Зв'язок	Довжина зв'язку, нм
1	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ sp^3-sp^3 \end{array}$	0,154	5	$\begin{array}{c} \\ =C-C\equiv \\ sp^2-sp \end{array}$	0,143
2	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C= \\ \\ sp^3-sp^2 \end{array}$	0,152-0,153	6	$\begin{array}{c} \equiv C-C\equiv \\ sp-sp \end{array}$	0,138
3	$\begin{array}{c} \quad \\ =C-C= \\ sp^2-sp^2 \end{array}$	0,148	7	$\begin{array}{c} -C\equiv C- \\ sp-sp \end{array}$	0,121
4	$\begin{array}{c} \quad \\ -C=C- \\ sp^2-sp^2 \end{array}$	0,134			

На прикладі численних з'єднань встановлена зворотна пропорційність між довжиною зв'язку та її енергією (міцністю).

Довжину зв'язку можна розкласти на частки, що відповідають зв'язаним атомам, дописавши до них характерні "ковалентні" радіуси. Таким чином довжина зв'язку також є адитивною величиною, значення якої приблизно дорівнює сумі ковалентних радіусів.

Ковалентні радіуси зменшуються при збільшенні порядкового номера елемента в періоді, а також при збільшенні кратності зв'язку (табл.2).

Таблиця 2

Ковалентні радіуси (нм) атомів деяких елементів другого періоду

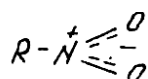
Елемент \ Зв'язок	B	C	N	O	F
Одинарний	0,088	0,077	0,070	0,066	0,064
Подвійний	0,076	0,067	0,060	0,055	-
Потрійний	-	0,060	0,055	-	-

У групі зі збільшенням порядкового номера спостерігається зростання ковалентних радіусів: $r_{CB} = 0,099$ нм, $r_{Br} = 0,144$ нм; $r_I = 0,133$ нм.

Адитивність ковалентних радіусів використовується для розрахунку довжин зв'язків, які є важливим аргументом при обговоренні питання про розподіл електронної щільності.

Так, наприклад, експериментально встановлено, що довжина зв'язку азот – кисень у нітрогрупі дорівнює 0,122 нм. Довжина простого зв'язку азот-кисень, яку можна обчислити,

користуючись значеннями ковалентних радіусів, дорівнює 0,136 нм, а довжина подвійного зв'язку дорівнює 0,115 нм. Отже, зв'язок азот-кисень у нітрогрупі має проміжний (полуторний) порядок:



1.4.4. Полярність ковалентних зв'язків та молекул

Полярними називаються такі ковалентні зв'язки у яких центри тяжкості позитивних і негативних зарядів не збігаються. Більшість ковалентних зв'язків полярні. Неполярні зв'язки, утворені однойменними атомами, наприклад: Cl-Cl, N≡N, CH₃-CH₃, і т.д.

Мірою полярності зв'язку є її дипольний момент μ :

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$$

де q -електричний заряд;

$\vec{l}$ - відстань між центрами тяжкості позитивних та негативних зарядів.

Так як $\vec{l}$ - векторна величина, спрямована від позитивного заряду до негативного, то і дипольний момент також вектор, що має той же напрямок (табл.3).

Одиницею виміру дипольного моменту є Дебай:

ІД = 10⁻¹⁸ од. дип. мом. СГС= 3,34·10⁻³⁰ К·м.

Таблиця 3

Дипольні моменти деяких ковалентних зв'язків

Зв'язок	H - C	H - N	C - O	C - N	C - F	C - Cl
μ , Д	0,2	1,4	1,10	0,4	1,83	2,06

Причини, що спричиняють полярність зв'язку, різноманітні. Результоване значення дипольного моменту є сумою кількох вкладів:

$$\mu = \mu_{\text{ел}} + \mu_{\text{ат}} + \mu_{\text{пер}} + \mu_{\text{неп}},$$

де $\mu_{\text{ел}}$ - внесок у дипольний момент, обумовлений зсувом електронів у бік більш електронегативного атома;

$\mu_{\text{ат}}$ - внесок у дипольний момент, що виникає при утворенні гібридної орбіталі;

$\mu_{\text{пер}}$ - внесок у дипольний момент, що виникає в тому випадку, якщо область перекривання орбіталей (внаслідок особливостей їхньої геометрії) розташована не посередині зв'язку;

$\mu_{\text{неп}}$ - внесок у дипольний момент за рахунок орбіталі неподіленої електронної пари.

Найбільший внесок у результоване значення дипольного моменту має $\mu_{\text{ел}}$. У зв'язку з цим є важливим поняття "електронегативність". Перше значення електронегативності визначив Полінг, відповідно до його тлумачення електронегативність - це кількісна характеристика здатності атома в молекулі притягати електрони. Шкала електронегативності, запропонована Полінгом, є суто емпіричною і заснована на відомому співвідношенні:

$$E_{A-B} - \frac{1}{2} (E_{A-A} + E_{B-B}) > 0$$

де E_{A-B} , E_{A-A} , E_{B-B} , - енергія ковалентних зв'язків в двоатомних молекулах A-B, A-A, B-B.

Позначивши зазначену різницю символом Δ , Полінг припустив, що різниця електронегативності атомів A і B є функція Δ :

$$\chi_A - \chi_B = f(\Delta)$$

де χ_A і χ_B - електронегативності атомів A і B.

Установивши вид цього зв'язку $\chi_A - \chi_B = \sqrt{\frac{\Delta}{23,06}}$, і прийнявши електронегативність атома фтору, що дорівнює чотирьом, Полінг обчислив значення електронегативності атомів всіх елементів Періодичної системи.

Значення електронегативності атомів деяких елементів за Полінгом:

$\chi_{H/2,1/}$

$\chi_{Li/1/}$ Be/1,5/ B/2/ C/2,5/ N/3,0/ O/3,5/ F/4/

$\chi_{Na/0,9/}$ Mg /1,2/ Al/1,5/ Si/1,8/ P/2,1/ S/2,5/ Cl/3,0/

Фізично обгрунтована спроба кількісної оцінки електронегативності була зроблена Маллікеном. Він врахував енергію, яку необхідно витратити на відрив електрона від атома (потенціал іонізації, I_x^V) та енергію, що виділяється при приєднанні електрона до атома (спорідненість до електрона, E_x^V). За Маллікеном електронегативність - напівсума першого потенціалу іонізації та спорідненості до електрона:

$$\chi = \frac{1}{2} (I_x^V + E_x^V)$$

Між шкалами Полінга та Маллікена спостерігається гарна лінійна кореляція:

$$\chi_P = 0,336 \cdot (\chi_M - 0,615),$$

де χ_P - електронегативність за Полінгом;

χ_M - електронегативність за Маллікеном.

Надалі було встановлено, що електронегативність залежить від ефективного заряду атома і стану гібридизації його орбіталей. При цьому чим більший внесок атомної s-орбіталі в гібридну орбіталь, тим вище електронегативність атома:

$$\chi_{sp^3} = 2,6 < \chi_{sp^2} = 2,8 < \chi_{sp} = 3,2$$

В даний час введено поняття про групову електронегативність та розроблено відповідну шкалу. Нижче наведена електронегативність деяких груп атомів:

Група	C $\equiv$ N	C $\equiv$ CH	COOH	CH = O	CH ₃	CF ₃	CCl ₃	CBr ₃
χ	3,4	3,2	2,9	2,8	2,5	3,0	2,9	2,7

Повертаючись до обговорення полярності, слід зазначити, що дипольний момент молекули є величина адитивна, що дорівнює векторній сумі дипольних моментів всіх складових її зв'язків. Так, наприклад, для молекули H₂E з валентним кутом L HЭH = θ , дипольний момент можна обчислити за правилом паралелограма.

Полярність ковалентних зв'язків і молекул, кількісно характеризується дипольним моментом, є найважливішою характеристикою з'єднань і дозволяє з'ясувати особливості їх просторової будови, проводити ідентифікацію ізомерів.

1.4.5. Поляризованість молекул та ковалентних зв'язків

Поляризуємістю молекули називають її здатність до поляризації, тобто. до зміни положення ядер та стану електронної хмари під впливом зовнішнього електричного поля; в результаті такої деформації в молекулі індукується дипольний момент, пропорційний напруженості поля і поляризуємості молекули α :

$$\vec{\mu}_d = \vec{E} \cdot \alpha$$

У разі припинення дії зовнішнього поля молекула повертається у вихідний рівноважний стан.

Зазвичай під впливом зовнішнього поля значною мірою відбувається електронна поляризація; атомна поляризація становить 5-8% від загального значення μ .

В силу прямої пропорційності між поляризуємістю і молекулярною рефракцією (MR_{∞}) останню можна використовувати для якісної оцінки поляризуємості. Обидві ці величини залежать від складу і структури молекул і є адитивними властивостями речовини: можуть бути представлені як суми поляризованих (рефракцій) атомів або зв'язків.

Рефракції атомів і відповідно зв'язків, що включають ці атоми, зменшуються в періоді при збільшенні порядкового номера елемента (табл.4).

Таблиця 4

Залежність рефракцій атомів та зв'язків від положення елемента в періоді

Атом	F	O	N
R	0,81	1,764	2,744
Зв'язок	C - F	C - O	C - N
R	1,44	1,54 (прості ефіри)	1,57

У групі зі збільшенням порядкового номера спостерігається зниження поляризації:

Атом	Cl	Br	I
R	0,81	8,741	13,954

Поляризуємість атома залежить від його стану і оточення (табл.5):

$$R_{Cl} = 9,30 / Cl^-; \quad R_{Cl} = 6,68 / HCl /; \quad R_{Cl} = 5,84 / Cl_2 /.$$

Таблиця 5

Значення рефракції атома азоту у різних сполуках

З'єднання	R
Первинний амін	2,322
Вторинний амін	2,502
Третинний амін	2,840
Нітрil	3,118

Протонування призводить до зниження поляризуємість:

$$MRH_2O = 3,75; \quad MRH_3O^+ = 3,04.$$

Відмінності між розрахованими та вимірними значеннями поляризуємість дозволяють судити про особливості будови та вплив атомів у молекулі.

1.5 З'єднання зі сполученими зв'язками

З'єднаннями зі сполученими зв'язками називають такі які мають у складі своїх молекул ланцюжок кратних і ординарних зв'язків, що чергуються. До них відносяться:

- аліфатичні, що містять подвійні або потрійні зв'язки;
- циклічні ароматичні;
- циклічні неароматичні та антиароматичні.

Аліфатичні сполуки

Особливості будови молекул, як вже було вказано раніше, з пов'язаними зв'язками такі, що π -орбіталі двох сусідніх кратних зв'язків частково перекриваються один з одним в області простого зв'язку, що знаходиться між ними:

Таке перекриття енергетично вигідно, так як призводить до делокалізації електронної щільності і до збільшення параметра L, що тягне за собою зниження потенційної енергії орбіталі (див. співвідношення (3)).

Такий перерозподіл електронної щільності викликає збільшення порядку, а отже, зменшення довжини центрального простого зв'язку і зростання її енергії (табл.6).

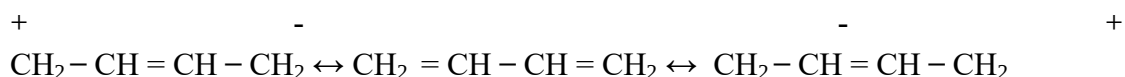
Довжина та енергія деяких простих зв'язків вуглець-вуглець

Зв'язок	Довжина, нм	Енергія, кДж/моль
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$	0,154	356
$= \text{C} - \text{C} =$	0,148	398
$= \text{C} - \text{C} \equiv$	0,144	444
$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$	0,138	503

Особливості будови сполучених з'єднань проявляються на відміну від їх властивостей, у порівнянні з несполученими аналогами:

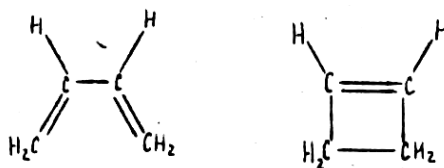
- зрушення в червону область максимумів поглинання та випромінювання в електронних спектрах;
- збільшення поляризуємості;
- зниження потенціалу іонізації;
- утворення 1,4-аддуктів у реакціях приєднання.

Для зображення розподілу електронної щільності в молекулах з'єднань з сполученими зв'язками була запропонована концепція резонансу (мезомерії) - проміжного стану між декількома граничними структурами. Так, розподіл електронної щільності в молекулі бутадієну в рамках методу резонансу виглядає таким чином:



Основні правила написання граничних структур:

1. Розташування атомів та зв'язків у резонансних структурах має бути однаковим та відповідати реальній молекулі. Відмінності між ними полягають лише у розподілі електронної густини. Так, бутадієн-1,3 і циклобутен - не граничні структури, а ізомери:



2. Число неспарених електронів у всіх граничних структурах має бути однаковим. Так, бірадикал $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2$ не є граничною структурою бутадієну.

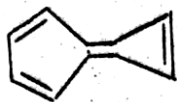
3. Справжня будова молекули не відповідає жодній із можливих граничних структур, а є проміжною.

4. Енергія утворення з'єднання завжди нижча, ніж розрахована для будь-якої з граничних структур.

5. Підвищення енергетичної стабільності граничної структури збільшує її внесок у реальну будову молекули.

Контрольні питання

1. Чим обумовлена спрямованість ковалентного зв'язку?
2. Як пов'язані між собою енергія та довжина ковалентного зв'язку?
3. У чому різниця шкал електронегативності за Полінгом і Маллікеном?
4. У чому полягає адитивність дипольних моментів?
5. Яке з'єднання "ароматичніше" бензол або антрацен? Відповідь поясніть.
6. Поясніть хімічні властивості бензолу з погляду його просторової будови.
7. У чому полягає відмінність хімічних властивостей ароматичних сполук від ненасичених?
8. Чи мають ароматичний характер тіазол та циклопентадієн?
9. Яка із зазначених сполук має ароматичні властивості:
 - аценафтен;
 - аценафтілен?
10. Поясніть наявність дипольного моменту (5,6 Д) у вуглеводню каліцену:



11. Поясніть, чому дипольні моменти фурану та піролу мають протилежні напрямки

2. СИНТЕЗ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

Синтез ароматичних сполук можливо проводити за трьома напрямками, так звані типи перетворення ароматичних сполук:

1 група: введення нових заступників (реакції: сульфування, нітрування, галоїдування).

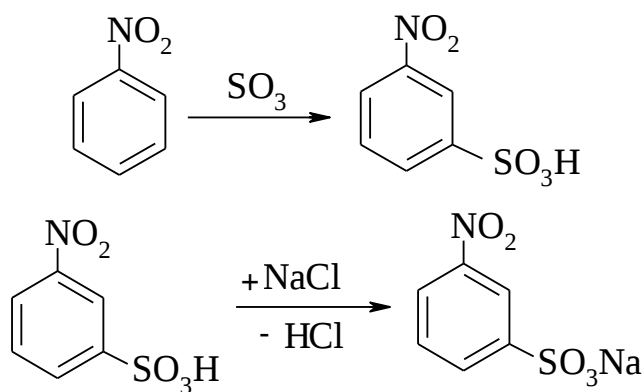
2 група: перетворення заміщають груп (відновлення нітрогрупи, лужне плавлення - заміна сульфогрупи на гідроксигрупу, заміна атома галоїду, взаємний обмін аміно- і оксигрупи, реакції: діазотування, алкілування, ацилювання (аміно- і оксигрупи).

3 група: зміна вуглецевого скелета органічної сполуки

2.1. Реакції перетворення ароматичних сполук I типу

Лабораторна робота 1

3-Нітробензолсульфокислота



Мета роботи: отримання 3-нітробензолсульфокислоти.

Реактиви: нітробензол; 1,5-дінітроантрахінон; олеум (20 %); поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

В колбу наливають 48 г 20 % олеум, підігрівають до 45-45 °С та при перемішуванні додають 12.3 г (0.1 моль) нітробензол протягом 30 хв. Реакційну масу нагрівають до 120 °С і витримують при цій температурі протягом години. Сульфування вважається закінченим, якщо проба реакційної маси повністю розчиняється у воді і не має запаху нітробензолу. Охолоджену до кімнатної температури сульфомасу виливають при перемішуванні в склянку з 50 г змеленої криги.

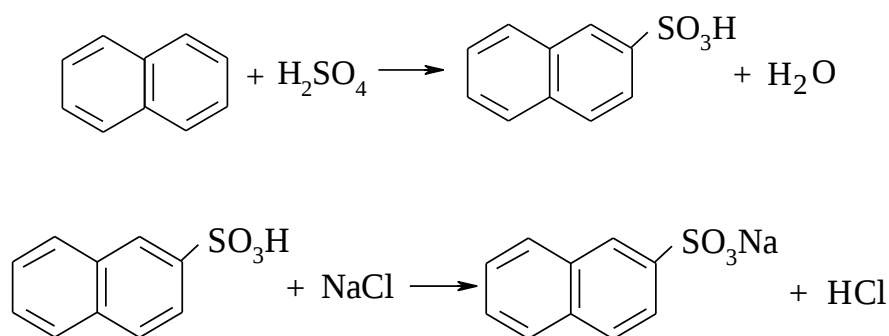
3-Нітробензолсульфокислоту висалюють 22 г повареної солі протягом декілька годин. Кристали натрієвої солі 3-нітросульфокислоти відфільтровують через бєлтинг, промивають насиченим розчином повареної солі, віджимають і сушать.

Практичний вихід продукту 20.5-21.5 г. Продукт містить 90-95 % натрієвої солі 3-нітробензолсульфокислоти, що відповідає 19.0-20.0 г 100 % солі і складає 85-90 % від теоретичного.

Натрієва сіль 3-нітросульфокислоти є проміжним продуктом для отримання метанілової кислоти. У разі застосування її з цією метою пасту натрієвої солі 3-нітробензолсульфокислоти після фільтрування ретельно віджимають на фільтрі, але не промиту розчином повареної солі, розчиняють в 200 мл води и отриманий розчин направляють на відновлення нітрогрупи до аміногрупи.

Лабораторна робота 2

Нафталін-2-сульфокислота



Мета роботи: отримання натрієвої солі нафталін-2-сульфокислоти.

Реактиви: нафталін, сірчана кислота ($d=1,84 \text{ кг/м}^3$); кальцинована сода, поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (100 мл), склянка (300 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

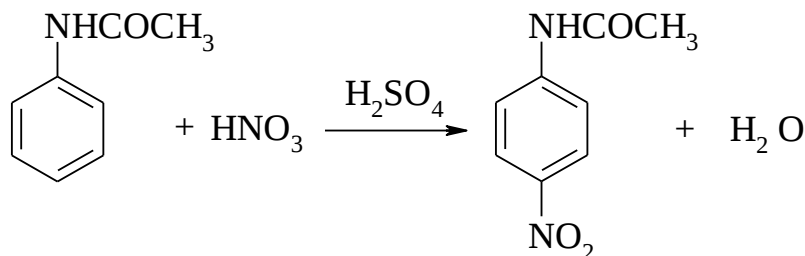
В колбу з мішалкою та термометром завантажують 12,5 мл концентрованої сірчаної кислоти, нагрівають за допомогою пісочної бані до 165°C і при інтенсивному змішуванні додають порціями 17,8 г тонко розтертого в ступці нафталіну. Температуру маси в колбі підвищують до 170°C та втримують при перемішуванні 4 години. Сульфування вважають закінченим, якщо проба реакційної маси повністю розчинна у воді. По закінченню реакції масу обережно додають до 100 г мілко змеленої криги в склянку ємністю 300 мл, яка закріплена в кільце і оснащена мішалкою. Розчин нафталін-2-сульфокислоти фільтрують від нерозчинних домішок. Фільтрат переносять в склянку ємністю 300 мл, закріплена в кільце і оснащена мішалкою, додають до розчину при перемішуванні 20 г мілкої повареної солі. Після витримки 2-3 години натрієву сіль нафталін-2-сульфокислоти фільтрують на воронці Бюхнера, осад віджимають на фільтрі, переносять в чашку Петрі і сушать в сушильній шафі при 100°C .

Практичний вихід – близько 20 г натрієвої солі нафталін-2-сульфокислоти, що складає 60 % від теоретичного.

Безводна нафталин-2-сульфо кислота – біла кристалічна речовина, розчинна у воді, має температуру плавлення 91 °С.

Лабораторна робота 3

4-Нітроацетанілід



Мета роботи: отримання 4-нітроацетаніліду.

Реактиви: ацетанілід; азотна кислота ($d=1.39$); сірчана кислота ($d=1.84$); їдкий натрій (30 % розчин).

Обладнання: колба (200) мл, оснащена мішалкою, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 1-2 години.

Виконання роботи:

У тригорлу шароподібну колбу місткістю 100 мл, з мішалкою, термометром, поміщену в баню з льодом завантажують 32,5 мл концентрованої сірчаної кислоти. При перемішуванні додають 13,5 г сухого тонко стертого в ступці ацетаніліду. Щоб запобігти гідролізу, температура при змішуванні не повинна перевищувати 25 °С. Після повного розчинення ацетаніліду при інтенсивному перемішуванні і гарному охолодженні (сумішшю льоду з повареною сіллю) додають із крапельниці нітрувальну суміш з 7,5 мл 62 % азотної кислоти і 6мл концентрованої сірчаної кислоти на протязі 20 хв.

При нітруванні температура не повинна перевищувати 5 °С, оскільки ця температура сприяє зниженню кількості побічного продукту 2-нітроацетаніліду. Після додавання нітруючої суміші розчин перемішують ще 3 години при температурі 3–5 °С. Відбирають пробу, розбавляють її водою і кип'ятять у пробірці з 30%-м розчином їдкого натру. Відсутність запаху аніліну свідчить про кінець реакції. При позитивному результаті реакційну масу обережно виливають у фарфорову склянку місткістю 250 мл при інтенсивному перемішуванні, яку перед цим завантажують 35 мл води і 35 г дрібно роздробленого льоду.

Суспензію нітроацетаніліду залишають на одну годину при слабкому перемішуванні для формування кристалів, потім фільтрують. Осад ретельно промивають на фільтрі холодною водою до слабо кислих промивних вод за універсальним папірцем ($pH = 3-4$), віджимають на фільтрі і переносять у закріплену на стояку в кільці термостійку склянку місткістю 250 мл з мішалкою та установлену на газовий пальник з азбестовою сіткою.

До сирого нітроацетаніліду додають 150 мл води, інтенсивно перемішують до утворення однорідної суспензії і присипають порціями 0,25 г карбонату натрію до виразної лужної

реакції за універсальним папірцем (pH = 9). Перемішують 5–10 хвилин і після цього суспензію швидко нагрівають до кипіння. У цих умовах гідролізується тільки побічний 2-нітроацетанлід, що переходить у розчин. Потім склянку швидко поміщають у баню з холодною водою, охолоджену до 40÷50 °С. Суспензію фільтрують, ретельно промивають декілька разів холодною водою по 30–40 мл до нейтральної реакції промивних вод за універсальним папірцем. Осад ретельно віджимають на фільтрі та висушують.

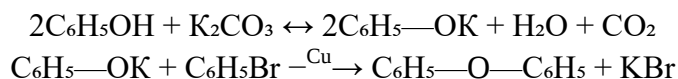
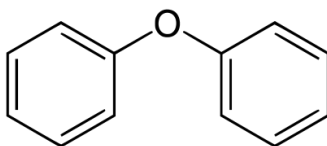
Вихід продукту становить 90 %. 4-нітроацетанлід являє собою жовті кристали з температурою плавлення 216 °С, мало розчинний у воді, добре – у спирті, ефірі, бензолі, хлороформі.

Застосовується як проміжний продукт для отримання 4-нітроаніліну, N-ацетил-1,4-фенилендіаміну, азобарвників та ін.

2.2. Реакції перетворення ароматичних сполук II типу

Лабораторна робота 4

Дифеніловий ефір



Мета роботи: синтез дифенілового ефіру.

Реактиви: фенол; бромбензол; вуглекислий калій, мідь у порошку, розчин їдкого натрію (10 %).

Обладнання: колба круглодонна (250 мл); прилад для перегонки з водяною парою; колба Бунзена; воронка Бюхнера, склянка, термометр, приймач.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

У круглодонну колбу ємністю 250 мл поміщують 17 г фенолу і нагрівають на азбестовій сітці до 42–45°С. Коли фенол розплавиться, нагрів завершують, у колбу додають 15 г проколеного і тонко подрібненого вуглекислого калію (можна використати КОН, з NaOH реакція проходить погано), 10,5 мл сухого свіжо перегнаного бромбензолу і 0,2 г порошку міді. Нагрівають суміш на масляній бані при 210°С протягом 2 год. Потім колбу охолоджують і для вимивання фенолу із сирого дифенілового ефіру додають до реакційної суміші 10%-ий розчин їдкого натрію до основної реакції.

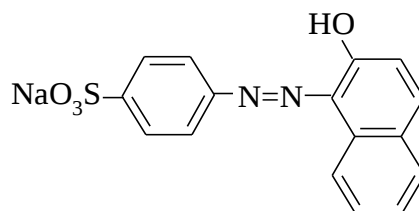
Збирають прилад для перегонки з водяною парою і починають переганяти суміш з водяною парою. Спочатку переганяється бромбензол, що не вступив у реакцію. Як тільки в холодильнику почнуть з'являтися кристали дифенілового ефіру, змінюють приймач і збирають фракцію. Отриманий дифеніловий етер відсмоктують на воронці Бюхнера і сушать на фільтрувальному папері.

Вихід дифенілового ефіру ~ 14 г.

Дифеніловий ефір, забруднений фенолом, жовтіє на світлі і погано кристалізується. Для очищення дифеніловий ефір може бути перекристалізований із 50%-ого етилового спирту. Застосовується як запашна речовина у виробництві миючих засобів та мила.

Лабораторна робота 5

Кислотний помаранчевий



Мета роботи: отримання азобарвника кислотного помаранчевого.

Реактиви: сульфанілова кислота; кальцинована сода; соляна кислота; 20 %-ий розчин нітриту натрію; 2-нафтол; 5 %-ий розчин їдкого натру; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (300 мл), склянка (200 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

Діазотування. У склянці при кипінні готують розчин 0.05 моль сульфанілової кислоти, 3 г кальцинованої соди, 50 мл води. До розчину при енергійному перемішуванні додають 15 мл концентрованої соляної кислоти і охолоджують до 20 °С, потім додаванням криги знижують температуру до 0 °С і діазотують 20 %-им розчином нітриту натрію кількістю 0.05 моль.

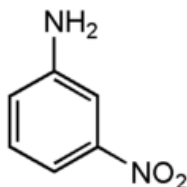
Під час діазотування температура реакційної суміші не повинна бути вище 10-15 °С. Діазосполука частково виділяється у вигляді білих кристалів. Кінець діазотування визначають за допомогою йод-крохмального папірця (див. лаб.роб.2.1).

С п о л у ч е н н я . 0.05 моль 2-нафтола розчиняють у 40 мл 5 %-го розчину їдкого натрію. До приготовленого розчину додають розчин 12.5 г кальцинованої соди в 100 мл води, суміш повинна бути прозорою. Реакційну масу переносять у фарфорову склянку, охолоджують кригою до 0 °С і при перемішуванні поступово додають суспензію діазосульфанілової кислоти. Температурний режим при сполученні 5 °С. Утворюється барвник помаранчевого кольору. Суміш витримують при перемішуванні протягом однієї

години, переносять в колбу, нагрівають до повного розчинення осаду, фільтрують і з гарячого розчину висалюють барвник при додаванні 50 г повареної солі. Суміш охолоджують до 50 °С і фільтрують, барвник сушать при температурі 100 °С

Лабораторна робота 6

1-Аміно-3-нітробензол



Мета роботи: синтез 1-аміно-3-нітробензолу відновленням 1,3-динітробензолу з послідуною перекристалізацією.

Реактиви: 1,3-динітробензол; сульфід натрію.

Обладнання: круглодонна колба; воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 2-3 години.

Виконання роботи:

У круглодонну колбу місткістю 200-250 мл наливають 50 мл води та нагрівають до 85 °С. Потім гарячу воду вносять 10 г тонко подрібненого 1,3-динітробензолу. Енергійно перемішують вміст колби до отримання тонкої суспензії 1,3-динітробензолу і поступово приливають розчин 25 г кристалічного сульфиду натрію в 20 мл води.

Закінчення реакції відновлення встановлюють наступною пробою: на фільтрувальному папері змочують краплю реакційної маси розчином сульфиду міді або заліза (CuSO_4 або FeSO_4). Якщо чорна пляма сульфиду міді або заліза, що утворюється, не зникає протягом 20 с, то реакцію вважають закінченою. Якщо чорна пляма не утворюється, то розчин додають 1-2 г сульфиду натрію.

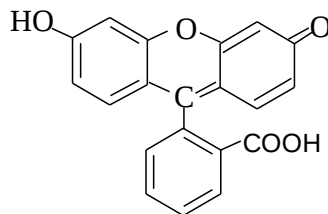
Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури та залишають на ніч. Осад 1-аміно-3-нітробенеолу, що випав, відсмоктують і перекристалізують з води. Вихід 1-аміно-3-нітробензолу близько 5 г.

1-аміно-3-нітробензол (м-нітроанілін) - тверда речовина, що кристалізується з етанолу у вигляді жовтих голок, розчинний в ефірі, помірно в бензолі. Температура кипіння 305 °С з розкладанням; температура плавлення 110-112 °С. Молекулярна вага 138.

2.3 Реакції перетворення ароматичних сполук III типу

Лабораторна робота 7

Діоксифлуоран



Мета роботи: отримання діоксифлуорану методом конденсації.

Реактиви: фталевий ангідрид, резорцин, нітробензол, хлористий цинк, кальцинована сода, соляна кислота, хлористий натрій.

Обладнання: залізний тигель, круглодонна колба (150 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 3-4 години.

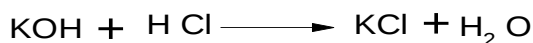
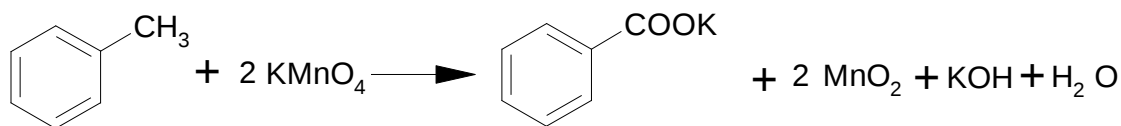
Виконання роботи:

0.033 моль фталевого ангідриду ретельно перемішують у ступці з 0.066 моль резорцину, суміш нагрівають в залізному тиглі на масляній бані до 180 °С. До плаву, поступово при перемішуванні, додають 3 г хлористого цинку (безводн.) і підвищують температуру до 210 °С та витримують 1-2 години поки плав не загусне до твердого стану.

Охолоджений крихкий плав ретельно перетирають у ступці, завантажують у колбу, додають 70 мл води, 3 мл соляної кислоти (густина 1.19 кг/дм³) і кип'ятять 30-40 хвилин. Отриманий флуоресцеїн відфільтровують, промивають водою до нейтральної води і сушать при температурі 80-90 °С. Діоксифлуоран належить до класу трифенілметанових барвників, а саме ксантенових, відомий під назвою флуоресцеїн.

Лабораторна робота 8

Бензойна кислота



Мета роботи: синтез бензойної кислоти методом окиснення толуолу, через стадію отримання бензоату калію.

Реактиви: толуол; перманганат калію; соляна кислота.

Обладнання: круглодонна колба (150 мл), склянка, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

У круглодонну колбу поміщають 0,02 моля толуолу (обережно, вдихання пари толуолу діє на нервову систему), 0,02 моля тонко здрібненого перманганату калію і 75 мл води. Суміш колби нагрівають на піщаній бані протягом 2-3 годин при постійному перемішуванні до знебарвлення розчину. Якщо розчин після нагрівання залишається забарвленим у рожевий колір, то додають краплями етиловий спирт і невелику кількість щавлевої кислоти (ці домішки остаточно знімають залишок перманганату, і розчин знебарвлюється).

Після закінчення реакції та охолодження реакційну масу фільтрують на лійці Бюхнера, виділений осад двоокису марганцю два рази промивають невеликою кількістю гарячої води. Об'єднаний фільтрат випарюють на водяній бані (чи в чашці на піщаній бані) до об'єму 15–20 мл. Знову фільтрують і осад промивають один раз 5 мл гарячої води. Фільтрат підкислюють розчином розбавленої (1:1) соляної кислоти (папірець Конго), причому бензоат калію перетворюється у вільну бензойну кислоту.

Бензойну кислоту, що випала, фільтрують на маленькій лійці Бюхнера, промивають невеликою кількістю холодної води і висушують.

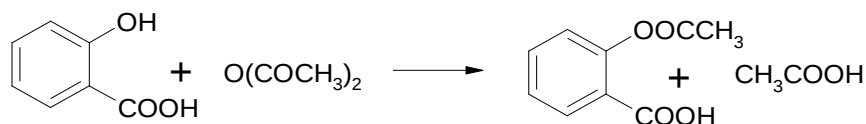
Вихід бензойної кислоти близько 2 г.

Бензойна кислота являє собою кристалічну речовину, важко розчинну в холодній воді (0,2 г у 100 мл води при 18 °С і 2,2 г при 75 °С), добре розчинну в хлороформі, ацетоні, чотирихлористому вуглецеві, бензолі, метиловому спирті.

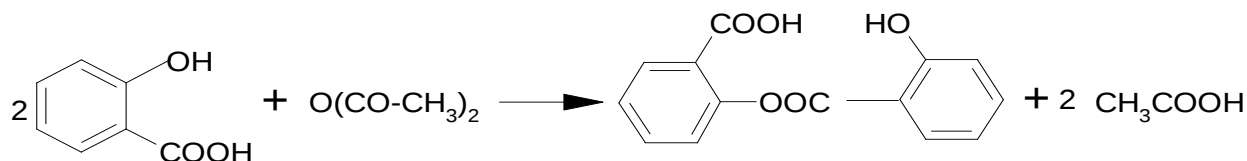
Молекулярна вага 122,12, температура плавлення 122,3 °С, температура кипіння 250 °С. Бензойна кислота і її похідні застосовуються в харчовій промисловості, виробництві фармацевтичних препаратів, у парфумерії тощо.

Лабораторна робота 9

Ацетилсаліцилова кислота



Побічна реакція:



Мета роботи: синтез ацетилсаліцилової кислоти методом ацилювання.

Реактиви: саліцилова кислота, оцтовий ангідрид.

Обладнання: круглодонна колба (150 мл), склянка, воронка Бюхнера, колба Бунзена, термометр.

Тривалість: 3-4 години.

Виконання роботи:

У круглодонну тригорлу колбу місткістю 50 мл, зі зворотним холодильником, мішалкою і термометром, поміщають 0,06 моля оцтового ангідриду і при перемішуванні невеликими порціями протягом однієї години додають 0,04 моля саліцилової кислоти. Реакційну суміш обережно нагрівають на водяній бані так, щоб температура в масі не перевищувала $85 \div 88^\circ\text{C}$. Перегрівання реакційної маси призводить до зменшення виходу і забрудненню ацетилсаліцилової побічними продуктами.

Після загрузки саліцилової кислоти продовжують розмішування при температурі $85 \div 90^\circ\text{C}$ протягом $2 \div 2,5$ годин. Нагрівання припиняють і, не виймаючи колбу з бані, дають реакційній масі охолонути до $65 \div 70^\circ\text{C}$. При цій температурі додають 7 г крижаної оцтової кислоти і при розмішуванні залишають масу охолоджуватися до кімнатної температури, при якій викристалізовується аспірин, що утворився. Його фільтрують, добре віджимають і беруть пробу для визначення чистоти продукту. Для цього близько 0,02 г продукту розчиняють у 3 мл спирту, додають $2 \div 2,5$ мл води і краплю розчину хлорного заліза. При цьому розчин не повинний давати фіолетового забарвлення. Поява фіолетового забарвлення вказує на присутність саліцилової кислоти. Поява каламуті при додаванні води до спиртового розчину аспірину свідчить про присутність побічних продуктів, не розчинних у воді, що утворилися в результаті перегріву реакційної маси.

Ацетилсаліцилова кислота, добре віджата на лійці, містить у вигляді домішок сліди оцтової кислоти, що легко випаровується під час сушіння при температурі $35 \div 40^\circ\text{C}$.

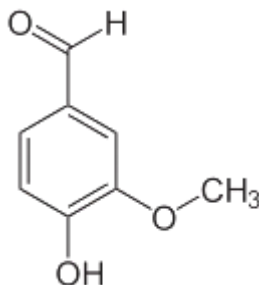
Вихід продукту $90 \div 95\%$.

Ацетилсаліцилова кислота – безбарвні кристали у вигляді голок або пластинок слабо кислого смаку; погано розчинний у воді, добре – у водяних розчинах лугів. Молекулярна вага 180,16; температура плавлення $136,5^\circ\text{C}$. Широкого застосування набув у медицині як жарознижувальний і безпечний засіб - Аспірин.

2.4 Ароматичні сполук з рослинної сировини

Лабораторна робота 10

3-Метокси-4-оксибензальдегід (Ванілін)



Мета роботи: отримання 3-метокси-4-оксибензальдегіду.

Реактиви: рослинний субстрат, їдкий натрій 20 %-ий розчин, сульфат міді кристалогідрат, сірчана кислота, бензол.

Обладнання: Колба об'ємом 1 літр з магнітною мішалкою;

Тривалість: 2-3 години.

Виконання роботи:

У колбу об'ємом 1 літр з магнітною мішалкою, завантажували 23,3 г субстрату, 10 мл води, 3,13 г кристалогідрат сульфату міді і 20 мл 20%-го розчину NaOH. Колбу нагрівають до 160°C і протягом 20 хв дозуючим насосом додають 80 мл 20% розчину лугу. Реактор продовжували нагрівати з перемішуванням ще 10 хв підтримуючи робочу температуру 160°C. Потім реактор охолоджували, вміст нейтралізували 30%-ою сірчаною кислотою до pH 3-4. 3-метокси-4-оксибензальдегід екстрагують бензолом в три прийоми, кристалізують, фільтрують осад, сушать.

Ванілін визначають вичерпною екстракцією хлороформом з подальшим аналізом методом ГРХ. Концентрація в реакційній масі склала 12,7 г/л у перерахунку на кінцевий обсяг реакційної маси. Вихід ваніліну в розрахунку на масу згнилої соснової деревини - 10,8 мас.%, витрата лугу в розрахунку на кілограм ваніліну, що утворився, - 12,2 г. Використовується в харчовій та косметичній промисловості як добавка, що корегує аромат готового продукту.

Контрольні запитання:

1. Які типи перетворення ароматичних сполук існують?
2. До якого типу реакції відноситься реакція нітрування?
3. Як впливає на електронну щільність ароматичної сполуки присутність електронодонорного замісника (замісники I роду)?
4. Як впливає на електронну щільність ароматичної сполуки присутність електроноакцепторного замісника (замісники II роду)?
5. Які властивості набуває ароматичні сполуки при введенні сульфогрупи?
6. Які типи перетворення впливають на C-C будову ароматичних сполук?
7. Які реакції використовують для синтезу синтетичних азобарвників?
8. Дати визначення, що таке ароматичність.
9. Який тип зв'язків утворює ароматичне кільце?
10. Який хімічний метод захисту аміно- групи в ароматичній сполуці?

3. ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ

Розрахункове завдання (вид індивідуального завдання)

№ з/п	Назва індивідуального завдання та (або) його розділів	Терміни виконання (на якому тижні)
1	Зробити матеріальні, теплові, технологічних розрахунки отримання: 1. натрієва сіль нафталін-2-сульфокислоти 2. натрієва сіль нафталін-1-сульфокислоти 3. антрахінон-1-сульфокислота 4. антрахінон-2-сульфокислота 5. 1,5-динітроантрахінон 6. 1-нітронафталін 7. натрієва сіль <i>n</i> -толуолсульфокислоти 8. 1,3-динітробензол 9. 3-нітрбензолсульфокислота 10. 4-нітроацетанілід 11. бензойна кислота 12. антрахінон 13. аміноацетанілід 14. 1-амінонафталін 15. 1,3-динітробензол -16. 1-аміно3-нітробензол 17. 3-нітробензойна кислота 18. метанілова кислота 19. тіосаліциловая кислота 20. 1-амінонафталін	6-14
2	Особливості підготовки розрахункових робіт. Розрахункова робота за даною дисципліною повинна представляти собою сукупність аналітичного огляду науково-технічної літератури та існуючих підприємств, що використовують харчові добавки у виробництві продукції, викладення сучасних результатів та досягнень по темі роботи, опис сучасних аналітичних лабораторій з контролю якості, методик та приладів, що використовуються в аналізах, порівняльний опис методів і методик дослідження об'єктів (харчових добавок).	

	В розрахунковій роботі необхідно використати матеріали нормативної документації (ДСТУ, ТУ) та листи специфікацій на досліджувані об'єкти. Розрахункова робота повинна містити наступну інформацію: 1. Характеристика виробництва, що використовує харчові добавки певних груп: - місія виробництва; - асортимент продукції; - характеристику сировини, напівфабрикатів, матеріалів; - компанії-конкуренти в області та на території України. 2. Складання карти аналітичного контролю сировини та виробничого контролю процесу за запропонованою схемою. 3. Обґрунтування вибору лабораторного обладнання та хімічних реактивів для аналітичного контролю сировини (харчових добавок) та виробничого процесу: - найменування обладнання та його характеристика; - фірма-виробник (з посиланням на аналоги інших виробників); - технічні характеристики обладнання; - орієнтована вартість обладнання. 4. Виконати компоновку обладнання в лабораторії з врахуванням вимог безпеки, зручності його обслуговування та ремонту. За змістом розрахункова робота не повинна повторювати роботи, що були виконані іншими студентами в попередніх семестрах.	
--	---	--

3	<u>Оформлення розрахункової роботи.</u> Розрахункова робота повинна складатися з наступних необхідних елементів: - титульний аркуш (приклад оформлення дає викладач); - зміст; - вступ; - розділ 1; - розділ 2; - розділ 3; - висновок; - список джерел інформації. Мова написання роботи – українська. Обов’язкова - презентація, виконана у Microsoft Power Point. Параметри сторінки: - орієнтація книжна; - поля: верхнє та нижнє – 2,0 см; ліве – 2,5 см; праве – 1,5 см. Шрифт – Times New Roman. Розмір шрифту – 14. Абзац – відступ 1,25 см. Інтервал міжстроковий – 1,5 строки. Вирівнювання тексту – по ширині. Колір шрифту – АВТО (чорний). Кожний структурний елемент (зміст, вступ та інш.) друкується з нової сторінки. Назви структурних елементів друкуються ВЕЛИКИМИ літерами напівжирним шрифтом (наприклад, ЗМІСТ та інш.) і вирівнюються по центру без абзацного відступу. Після назви структурного елементу йдуть два міжстрокові інтервали у 1,5 строки. Назви заголовків (в тому числі, назви таблиць та рисунків) друкуються з Першої великої літери напівжирним шрифтом (наприклад, Фізико-хімічні показники сировини та інш.) і вирівнюються по центру без абзацного відступу. До і після заголовків (в тому числі, назв таблиць та рисунків) ставиться один міжстроковий інтервал у 1,5 строки. Друк таблиць дозволяється з використанням 10 або 12 розміру шрифту та одинарного міжстрокового інтервалу. Рисунки і таблиці нумеруються. Нумерація наскрізна.	
---	--	--

	Оформлення назви таблиці з абзацного відступу перед таблицею: Таблиця 1 – Назва таблиці. Оформлення назви рисунку з абзацного відступу після рисунку: Рисунок 1 – Назва рисунку. Текст латиницею (та іншими іноземними мовами) друкується курсивом. У список використаних джерел слід включити всі джерела, які нумеруються в порядку їх цитування в тексті. Список джерел інформації оформлюється у відповідності до ДСТУ 7.1:2006. Система стандартів з інформації, бібліотечної та видавничої справи. Бібліографічний запис. Бібліографічний опис. Загальні вимоги та правила складання. Зразки оформлення посилань у списку використаних джерел: http://www.ukrbook.net/zakony/prykl_bib_zap.pdf Текст роботи повинен містити посилання на джерела інформації у квадратних дужках із зазначенням номера джерела у списку використаних джерел. Приклад: Текст [1,5,8]. Розрахункова робота здається викладачу у супроводі з презентацією роботи.	
--	---	--

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Техніка лабораторних робіт: Навчально-методичний посібник / Гирина Н. П., Ковальчук І. С., Шляніна А. В. – К., 2017. – 72 с.
2. Особливості дотримання техніки безпеки при роботі в біохімічній та хімічній лабораторіях: навч. посібник для студентів та викладачів вузів / К. В. Александрова, В. М. Швець, М. В. Дячков, Д. А. Васильєв. - Запоріжжя: [ЗДМУ], 2017. – 76 с.
3. О.М.Букачук, Н.О.Риндич, Ю.М.Андрійчук. Методи галогенування органічних сполук. Навчальний посібник. – Чернівці: Рута, 2008. – 84 с.
4. Букачук О.М., Скрипська О.В., Кушнір О.В. Реакції алкілювання та ацилювання в органічному синтезі: Навчальний посібник. – Чернівці, 2008. 88с.
5. Загальна хімічна технологія і промислова екологія: Навчальний посібник В. І. Бойко, Т. С. Нінова.–Черкаси: Видавничий, 2013. – 216 с.
6. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Загальна хімічна технологія органічних речовин» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання / Т.В. Фалалєєва, С.В. Жирнова, Т.О. Овсяннікова, А.П. Белінська, В.В. Анан'єва – Харків: НТУ «ХПІ», 2018. – 28 с.
7. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Технологія лікарських засобів» / Т. В. Фалалєєва, С. В. Жирнова, Тімофєєв С.В. – Харків: НТУ «ХПІ», 2024. – 32 с .
8. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу" Контроль якості у виробництві косметичних засобів" Автори / Т.О. Овсяннікова, С.В. Жирнова, А.П. Белінська, С.О. Петров, О.М. Чаплигіна // НТУ "ХПІ" – Харків: ТОВ "Планета-Прінт", 2021.
9. Методичні вказівки до лабораторних занять з курсів" Хімія і технологія харчових добавок" та " Хімічна інженерія харчових добавок". Розділ" Речовини, що продовжують терміни зберігання готової продукції" / В.В. Анан'єва, А.П. Белінська, С.О. Петров, О.В. Циганков // НТУ "ХПІ" - Харків: Національний науковий центр, «Харківський фізико-технічний інститут», 2020. – 27 с.
10. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу" Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів" / Т.В. Фалалєєва, В.Б. Дістанов, С.О. Петров, Л.С.Мироненко, Т.В.Школьнікова // НТУ "ХПІ" – Харків: Національний науковий центр, «Харківський фізико-технічний інститут», 2019. – 42 с.
11. Матеріальні технологічні і теплові розрахунки в курсовому та дипломному проектуванні [Електронний ресурс] : навч.-метод. посібник / Т. В. Фалалєєва, С. В. Жирнова, С. О. Петров ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Електрон. текст. дані. – Харків, 2024. – 142 с. <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/73266>

Зміст

Вступ	3
1. Загальні поняття ароматичності	5
1.1. Загальні властивості ароматичних сполук	5
1.2 Властивості π- та σ- зв'язків	6
1.3. Типи перетворення ароматичних сполук.....	10
 Контрольні запитання.....	22
 2. Синтез ароматичних сполук	23
2.1 Реакції перетворення ароматичних сполук I типу сполук	23
Лабораторна робота 1	23
Лабораторна робота 2	24
Лабораторна робота 3	25
2.2. Реакції перетворення ароматичних сполук II типу	26
Лабораторна робота 4	26
Лабораторна робота 5	27
Лабораторна робота 6	28
2.3 Реакції перетворення ароматичних сполук III типу	29
Лабораторна робота 7	29
Лабораторна робота 8	29
Лабораторна робота 9	30
2.4. Ароматичні сполуки з рослинної сировини	31
Лабораторна робота 10	31
 Контрольні запитання.....	32
 3. Індивідуальне завдання	33
 Список літератури	37

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних та практичних робіт з курсу

«Хімія і технологія ароматичних сполук»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
2024

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних та практичних робіт з курсу
«Хімія і технологія ароматичних сполук»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

денної та заочної форм навчання

Укладачі:
ФАЛАЛЄЄВА Тетяна Василівна
ДІСТАНОВ Віталій Баламірович
ПЕТРОВ Сергій Олександрович

в авторській редакції

Національний технічний університет,
«Харківський політехнічний інститут»
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2