

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

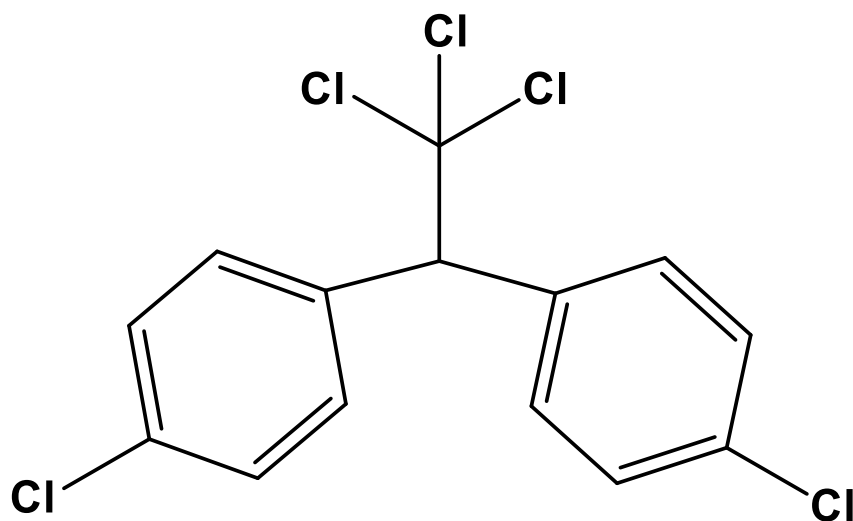
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

І. С. Зайцева, С. О. Комихов

ОРГАНІЧНІ ЗАБРУДНЮВАЧІ ДОВКІЛЛЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 2 курсу денної та заочної форм навчання
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
за спеціальностями 101 – Екологія,
183 – Технології захисту навколишнього середовища)*



Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2021

Зайцева І. С. Органічні забруднювачі довкілля: конспект лекцій для студентів 2 курсу денної та заочної форм навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 101 – Екологія, 183 – Технології захисту навколишнього середовища) / І. С. Зайцева, С. О. Комихов; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 75 с.

Автори:

канд. хім. наук, доц., доц. кафедри хімії та інтегрованих технологій
Харківського національного університету
міського господарства імені О. М. Бекетова І. С. Зайцева,
канд. хім. наук, доц., доц. кафедри прикладної хімії Харківського
національного університету імені В. Н. Каразіна С. О. Комихов

Рецензент

В. А. Чебанов, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук,
професор, завідувач кафедри прикладної хімії Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2016

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Класифікація забруднювачів довкілля.....	5
Змістовий модуль 1 Нафтопродукти.....	6
Тема 1 Аліфатичні сполуки.....	6
1.1 Насичені гідрогенкарбони.....	8
1.2 Ненасичені гідрогенкарбони	19
1.2.1 Алкени.....	19
1.2.2 Алкіни. Дієни.....	31
Тема 2 Ароматичні сполуки.....	36
Змістовий модуль 2 Поверхнево-активні речовини.....	39
Тема 3 Загальні уявлення про ПАР. Неіоногенні ПАР.....	39
Тема 4 Аніонні ПАР.....	46
4.1 Естери. Жири.....	46
4.2 Естери неорганічних кислот.....	51
Тема 5 Катіонні ПАР.....	55
Змістовий модуль 3 Галогенвмісні сполуки.....	60
Тема 6 Галогенвмісні сполуки.....	60
Рекомендовані джерела.....	74

ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Органічні забруднювачі довкілля» розроблений для студентів, які навчаються за спеціальностями *101 – Екологія* та *183 – Технології захисту навколишнього середовища*. Мета курсу – надати студентам основну теоретичну базу, достатню для розуміння хімічної будови та властивостей основних органічних забруднювачів довкілля.

Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни «Органічні забруднювачі довкілля», включає 6 тем: 1. Аліфатичні сполуки. 2. Ароматичні сполуки. 3. Загальні уявлення про ПАР. 4. Аніонні та неіоногенні ПАР. 5. Катіонні ПАР. 6. Галогенвмісні сполуки.

У межах лекційного курсу студент має ознайомитись з основними типами органічних забруднювачів (нафтопродукти, сурфактанти, пестициди та інші), їх хімічною природою, хімічними властивостями і характером шкоди, яку вони наносять організму людини і навколишньому середовищу.

Пропонується розглянути властивості основних класів органічних сполук, структура яких лежить в основі речовин-забруднювачів навколишнього середовища (аліфатичні та ароматичні гідрогенкарбони, аміни та алкіламонієві солі, галогеналкани та арилгалогеніди) та згадати основи їх хімічних перетворень: класифікацію органічних реакцій відповідно до характеру розриву зв'язку та відповідно до класу органічної сполуки.

Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт і складання диференційованого заліку. Автори мають надію, що конспект допоможе студенту у надбанні базових знань, що стануть основою вивчення спецдисциплін; суттєво підвищать їх загальноосвітній рівень та допоможуть розширити професійний світогляд. Отримані знання дадуть майбутньому фахівцю міцну фундаментальну фазу та можливість впевнено орієнтуватись в хімічних проблемах забруднень навколишнього середовища.

КЛАСИФІКАЦІЯ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ДОВКІЛЛЯ

1. За різновидом забруднення:

- хімічні (неорганічні та органічні речовини);
- фізичні (теплове забруднення);
- біологічні (бактерії, спори).

2. За характером забруднення:

- забруднення повітря, води, ґрунту тощо.

3. За джерелом забруднення:

- промислові відходи (різних видів промисловості);
- побутові відходи (харчові, нехарчові).

4. За токсичністю.

Токсичність – здатність згубно впливати на живі організми.

Кількісно, **токсичність** – це величина, зворотна летальній дозі АБО напівлетальній дозі LD50 (дозі речовини, яка призводить до загибелі 50% тварин досліджуваної групи)

- надзвичайно токсичні – LD50 < 15 mg/kg (тетрахлородибензодіоксин – 0,5 мг/кг);
- високотоксичні – LD50 15–150 mg/kg (Нікотин – 50 мг/кг);
- помірно токсичні – LD50 151–1500 mg/kg (аспірин – 200 мг/кг);
- малотоксичні – LD50 > 1 500 mg/kg (Етанол – 7 060 мг/кг).

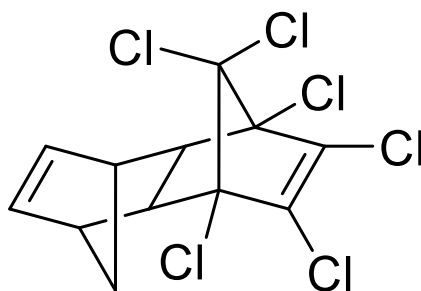
5. За стійкістю забруднення.

Стійкість органічних забруднювачів включає кілька параметрів:

- 1) токсичність;
- 2) хімічна стійкість;
- 3) біоаккумулятивність;
- 4) здатність розповсюджуватись через атмосферу та іншим чином;
- 5) шкода для довкілля і для людини.

Стокгольмська конвенція зі стійких органічних забруднювачів (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants), 2001 рік – визначає перелік органічних сполук – стійких забруднювачів: початковий список (2001 рік) – 12 сполук (головним чином, галоген- та сульфуропохідних), додатковий список (2009 рік) – 9 сполук. До конвенції приєдналися 181 країна та Європейський Союз.

Приклад сполуки – стійкого забруднювача – альдрин – хлоровмісний інсектицид, який широко застосовувався до 1990 років, наразі у більшості країн заборонений:



Хімічні забруднювачі:

1. Неорганічні: H^+ (кислоти та їх промислові відходи), NH_3 (добрива), Hg^{2+} (важкі метали)

2. Органічні:

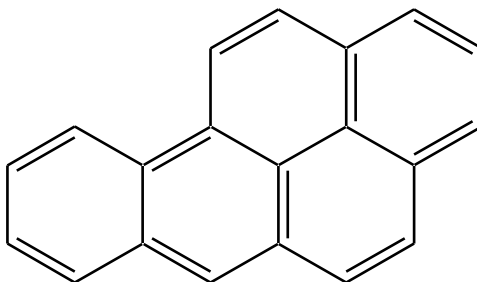
- поверхнево-активні речовини (ПАР);
- нафтопродукти;
- галогенпохідні;
- органічні розчинники як відходи виробництв;
- харчові відходи.

Мета курсу: ознайомити з хімічною будовою основних органічних забруднювачів довкілля та їх основними хімічними властивостями, характеристиками та особливостями біологічної дії.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1 НАФТОПРОДУКТИ

Тема 1 Аліфатичні сполуки

Розглянемо сполуку, будова якої показана нижче. Це бензопірен, який міститься у тютюновому димі, у кам'яновугільній смолі, у сирій нафті, здатний утворюватись при неповному згорянні будь-якого органічного матеріалу. Накопичується у ґрунті, звідти потрапляє у харчові продукти. У харчових продуктах утворюється безпосередньо в результаті коптіння або жарки. Канцероген, мутаген; у організмі акумулюється. Людина отримує з харчуванням $\sim 0,05$ мкг бензопірену на добу, одна сигарета додає приблизно стільки ж. Рекомендована ВОЗ норма – не більше 0,36 мкг/доба.



Виникають запитання:

1) до якого класу органічних сполук належить бензпирен?

2) які хімічні властивості має ця сполука?

Щоб відповісти на ці і подібні запитання, спочатку потрібно згадати будову атома Карбону і типи хімічних зв'язків у органічних сполуках, далі – які сполуки відповідають тому чи іншому типам хімічних зв'язків.

Розглядаючи структуру органічних речовин, слід звернути увагу на наступне:

1) кожний кут або перехрестя відповідає атому Карбону;

2) кожна пряма лінія відповідає хімічному зв'язку; зв'язки бувають одинарні, подвійні (і, до речі, потрійні);

3) оскільки Карбон зазвичай є чотиривалентним, недостатню кількість хімічних зв'язків уявно доповнюють зв'язками С–Н, тобто, якщо певний Карбон у наданій структурі містить три зв'язки, це означає, що він має ще один зв'язок С–Н (до сумарної валентності 4), якщо два зв'язки – тоді ще два зв'язки С–Н і т. д. Інакше кажучи, атоми Карбону і Гідрогену при зображенні структури часто пропускають, щоб запобігти інформаційній надлишковості.

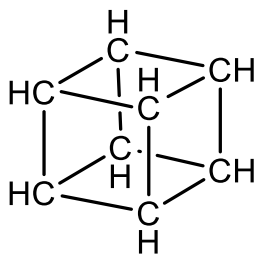
Таким чином, ми зараз стисло розібрали принципи аналізу молекулярної будови органічної сполуки. При цьому однак виникає запитання – навіщо нам це потрібно, і що нам надає такий аналіз? Яка нам користь від знання молекулярної будови?

Для того, щоб відповідати на подібні питання, треба бути знайомим з низкою теоретичних питань органічної хімії, зокрема, більш детальною будовою атома Карбону, **принципами розриву і утворення хімічних зв'язків**, знати **основні класи органічних сполук** і орієнтуватись у їх хімічній поведінці.

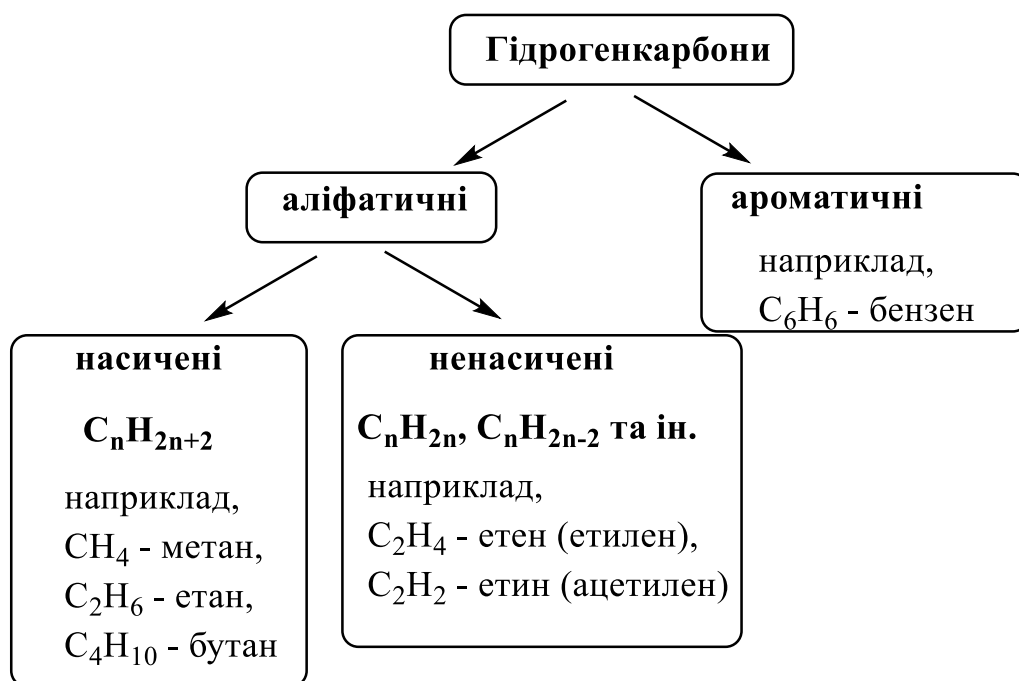
Наприклад, на основі наведеної вище структури фахівець може зробити такі висновки: сполука, наведена вище, належить до класу гідрогенкарбонів; циклічних гідрогенкарбонів; містить подвійні зв'язки, є ароматичним гідрогенкарбоном, тому виявляє властивості ароматичних сполук – легко вступає в реакції електрофільного заміщення.

Гідрогенкарбони – це найпоширеніший клас органічних сполук, молекули яких містять лише атоми Карбону та Гідрогену. Ці сполуки відіграють величезну роль, тому що вони є одним з основних джерел енергії.

Більшість гідрогенкарбонів отримують з природного газу, нафти, кам'яного вугілля тощо. Деякі з них – найбільш складні – можуть бути отримані в результаті багатостадійного органічного синтезу, як, наприклад, кубан:



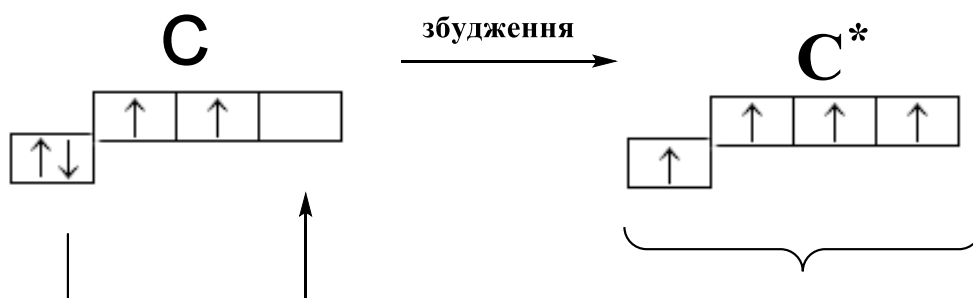
Загальна формула гідроуглеводів C_nH_m . Залежно від ступеня насиченості (співвідношення n та m) гідроуглеводи ділять на насичені (C_nH_{2n+2}) і ненасичені ($m < 2n+2$)



У цьому розділі ми розглянемо будову насичених й ненасичених гідроуглеводів і хімічні реакції, притаманні хімічному класу цих речовин.

1.1 Насичені гідроуглеводи

Щоб розглянути будову гідроуглеводів, необхідно розглянути електронну будову атома Карбону. Атом Карбону на зовнішньому енергетичному рівні має чотири електрони, у стані збудження здатен утворювати максимально чотири ковалентні зв'язки (рис. 1.1):



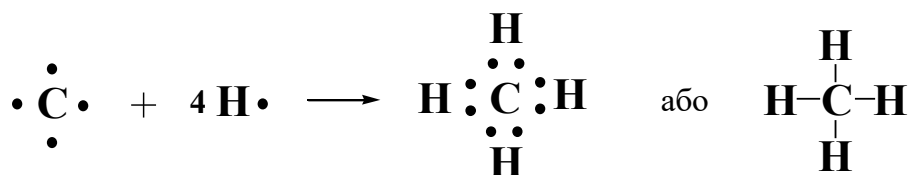


Рисунок 1.1 – Електронна будова атома Карбону та утворення ковалентних зв'язків з атомом Гідрогену

Як бачимо, Карбон є чотиривалентним, відповідно, атом Карбону може утворювати чотири зв'язки з чотирма (**чотирикоординований Карбон**), трьома (**трикоординований карбон** – у випадку, якщо з одним атомом у нього є подвійний зв'язок) або з двома атомами (**двокоординований Карбон** – якщо з одним атомом потрійний зв'язок або з двома атомами подвійні зв'язки) Рис. 1.2. Ці три стани атома Карбону мають різну геометрію (звернути вагу на величину валентного кута); наявність того чи іншого типів карбону у молекулі визначає тип хімічного зв'язку і, відповідно, хімічні властивості речовини.



Рисунок 1.2 – Три стани атома Карбону у органічних молекулах

Уявімо, що атом Карбону утворює чотири ковалентні зв'язки з атомами Гідрогену, тоді ми отримаємо молекулу метану (CH_4) – першого представника ряду насичених гідрогенкарбонів. Молекула метану не є планарною, тому що чотирьом атомам Гідрогену, координованим навколо атома Карбону, енергетично вигідно знаходитись найбільш віддалено один від одного. Така структура реалізується в тетраедричній будові:

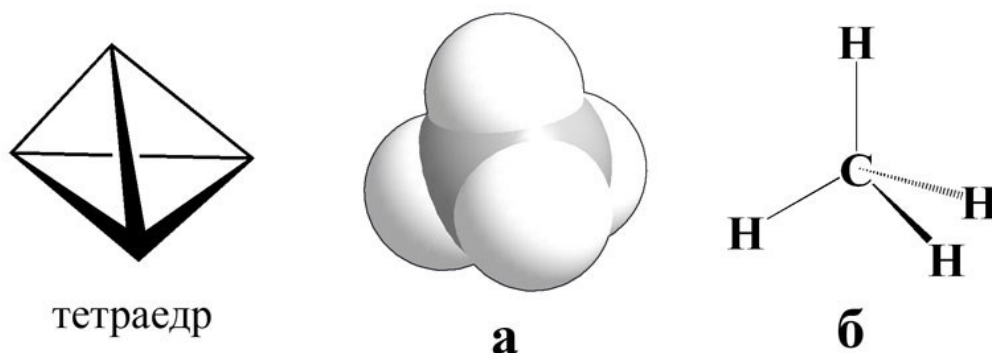
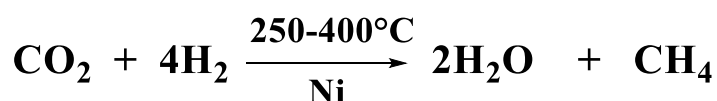
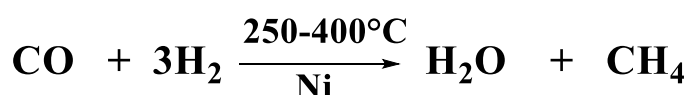
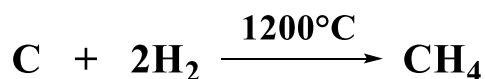
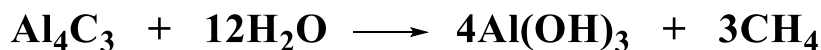


Рисунок 1.3 – Просторова будова молекули метану

Метан CH_4 – газ, без запаху, т. кип $-167,7\text{ }^\circ\text{C}$; основна складова природного газу, нафтового газу, болотного газу. Горить; вибухає при концентрації в повітрі 3.5-15%. Токсичну дію пов'язують з кисневим голоданням. Побутовий газ – містить токсичну домішку з сильним запахом!



Важливою особливістю атома Карбону є здатність утворювати міцні ковалентні зв'язки з іншими атомами Карбону. Слід зазначити, ця особливість є досить унікальною, притаманною саме атомам Карбону, й зумовлює усю різноманітність органічних сполук. Атоми деяких інших елементів (S, Se, P і т.і.) також здатні утворювати такі зв'язки, але вони менш стійкі, такі сполуки не мають тієї різноманітності, що у сполук з карбоновими ланцюгами.

Найпростішою молекулою, що містить один C–C зв'язок є молекула етану – другого представника ряду насичених гідрогенкарбонів.

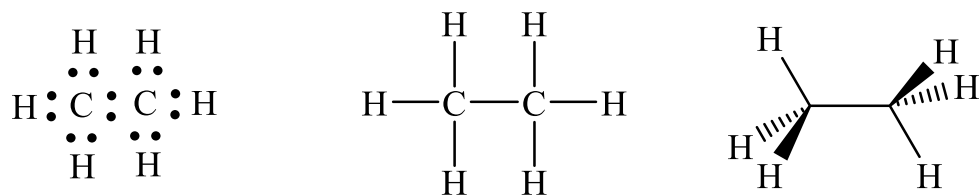
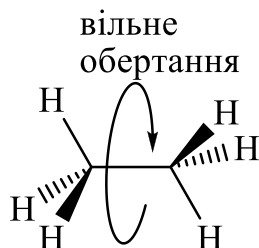
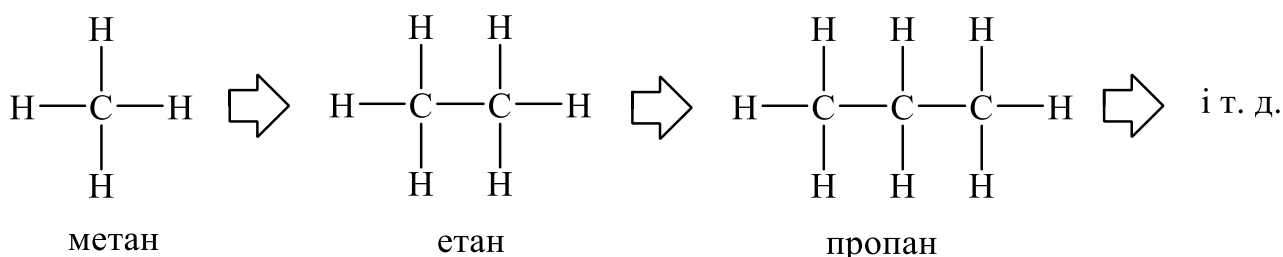


Рисунок 1.4 – Електронна, структурна та просторова формули етану

Важливою особливістю будови всіх сполук, що містять одинарний C–C зв'язок, є наявність вільного обертання навколо цього зв'язку, яке може бути заморожене зниженням температури до мінус $80\text{ }^\circ\text{C}$.



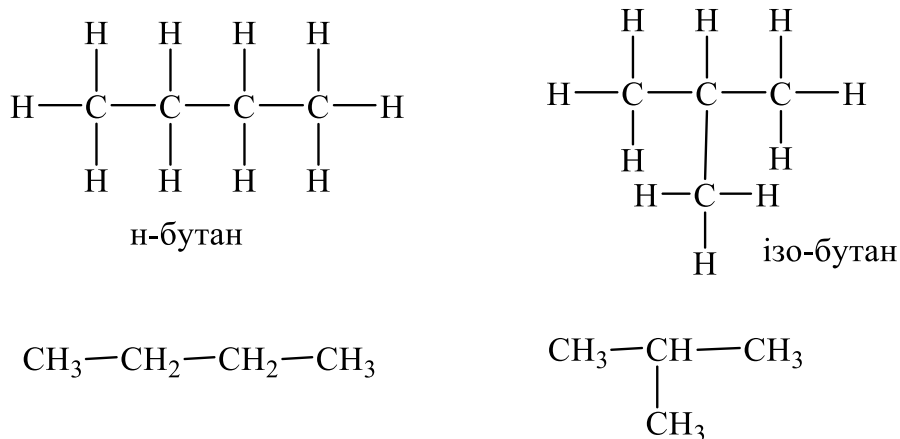
Окрім метану (CH_4) і етану (C_2H_6) можна побудувати структури інших представників гомологічного ряду алканів, або насичених гідрогенкарбонів, додаючи послідовно групу $-\text{CH}_2-$:



Гомологами вважають сполуки, що мають приблизно однакову будову та належать до одного класу сполук, але за структурою відрізняються одна від одної на одну, або кілька $-\text{CH}_2-$ груп. Таким чином, метан, етан, пропан, н-бутан є гомологами, а ряд насичених гідрогенкарбонів називають гомологічним рядом.

Звісно, наведений підхід до побудови гомологічного ряду сполук має суто формальний характер й не належить до способів препаративного отримання органічних сполук (група $-\text{CH}_2-$ не є реагентом, яким можна було б подіяти на речовину, щоб отримати її гомологи).

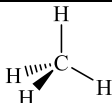
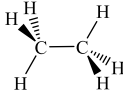
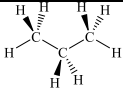
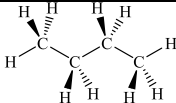
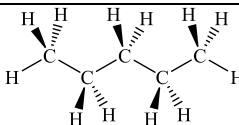
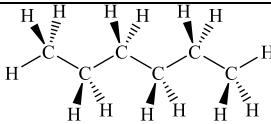
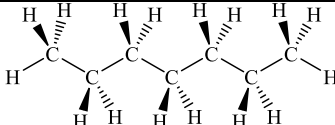
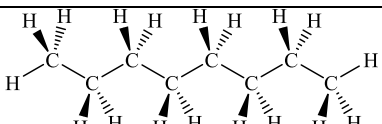
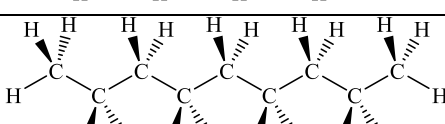
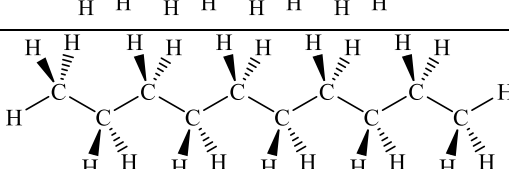
Звернімо увагу на сполуку C_4H_{10} : на відміну від попередніх представників гомологічного ряду алканів існує дві окремі сполуки складу C_4H_{10} , які мають відповідну будову:



Бутан й ізо-бутан є ізомерними сполуками, молекули яких мають однаковий якісний склад (тобто складаються з однакових атомів), але різну будову. Дуже часто ізомерами є сполуки, що належать до різних класів органічних сполук, відповідно, вони можуть мати абсолютно різні хімічні властивості.

Формули і назви перших десяти членів гомологічного ряду алканів (тільки нерозгалужені структури, без урахування ізомерів) наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Гомологічний ряд алканів

Назва	Емпірична формула	Структурна формула	M_r	Т. пл	Т. кип.
1	2	3	4	5	6
Метан	CH_4		16	-182	-162
Етан	C_2H_6		30	-183	-89
Пропан	C_3H_8		44	-188	-42
н-Бутан	C_4H_{10}		58	-138	0
н-Пентан	C_5H_{12}		72	-130	36
н-Гексан	C_6H_{14}		86	-95	69
н-Гептан	C_7H_{16}		100	-91	98
н-Октан	C_8H_{18}		114	-57	126
н-Нонан	C_9H_{20}		128	-54	151
н-Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		142	-30	174

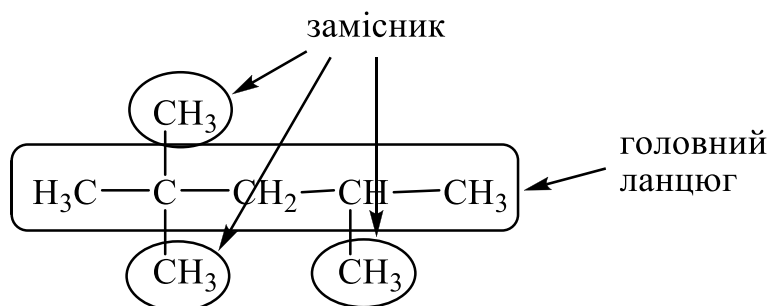
З наведених даних видно, що зі збільшенням молекулярної маси в ряду алканів (збільшенням кількості атомів Карбону) підвищується температура кипіння та плавлення. Так, перші чотири представники алканів – гази за кімнатної температури, до того ж метан є основною складовою природного газу.

Пропан і бутан можуть бути відносно легко переведені в рідкий стан при збільшенні тиску (на відміну від двох попередніх представників з маленькими молекулярними масами), тому їх використовують в якості зрідженого газу.

Пентан є легко киплячою рідиною, тому може бути використаний як розчинник для мало полярних речовин.

В якості рідкого палива використовують майже всі рідкі алкани у вигляді сумішей, наприклад, бензин є сумішшю алканів від C_5 до C_8 (включаючи розгалужені), дизельне паливо містить алкани від C_9 до C_{16} .

Серед розгалужених алканів особливу увагу слід звернути на так званий ізо-октан, тобто 2,2,4-триметилпентан.



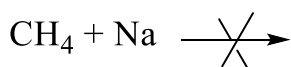
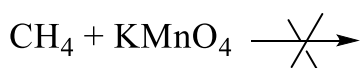
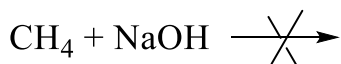
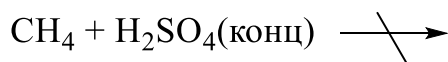
Назва розгалужених алканів за номенклатурою ІУРАС будується так:

- нумерується головний карбоновий ланцюг (обирають найдовший), в даному випадку ланцюг містить п'ять атомів Карбону;
- вказують положення органічних замісників латинськими цифрами (2,2,4);
- вказують грецькими числівниками кількість замісників.

Ізооктан є еталоном у визначенні октанового числа. Цей параметр характеризує детонаційну стійкість палива.

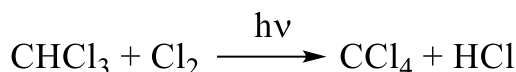
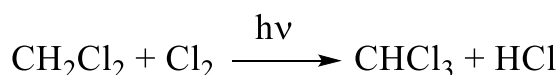
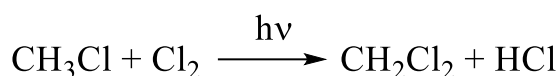
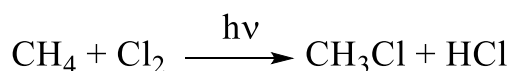
Хімічні властивості

Алкани є досить інертними хімічними сполуками. Вони не реагують з такими реакційними реагентами, як сильні мінеральні кислоти (наприклад, конц. сульфатна кислота), луги (NaOH), стійкими до дії сильних окиснювачів ($KMnO_4$) або відновників (активні метали):



Характерними для них є реакції галогенування (зокрема, хлорування), які проходять зазвичай у газовій фазі, ініціюються опроміненням і перебігають по стадійно. Саме тому, що процес є складно контрольованим і призводить до

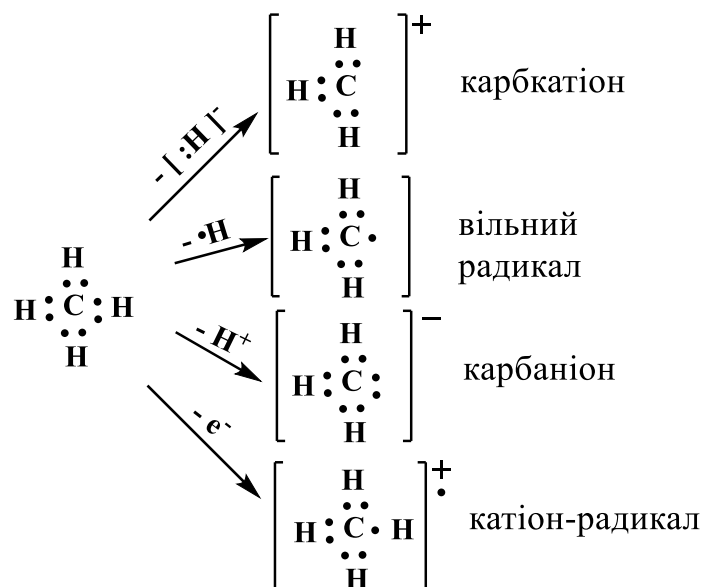
утворення складної суміші продуктів, ця реакція не має промислового або препаративного значення:



Слід звернути особливу увагу на те, що **при написанні схем перетворень органічних сполук слід обов'язково вказувати умови проведення реакцій!** Позначка $h\nu$ над стрілкою у даному випадку вказує на опромінення як на обов'язкову умову проведення реакції. Якщо опромінення немає – реакція перебігати не буде! **Невказані умови проведення реакції у схемі перетворення вважаються помилкою!**

Розглядаючи хімічні реакції будь-якого класу органічних сполук, слід звернути увагу на класифікацію реакцій за типом розриву зв'язку, характер реагенту та характер перетворень.

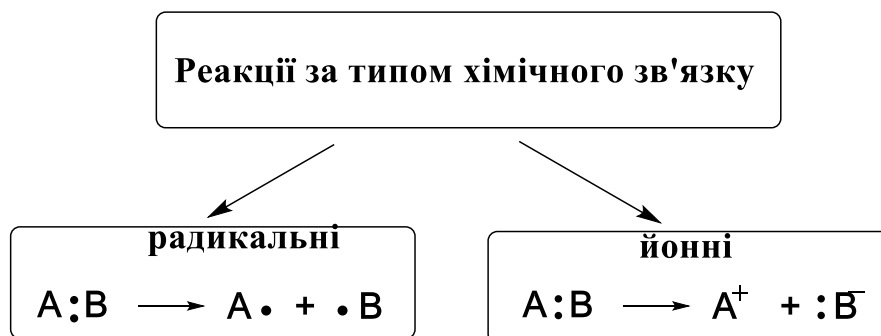
Реагуючі частинки, які утворюються в результаті розриву хімічного зв'язку, можуть мати різний заряд і різну кількість неспарених електронів – слід добре розрізняти їх певні типи:



Як бачимо, існують частинки катіонної природи (**карбкатиони** – різновид катіонів, у яких Карбон є катіонним центром та має вакантну орбіталь для утворення нового хімічного зв'язку), аніонної (в **карбаніоні** – Карбон є аніон-

ним центром та містить неподілену електронну пару) та вільні радикали (або просто **радикали** – незаряджені частинки з неспареним електроном).

Таким чином, за типом розриву хімічного зв'язку реакції можна поділити на іонні та радикальні.

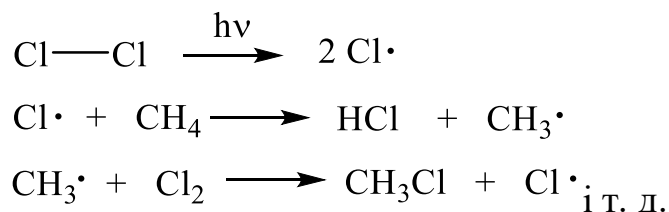


В радикальних реакціях розрив ковалентного зв'язку відбувається таким чином, що кожному атому А і В відходить лише один з двох електронів, тобто утворюються частинки з неспареними електронами – вільні радикали. До речі, в органічній хімії поняття «радикал» має два значення: з одного боку, так називають фрагмент молекули (метил, етил і та ін.), з іншого – частинку з неспареними електронами (наприклад, $\text{CH}_3\cdot$, що утворюється при радикальному розриву зв'язку й існує окремо певний час).

Інший тип розриву хімічного зв'язку передбачає, що з атомів А і В лише один (більш електронегативний) отримує електронну пару, в результаті чого утворюються два іони – позитивний (катіон A^+) і негативний (аніон B^-).

Щодо алканів, то для них більш характерними є процеси з радикальним розривом хімічного зв'язку. Це зумовлене, зокрема, низькою полярністю зв'язків С-С та С-Н, що робить іонний розрив зв'язку енергетично невигідним.

Необхідно звернути увагу на умови проведення реакції. Перебіг реакції за умов опромінення вказує на **радикальний характер** процесу:



Як видно зі схеми, в реакції хлорування метану утворюються кілька продуктів. Взагалі, радикальні процеси характеризуються досить низькою селективністю, тобто одержати певний продукт (зупинити реакцію на певному етапі) дуже важко.

Питання селективності радикального галогенування стає більш гострим при переході від метану до алканів більш складної будови. Розглянемо, напри-

клад, хлорування пропану – для простоти, будемо розглядати хлорування, тобто, заміну лише одного Гідрогену на Хлор. Очевидно, що реакція призводить до утворення двох ізомерних моноклорпропанів – 2-хлорпропан і 1-хлорпропан – в нерівних кількостях, при чому з експерименту відомо, що першого утворюється дещо більше, ніж другого:

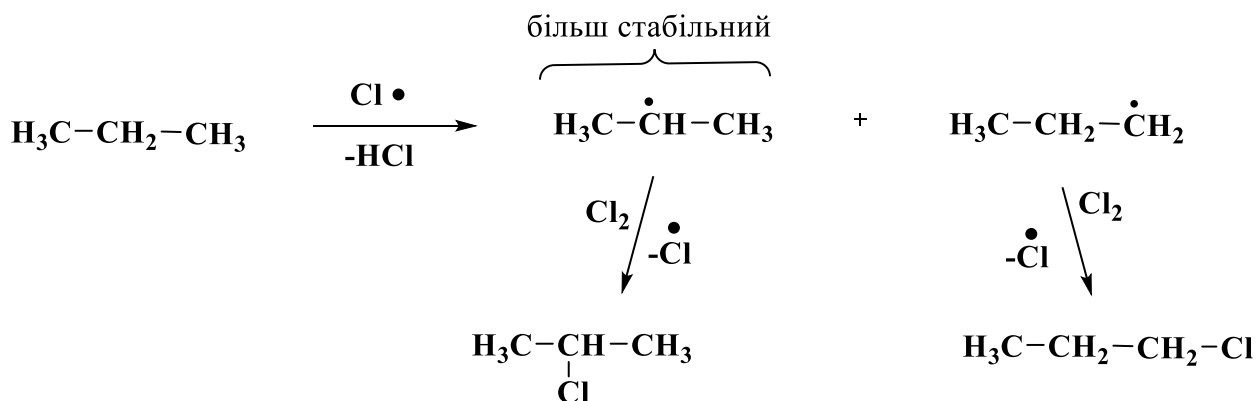


Висновки, які можна зробити з цього спостереження:

1) **селективність реакції хлорування алканів є низькою** (тобто, утворюється більше ніж один продукт у приблизно рівних співвідношеннях);

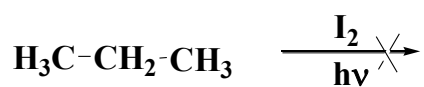
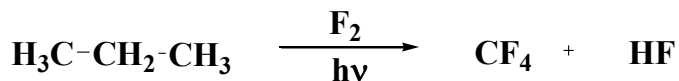
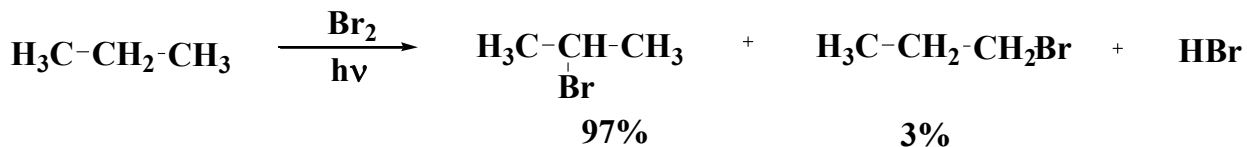
2) **заміщення при вторинному Карбоні перебігає ефективніше, ніж при первинному** (це спостереження виглядає навіть більш суттєвим, якщо врахувати, що у молекулі пропану Гідрогенів при вторинному карбоні вдвічі менше, ніж при первинному!).

Останній факт вимагає пояснення з точки зору радикальної природу реакції. Процес ініціювання призводить до утворення двох ізомерних радикальних частинок: вторинного і первинного пропіл-радикалів – перший (втор-пропіл або 2-пропілрадикал) є більш стабільним і, відповідно, утворюється переважно – перетворення саме його призводить до утворення домінуючого 2-хлорпропану. Відносна стабільність радикальних частинок дозволяє пояснити переважне утворення одного з продуктів:



Оскільки галогени як прості речовини є досить різними за своєю реакційністю, перебіг інших реакції галогенування також суттєво відрізняється від хлорування. Так, селективність бромовання є суттєво вищою (при бромованні пропану серед продуктів 2-бромпропан суттєво переважає), а флуорування,

навпаки, перебігає з вибухом і супроводжується навіть розривом С–С-зв’язків і, відповідно, призводить до утворення складної суміші, серед яких присутній CF_4 . Йодування у аналогічних умовах не перебігає (а, точніше, перебігає у зворотний бік):



З точки зору одержання конкретних хімічних продуктів є більш цікавими ненасичені гідрогенкарбони – сполуки, молекули яких містять подвійні та потрійні зв'язки.

Методи аналізу. Газова хроматографія

Хроматографія – це метод розділення речовин з аналітичною або препаративною метою, який оснований на різній швидкості проходження компонентів сумішей через певний матеріал (**стаціонарну фазу**). Існує багато видів хроматографії, зокрема, однією з найбільш поширених є рідинна хроматографія – для розділення твердих речовин в розчині, який подається у хроматографічну колонку з твердим носієм (силікагель, алюміній оксид та інші); після додавання суміші речовин у колонку подають **елюент** – чистий розчинник або суміш розчинників, що забезпечує пересування компонентів суміші вздовж колони; розділення відбувається за рахунок різної здатності компонентів суміші до **адсорбції** з твердою фазою, і, відповідно, різної швидкості їх руху вздовж колони. Якщо речовини забарвлені – за рухом компонентів можна спостерігати візуально, якщо ні – треба використовувати спеціальні прийоми для цієї мети.

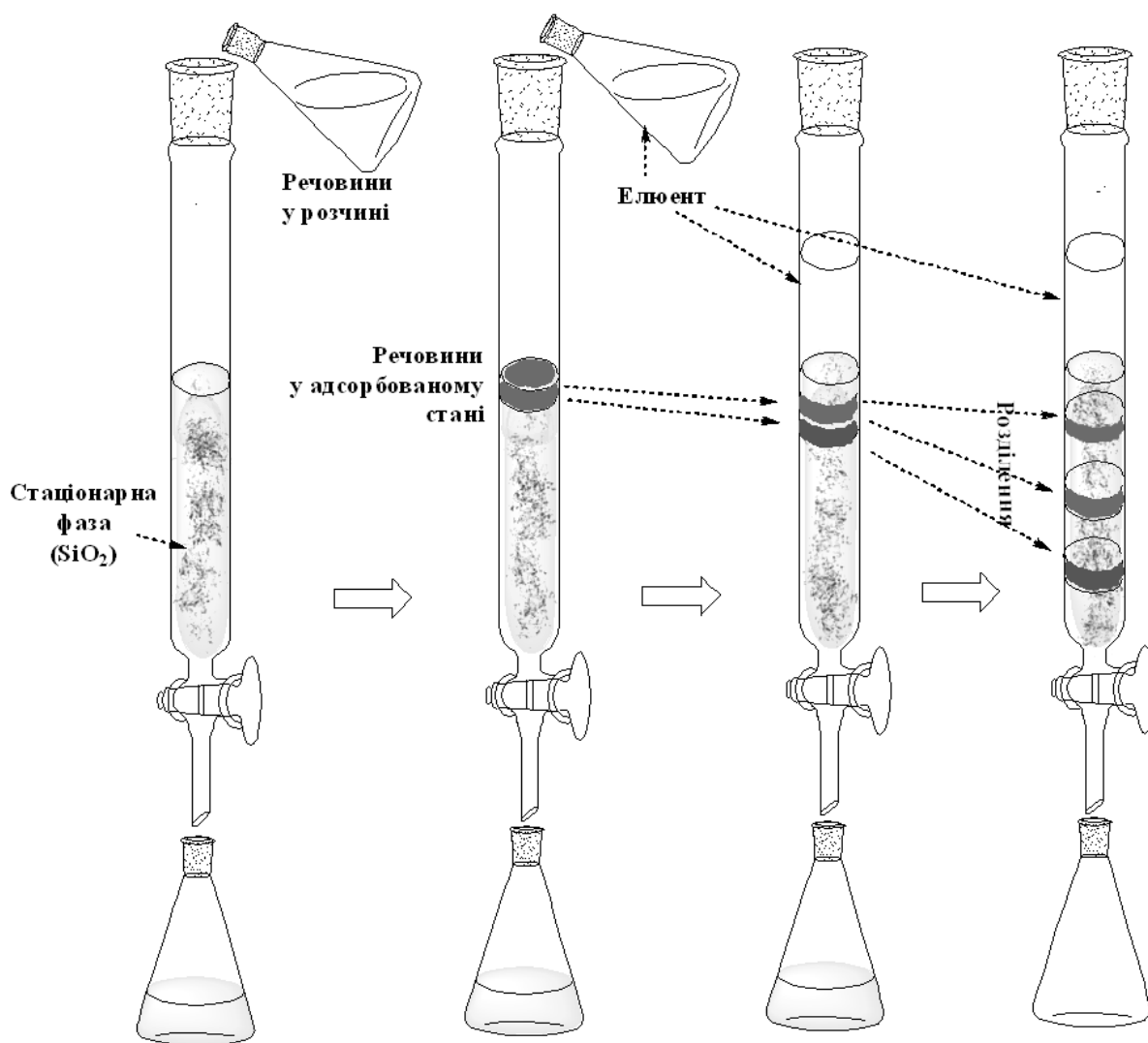


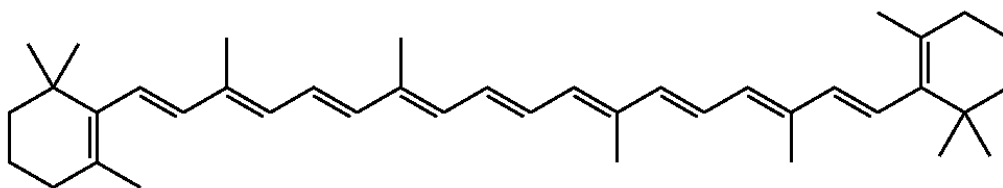
Рисунок 1.5 – Розділення речовини за допомогою колоночної хроматографії

Для аналітичного розділення гідрогенкарбонів (нагадаємо, речовин зазвичай не твердих, з низькими температурами кипіння), використовують **газову хроматографію** – метод, заснований на різній здатності речовин у газовій фазі до адсорбції на твердому носії. Хроматографічна колона у цьому випадку є трубкою довжиною від 0,3 до 30,0 м і внутрішнім діаметром зазвичай 0,2–2,0 мм, наповненою полімерним матеріалом на твердій підложці, є продуктом високих технологій, і використовується у складі **хроматографа** – спеціального приладу, який окрім власне колони включає також систему подачі газу-носія (гелій, нітроген та ін. – виконує функцію елюенту) і систему детектування (УФ-, ІЧ- або мас-спектрометричний детектор).

1.2 Ненасичені гідрогенкарбони

1.2.1 Алкени

Нижче наведена формула природної сполуки – бета-каротину – жовто-гарячого пігменту, який зумовлює яскраве забарвлення багатьох овочів і фруктів і є надзвичайно важливою біологічно активною речовиною, джерелом вітаміну А. Як видно з формули, молекула містить 11 подвійних зв'язків, більш того – **кон'югованих** подвійних зв'язків (коли **подвійні зв'язки** у молекулі **розташовані через одинарний зв'язок**, вони в силу особливостей електронної взаємодії підвищують реакційність і поводять себе у хімічних перетвореннях як одне ціле).

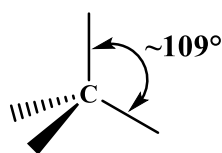


Ця сполука належить до класу ненасичених гідрогенкарбонів – підвищена реакційність цих сполук (порівняно з насиченими) є їх характерною рисою.

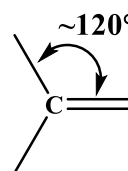
Найпростішим представником сполук з подвійним зв'язком є етен (етилен): $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – безбарвна газоподібна сполука зі слабким мускусним запахом і широким спектром біологічної дії; є природним гормоном і з стародавніх часів використовувався як стимулятор росту (надрізання плодів інжиру стимулює виділення етилену, який сприяє їх дозріванню).

Молекула етилену містить два **трикоординованих атоми Карбону** (на відміну від попередньо розглянутих насичених гідрогенкарбонів, які містять лише чотирикоординовані Карбони тетраедричної будови) відповідно, така молекула має плоску просторову будову:

Чотирикоординований
Карбон

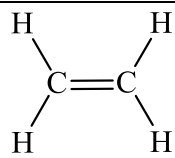
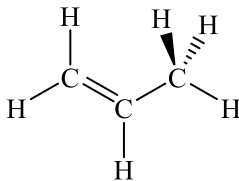
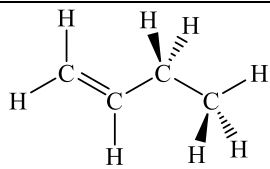
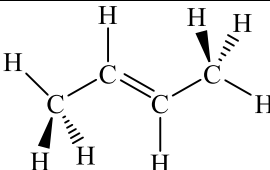
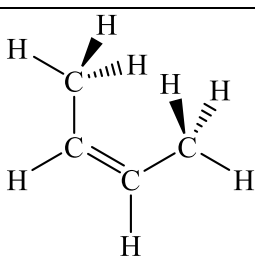
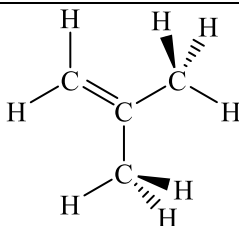


Трикоординований
Карбон



Гомологи етилену – так звані алкени – гідрогенкарбони, що містять лише один подвійний зв'язок, мають загальну формулу C_nH_{2n} , де $n = 2, 3, \dots$

Таблиця 1.2 – Гомологи алкенів

Назва	Емпірична формула	Структурна формула	Mr	Т. пл	Т. кип.
1	2	3	4	5	6
Етен (етилен)	C ₂ H ₄		28	-169	-104
Пропен	C ₃ H ₆		42	-185	-48
Бут-1-ен	C ₄ H ₈		56	-185	-6,5
Транс-бут-2-ен	C ₄ H ₈		56	-105	0,9
Цис-бут-2-ен	C ₄ H ₈		56	-139	3,7
2-Метилпропен	C ₄ H ₈		56	-140	-6,9

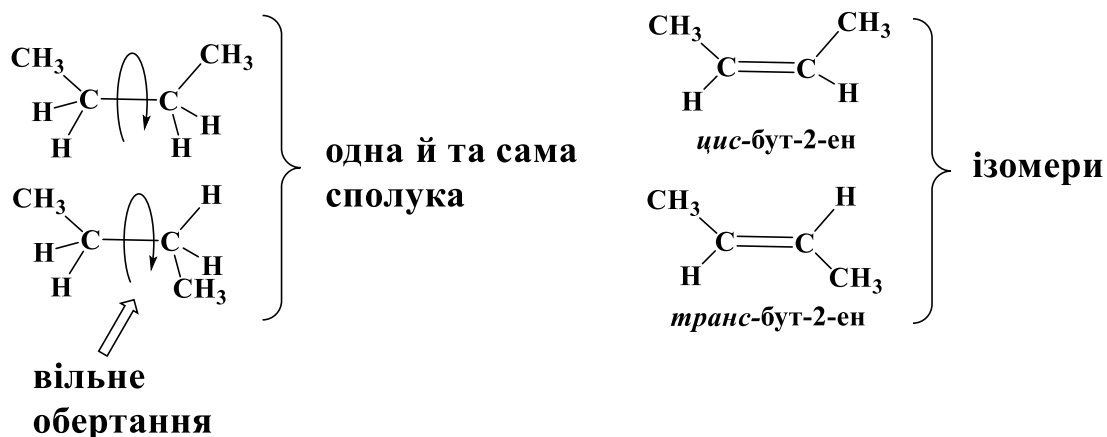
Яким є наслідком наявності у молекули сполуки подвійного зв'язку, тобто, **чим алкени принципово відрізняються від алканів?**

Для відповіді на це питання варто розглянути **два аспекти**:

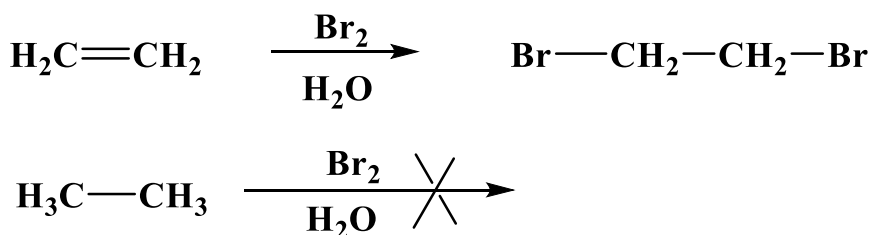
- 1) молекулярна будова і особливості ізомерії;
- 2) особливості хімічної поведінки.

Щодо **ізомерії алкенів**, слід звернути увагу на просторову будову подвійного C=C зв'язку: на відміну від одинарного C—C зв'язку, навколо подвійно-

го неможливе обертання внаслідок чого має місце ще один вид ізомерії – просторова ізомерія:



Найбільш характерною **особливістю хімічної поведінки** алкенів є їх здатність знебарвлювати бромну воду, тобто, фактично, реагувати з бромом у водному середовищі (або навіть без нього) за умов кімнатної температури. Ця реакція вважається якісною на подвійний зв'язок; насичені сполуки таку реакцію не дають (**Питання:** за яких умов алкани реагують з бромом? До якого типу реакцій відносять цю взаємодію?):



Для правильного розуміння ізомерії та властивостей ненасичених сполук слід згадати утворення хімічного зв'язку, а також більш детально розглянути будову подвійного зв'язку.

Отже, що ми знаємо про утворення хімічного зв'язку?

Розглянемо наступну схему:

Два атоми Гідрогену, кожний з яких має по одному електрону на єдиній атомній орбіталі, утворюють ковалентний зв'язок, і це призводить до зниження енергії (що важливо!); крім того, обидва електрони тепер належать обом атомам одночасно:



Якщо уявити, що кожна **атомна орбіталь** має певну енергію, а **утворення зв'язку призводить до зниження енергії**, тоді процес утворення такого хімічного зв'язку можна представити за наступною схемою:

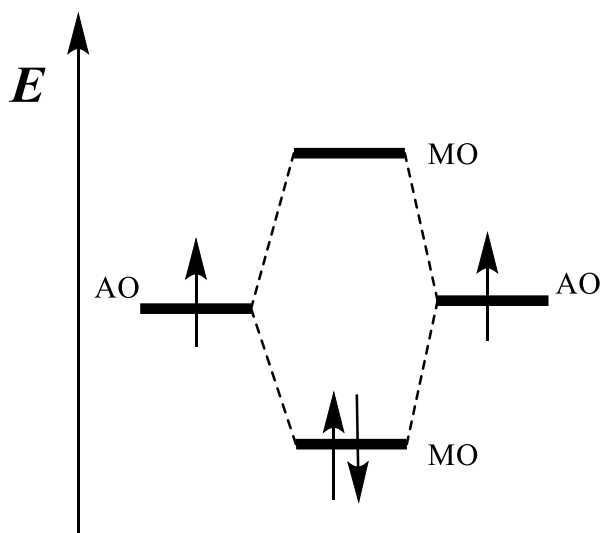


Рисунок 1.6 – Утворення двох молекулярних орбіталей (МО) з двох атомних (АО)

На цій схемі дві атомні орбіталі (АО) позначені певними рівнями енергії (якщо атоми – Гідрогени, тоді обидві АО мають рівну енергію); в результаті утворення зв'язку електронна пара займає рівень енергії дещо нижчий від попередніх, тобто, вважають, утворюється нова орбіталь. Не очевидно, але важливо: утворюються насправді не одна, а дві МО – різні за енергією; та, яка має вищу енергію – у звичайному (незбудженому) стані є вільною (не містить електронів); обидві МО належать обом атомам одночасно.

За описання такої поведінки електронів при утворенні хімічного зв'язку відповідає так звана **Теорія молекулярних орбіталей**:

- 1) при утворенні хімічного зв'язку **дві** атомні орбіталі (АО) від різних атомів утворюють **дві** молекулярні орбіталі (МО);
- 2) обидві МО належать двом атомам одночасно;
- 3) утворені МО мають різну енергію і заповнюються електронами відповідно до принципу мінімуму енергії і правила Хунда.

Взагалі, теорія молекулярних орбіталей підкріплена вельми складним математичним апаратом, оснований на квантовій механіці. Наведені вище її прості положення дозволять нам більш глибоко зрозуміти будову складних органічних сполук і значно більш кваліфіковано аналізувати хімічні властивості сполук з точки зору їх хімічної будови.

Тепер згадаємо будову атома Карбону і подивимось, як Карбон утворює хімічні зв'язки – у темі «алкени» нас буде здебільшого цікавити трикоординований атом Карбону – саме той, який є відповідальним за подвійні зв'язки. З **чотирьох орбіталей** атома Карбону – однієї s- і трьох p-типу – **три орбіталі** (одна s- і дві p-) утворюють три зв'язки з іншими атомами (кожен надає по одній

своїй орбіталі); ці три зв'язки (так звані **σ -зв'язки**) знаходяться у одній площині та утворюють між собою кут приблизно у 120° – саме така геометрія трикоординатного атома Карбону забезпечує максимальний відстань між іншими атомами (атомами-лігандами) і відповідає найнижчій енергії. Кожний σ -зв'язок – це дві молекулярні орбіталі (σ і σ^*), з яких лише одна (σ -з нижчою енергією – заселена двома електронами). При цьому як s-, так і p-АО дають свій певний вклад у кожну з шести σ -МО.

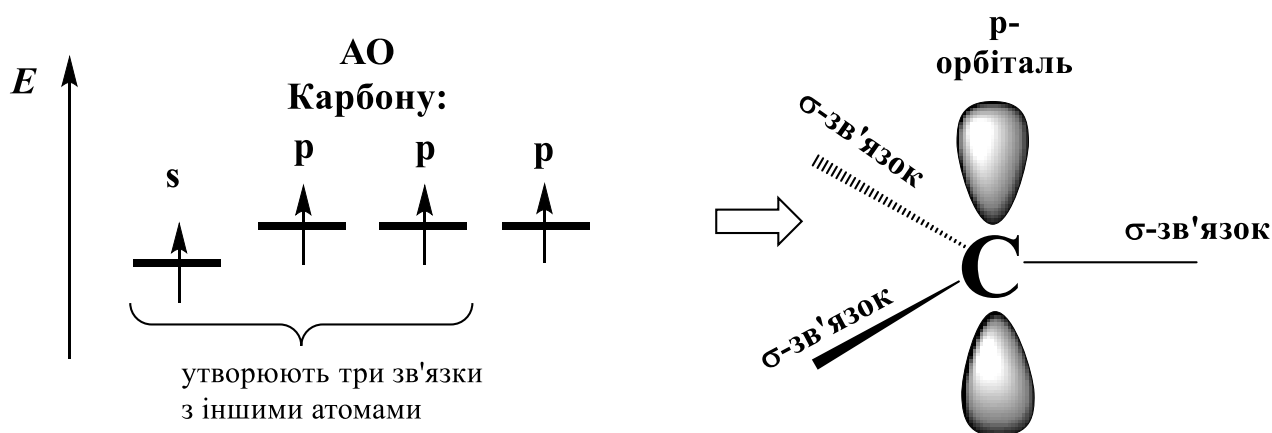


Рисунок 1.7 – Одна s- та дві p-орбіталі атома Карбону йдуть на утворення трьох σ -зв'язків.

Що робить «зайва» p-орбіталь у трикоординатному Карбоні? Чи виконує вона якусь функцію? Так, і дуже важливу! Коли два трикоординатних Карбони знаходяться поруч, їх «зайві» p-орбіталі, перекриваючись, утворюють додатковий хімічний зв'язок, так званий **π -зв'язок**, який має енергію, дещо меншу від σ -зв'язку:

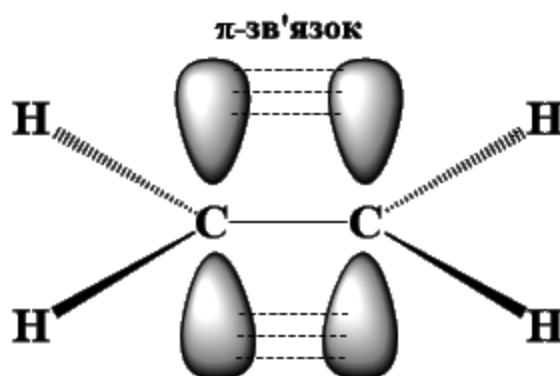


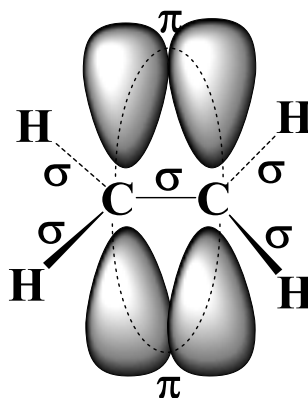
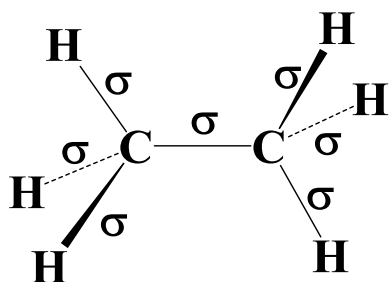
Рисунок 1.8 – Утворення π -зв'язку

Таким чином, у органічних сполуках серед ковалентних зв'язків існують принаймні два види, які мають різну геометрію у просторі:

1) це так звані **σ -зв'язки**: відповідальними за їх утворення є s- та p-орбіталі пов'язаних атомів у приблизно рівній мірі; мають **лінійну геометрію**:

лінія зв'язку (тобто, лінія максимальної електронної густини) є прямою і знаходиться безпосередньо між двома пов'язаними атомами). Одинарний зв'язок є зв'язком σ -типу, відповідно, у молекулах насичених гідрогенкарбонів всі зв'язки є σ -зв'язками.

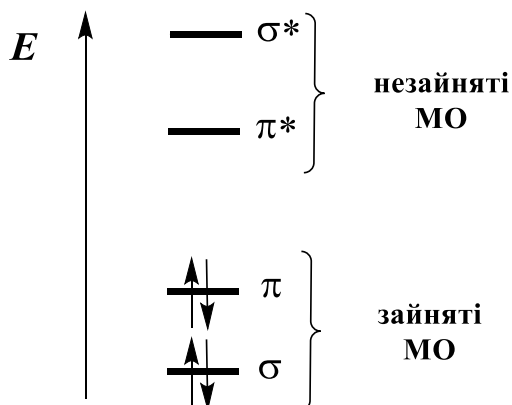
2) і **π -зв'язки**: відповідальними за утворення саме подвійного зв'язку є дві **p-орбіталі** різних атомів, і як наслідок, лінія зв'язку не є прямою лінією; фактично один π -зв'язок це не одна, а дві дугоподібні лінії зв'язку, які розташовані між двома атомами (але окремо від σ -зв'язку!). Подвійний зв'язок, таким чином, прийнято розглядати як два окремих зв'язки – один σ і один π . Молекула етилену містить п'ять σ -зв'язків (один C-C і чотири C-H) і один π -зв'язок (C-C). Важливо звернути увагу не те, що π -зв'язок розташований поза площиною молекули і є перпендикулярним їй. Очевидно, що σ - і π -зв'язки мають різну енергію, тобто, π -зв'язок має меншу енергію, і саме він є причиною підвищеної реакційності ненасичених сполук.



Будова молекули етену :

1) дві p-АО різних атомів Карбону утворюють дві π -АО, тобто, один π -зв'язок;

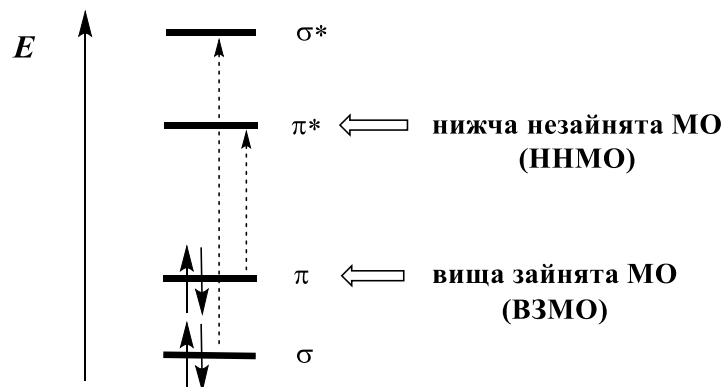
2) π -зв'язок має енергію меншу, ніж σ -зв'язок – це означає, що зайнята π -МО має енергію вищу, ніж зайнята σ -МО.



Електронне збудження:

1) в результаті дії електромагнітного опромінення певної частоти з ультрафіолетової області можливі електронні переходи з зайнятих МО на незайняті: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$;

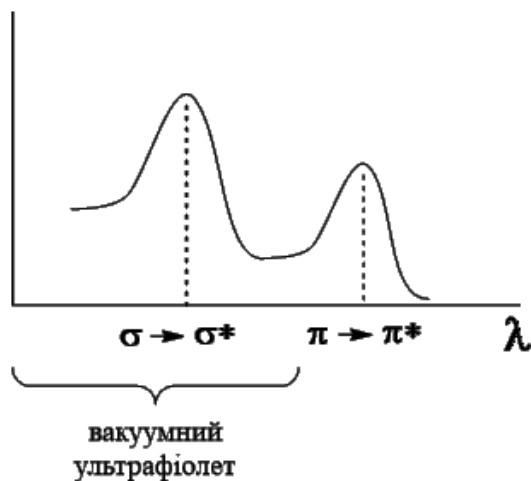
2) переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ мають нижчу енергію / меншу частоту опромінення ν / більшу довжину хвилі λ .



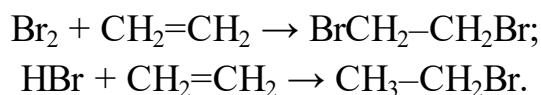
Електронний спектр:

1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходи проявляють себе у вигляді максимумів поглинання;

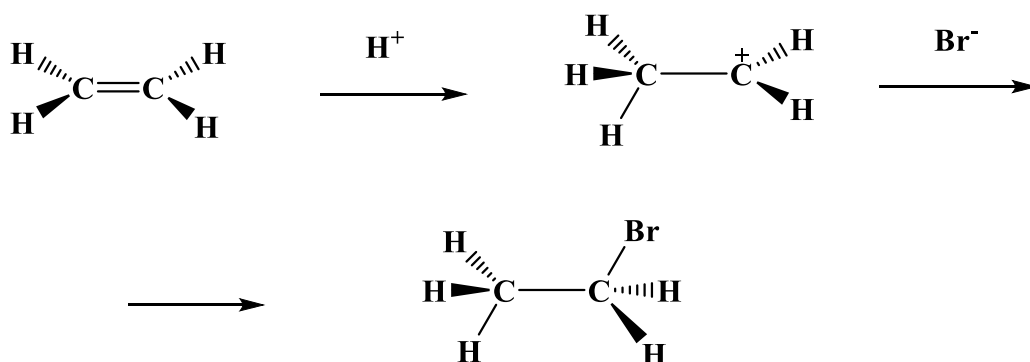
2) переходи $\sigma \rightarrow \sigma^*$ знаходяться у області вакуумного ультрафіолету, їх вимірювання потребує спеціальної техніки і рідко використовується; найбільше значення мають переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу.



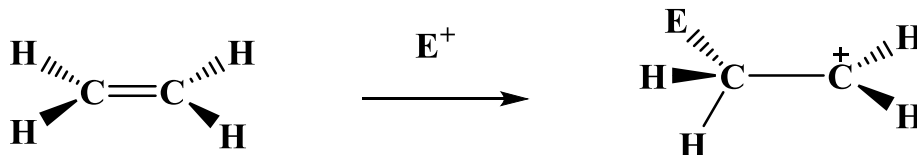
Отже, ми виявили, що подвійний зв'язок є значно більш реакційним, ніж одинарний С–С зв'язок, тобто, хімічні властивості алкенів є значно більш різноманітними, ніж у алканів. Тут у першу чергу слід відзначити **новий тип реакції – приєднання**. Приєднуватися здатні, наприклад, галогени (Cl_2 , Br_2 і т.і.), гідрогенгалогеніди (HCl , HBr і т.і.), вода, інші сполуки; наприклад:



Як видно зі схеми, **реакція приєднання** полягає в тому, що з **подвійного зв'язку утворюється одинарний**. Це є принципова різниця, що дозволяє не плутати реакцію приєднання з реакцією заміщення. Принципово важливо також, що **реакція приєднання** галогенів або гідрогенгалогенідів до подвійного зв'язку є **іонним процесом** (а не радикальним), тобто, включає стадії утворення іонів:



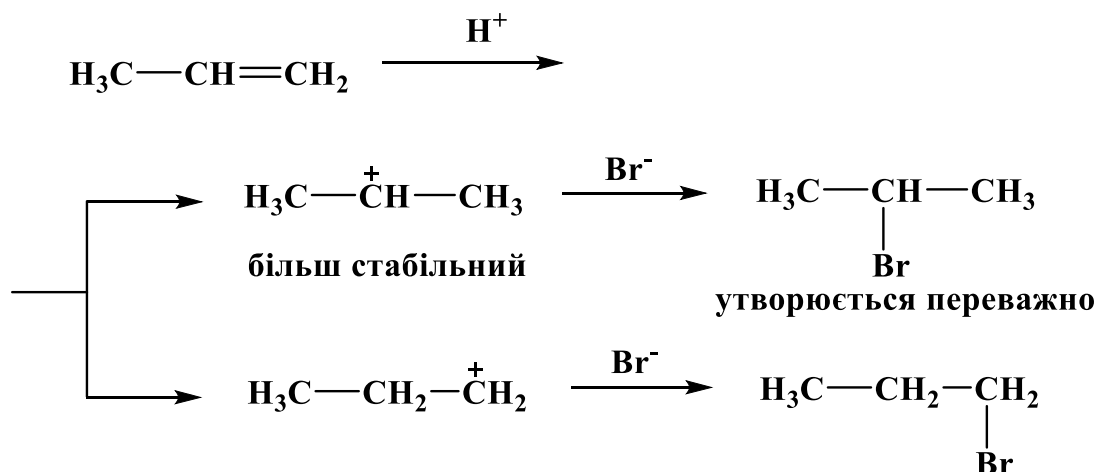
У загальному випадку, якщо вважати $\text{H}^+ = \text{E}^+$ (тобто, в реакцію вступає частинка «**електрофіл**» (= та, що «любить» електрони) – з **позитивним зарядом!**), реакція даного типу включає наступну стадію:



Звернути увагу: позитивно заряджена частинка (E^+) для утворення ковалентного зв'язку надає свою вільну орбіталь; новий зв'язок утворюється за рахунок електронної пари колишнього π -зв'язку – частинка **E** більше не має позитивного заряду, **позитивний заряд має сусідній Карбон**, який втратив електронну густину; у цілому, **закон збереження заряду має виконуватись!** Такий тип реакцій зветься **електрофільним приєднанням**.

Оскільки наведені приклади є процесами іонними, вони ініціюються не опроміненням, а термічним шляхом, іноді можуть перебігати за звичайних умов (як, наприклад, як реакція приєднання броду).

Іонні реакції, на відміну від радикальних, **зазвичай характеризуються високою селективністю** (тобто, призводять до суттєвої переваги в утворення лише одного з можливих ізомерів), що використовують для отримання конкретних хімічних продуктів. Так, реакція приєднання HBr до проп-1-ену перебігає за схемою:

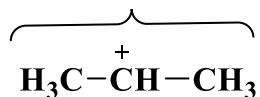


Тобто, утворюється 2-бромпропан, а не 1-бромпропан (у цьому полягає селективність приєднання). Пояснення цьому явищу полягає в різній стабільності двох ізомерних катіонних частинок (вторинного і первинного пропіл-катіонів), які утворюються на першій стадії (вторинний є більш стабільним). На відміну від радикальних частинок аналогічної будови, енергія первинного і вторинного катіонів відрізняється більш суттєво, що призводить до більш суттєвої різниці у кількісному складі продуктів іонного приєднання (порівняно з низькоселективним радикальним заміщенням).

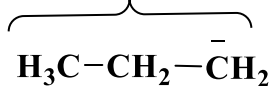
Відносна стабільність реагуючих частинок:

- 1) алкільний замісник – слабкий електронодонор, тому **стабілізує катіони і дестабілізує аніони**;
- 2) радикали стабілізують будь-які замісники незалежно, чи є вони донором або акцептором. Важлива їх кількість!
- 3) стабілізація радикалу відбувається не за рахунок делокалізації електронної густини (як в катіонах і аніонах), а за рахунок **делокалізації спінової густини** (тобто, неспареного електрона);
- 4) ефект делокалізації спінової густини є **енергетично слабкішим**, ніж делокалізація електронної густини. Наслідок: **невелика різниця в стабільності** двох радикальних частинок, **невисока селективність** радикальних реакцій (порівняно з іонними).

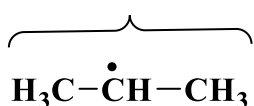
більш стабільний



більш стабільний

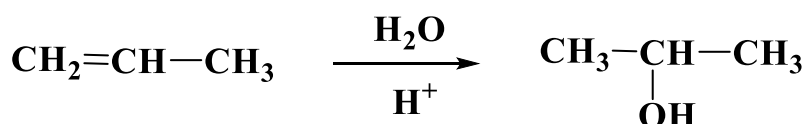
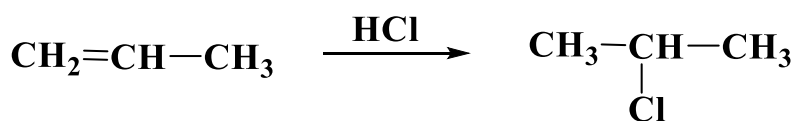


більш стабільний

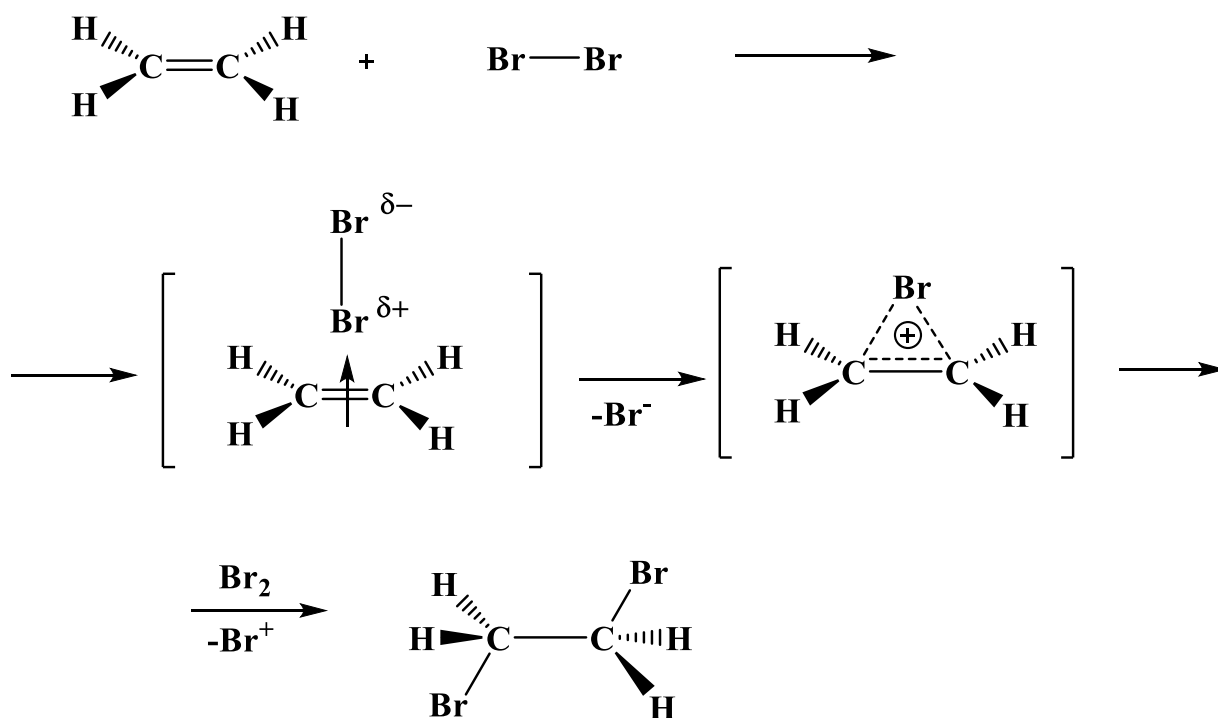


Правило Марковникова регулює напрямок приєднання до подвійних (і потрійних) зв'язків: у процесі електрофільного приєднання до кратних зв'язків атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенованого атома Карбону (який зв'язаний з найбільшою кількістю атомів Гідрогену).

За правилом Марковникова до подвійного зв'язку приєднуються також, зокрема, HCl і H_2O ; остання реакція потребує кислого каталізу (чому?):

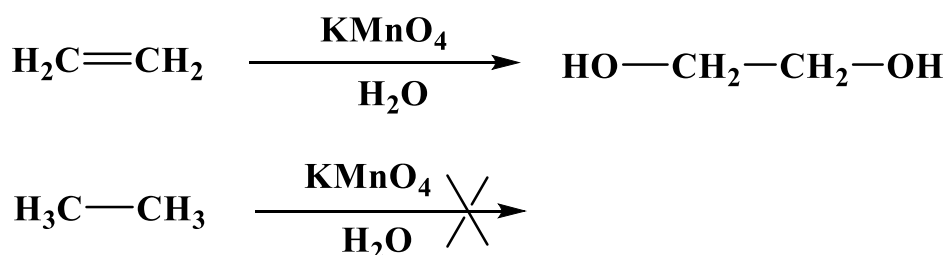


Реакція приєднання молекулярного броду також є електрофільним приєднанням. Яка частинка у цьому випадку є електрофілом? Над відповіддю пропоную подумати самостійно, керуючись наданою схемою:



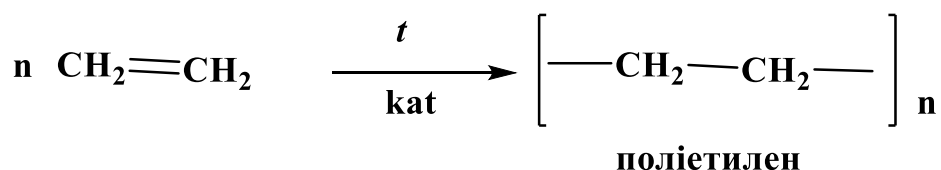
Окрім реакцій електрофільного приєднання, слід звернути увагу також на два інших типи реакцій, які характеризують хімічні властивості алкенів.

Окиснення. Іншою якісною реакцією на подвійний зв'язок є знебарвлення розчину калій перманганату. Важливо, що алкани не дають подібної реакції:



Реакція окиснення передбачає можливість застосування досить великої кількості реагентів-окиснювачів, які мають різну активність, відповідно, призводять до утворення різних продуктів, а іноді до повної деструкції сполуки.

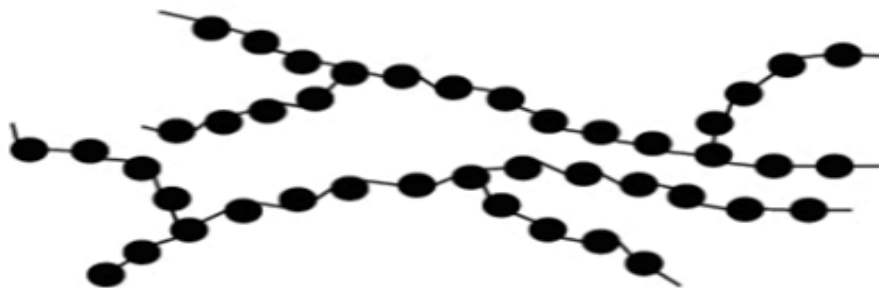
Полімеризація – важлива у практичному плані реакція, бо лежить в основі утворення корисних матеріалів з широким спектром застосування. Етилен при дії високого тиску і температури здатний утворювати поліетилен – твердий безбарвний і хімічно досить інертний матеріал, стійкий до дії більшості неорганічних речовин (за винятком конц. HNO_3), не розчиняється на холоду у жодному розчиннику, при нагріванні – розчиняється у CCl_4 , у циклогексані, у перегрітій (180°C) воді.



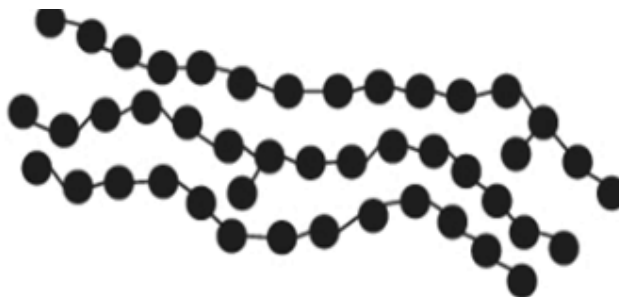
де n – ступінь полімеризації.

Полімеризація – реакція перетворення мономеру (етилен) у полімер (поліетилен). Процес полімеризації зазвичай проводять **або у присутності ініціатора полімеризації** – джерела вільних радикалів (зазвичай, сполуки на зразок ROOR чому ця речовина є джерелом радикалів?), **або у присутності специфічного каталізатора** (TiCl_4 тощо), тобто, процес може бути радикальним або іонним. Залежно від умов проведення, макромолекула полімеру має різний ступінь полімеризації (n), а також різну надмолекулярну структуру, і, відповідно, може мати суттєво різні фізико-механічні властивості.

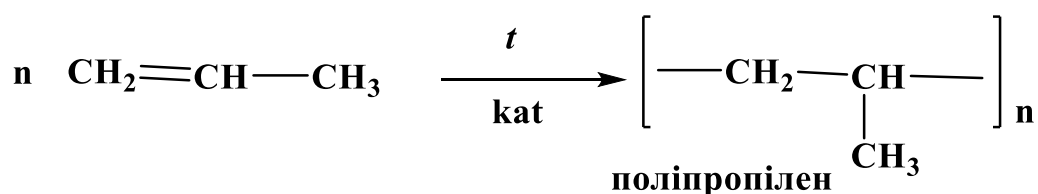
Наприклад, **поліетилен високого тиску** (він же поліетилен низької густини, Low Density Polyethylene – **LDPE**) — отримують полімеризацією при 200–260 °C і тиску 150–300 МПа, використовуючи ініціатор – органічний пероксид ROOR. За умов **радикальної полімеризації** іде перебіг сторонніх процесів **ізомеризації** з утворенням розгалужених молекул; кінцевий матеріал має приблизно таку надмолекулярну структуру:



Інший варіант поліетилену – **поліетилен низького тиску** (поліетилен високої густини, High Density Polyethylene – **HDPE**) – він же поліетилен високої густини – отримують при 120–150 °C, тиску 0,1–2 МПа з застосуванням каталізатора $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; за умов **іонної полімеризації** процеси ізомеризації майже не перебігають, і макромолекули утворюються здебільшого нерозгалужені:



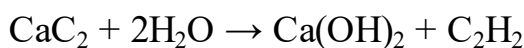
Інший відомий полімер – поліпропілен – утворюється полімеризацією поліпропілену за схемою:



За властивостями поліпропілен є дуже схожим на поліетилен; має дещо нижчу густину і нижчу хімічну стійкість; термічна стабільність сильно залежить від умов отримання матеріалу.

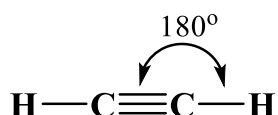
1.2.2 Алкіни. Дієни

Взаємодією неорганічної речовини – CaC_2 – з водою отримують органічну газоподібну речовину – ацетилен – C_2H_2 , який має застосування при зварюванні:

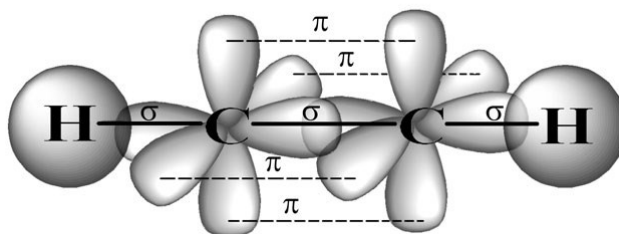


Ацетилен – безбарвний газ без запаху; технічний ацетилен, отриманий з кальцій-карбіду, містить домішку фосфіну (PH_3) – саме ця сполука зумовлює звичний нам запах зварювання.

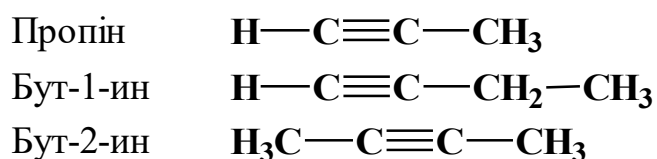
Ацетилен, або етин, є першим представником гомологічного ряду алкінів – сполук загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; молекули містять один потрійний зв'язок. Атоми Карбону при потрійному зв'язку – двокоординовані; молекула етину має лінійну форму.



Потрійний зв'язок фактично являє собою три хімічних зв'язки, один з яких – σ -типу, і два – π -типу.



Серед гомологів етину слід відзначити, зокрема,



Важливо:

характерна ізомерія: позиції потрійного зв'язку; цис-транс-ізомерія (подібно до алкенів) немає.

Речовини, які мають хімічні властивості, подібні до ненасичених гідрогенкарбонів, тобто, характерні реакції електрофільного приєднання.

Питання до студентів (матеріал попередньої лекції):

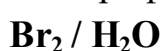
Що таке електрофіл?

Які електрофільні частинки нам відомі, і які хімічні реагенти їм відповідають?

Електрофіл



Електрофільний реагент



Оскільки у молекулі алкіну два π -зв'язки, очевидно, що можливим є приєднання двох молекул електрофільного реагенту.

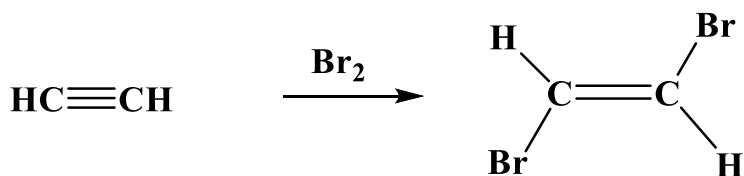
Питання.

Відомо, що ацетилен подібно до інших ненасичених гідрогенкарбонів знебарвлює бромну воду. Записати реакцію приєднання однієї молекули Br_2 до молекули ацетилену і відповісти на запитання:

1. Яку будову має продукт реакції?
2. Який тип ізомерії характерний для подібних сполук?
3. Скільки ізомерів має продукт? Який саме ізомер – цис- або транс- утворюється в результаті реакції, і чому?
4. Дати правильну назву продукту реакції.

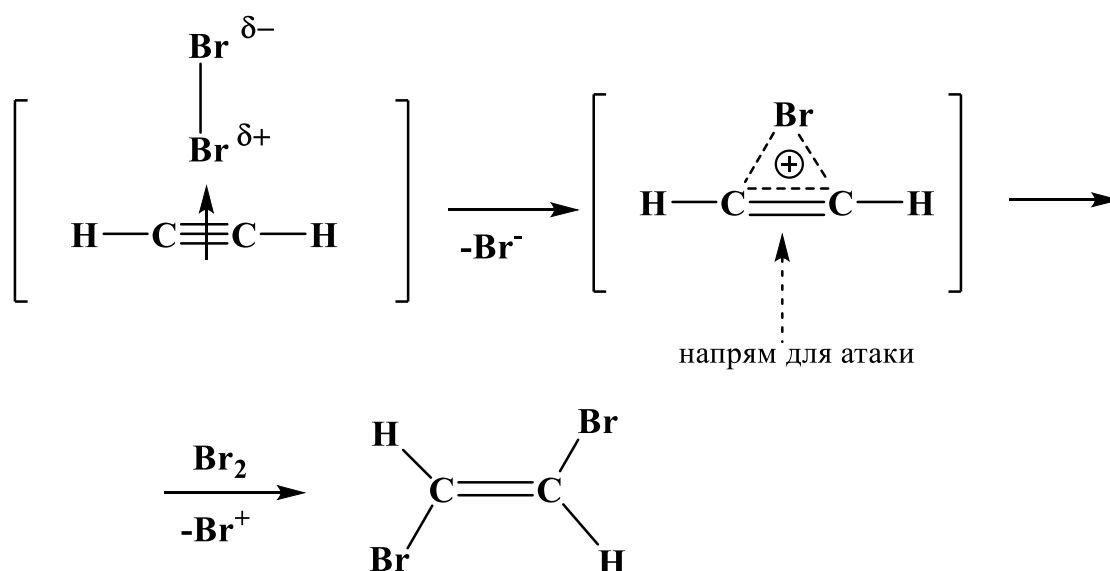
Важливо!

Електрофільне приєднання до кратних зв'язків (подвійного, потрійного) – це є **транс-приєднання**! Тобто, у нашому випадку це означає утворення транс-1,2-дибромоетену:



Чому так відбувається?

Подібно до схеми, розглянутої раніше на прикладі взаємодії бромну з ете- ном:

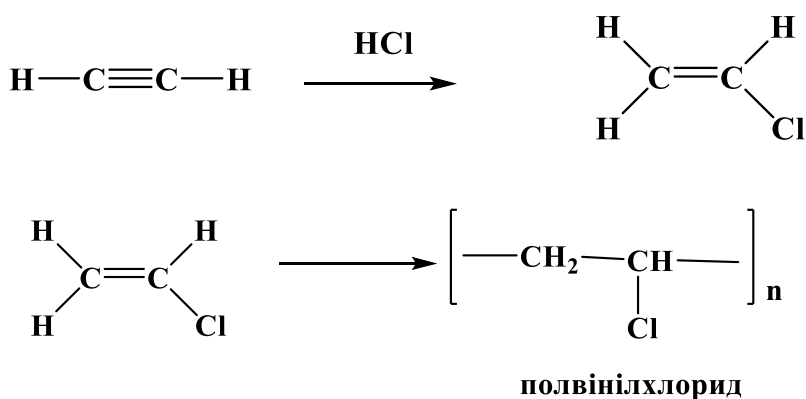


Тобто, маємо зрозуміти наступне:

- 1) процес приєднання однієї молекули бромоводню є складним, містить кілька стадій; у процесі насправді приймає участь не одна молекула Br_2 , а дві;
- 2) атака другої молекули можлива лише з напрямку, протилежного напрямку атаки попередньої молекули Br_2 , що призводить до утворення саме транс-продукту.

Приєднання до подвійного зв'язку, розглянуте нами раніше, також є транс-приєднанням, але в тому випадку це не було так важливим. Чому?

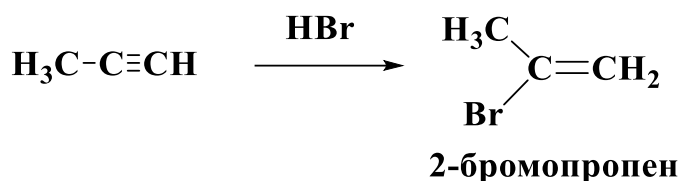
Ацетилен здатний приєднувати гідрогенхлорид, утворюючи так званий вінілхлорид (хлороетен), важливий мономер для отримання полівінілхлориду (ПВХ):



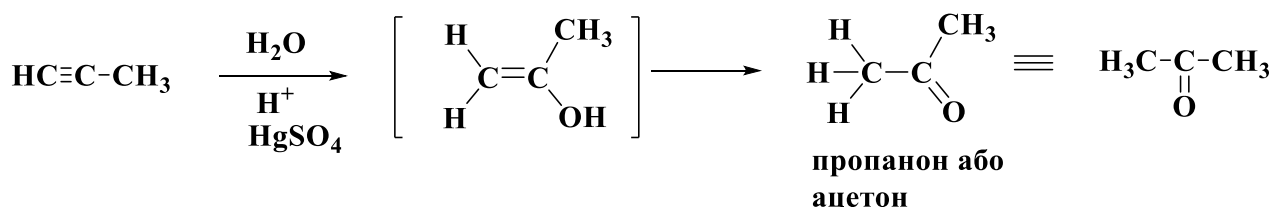
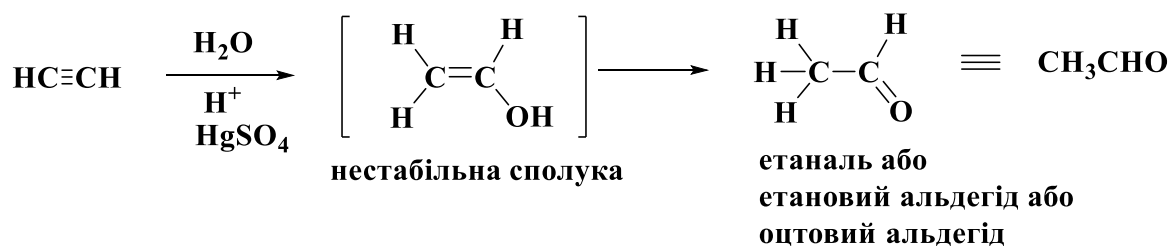
Маркування виробів з ПВХ:



Приєднання гідрогенгалогенідів до алкінів перебігає за правилом Марковникова:



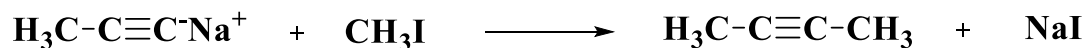
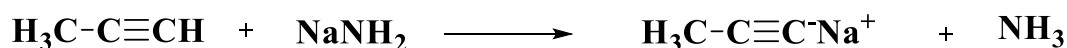
Приєднання води:



Кислотні властивості

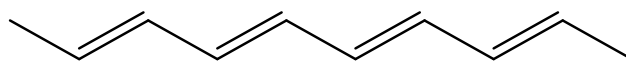
Алкіни – слабкі кислоти, які за своєю кислотністю є слабшими, ніж вода, але сильнішими, ніж амоніак.

Відповідно, кислотно-основні властивості алкінів можна проілюструвати реакціями:

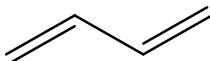


Кон'юговані дієни

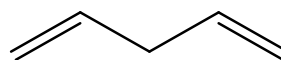
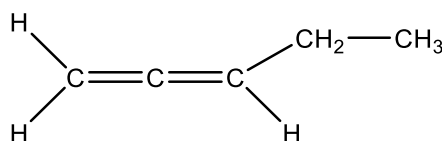
Наведена на початку розділу «алкени» структура природної сполуки каротину є прикладом так званого кон'югованого полієну – сполуки, молекула якої містить ланцюг з **кон'югованих подвійних зв'язків** (тобто, розташованих через один простий зв'язок так, що подвійні і одинарні зв'язки чергуються між собою); «полі» означає «багато», «єн» або «ен» – кінцівка від «алкен», тобто, сполука з подвійним зв'язком:



Найпростішим представником цього надзвичайно важливого для природи і для промисловості ряду сполук є 1,3-бутадієн (бутадієн-1,3, бута-1,3-дієн, або просто бутадієн; нумерацією вказують позицію подвійних зв'язків) – газоподібна речовина, канцероген:

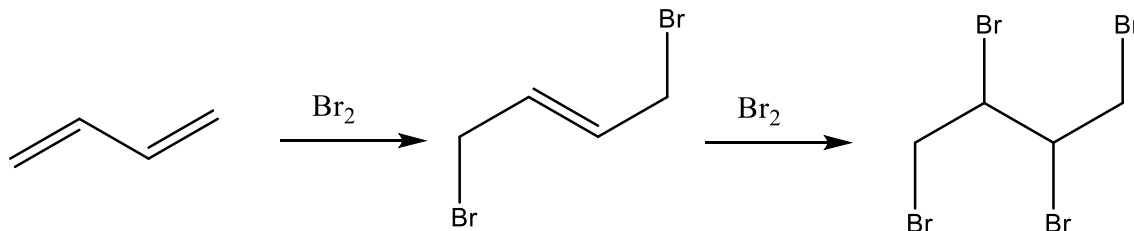


Варто відзначити, що наступні речовини не є представниками кон'югованих дієнів:



У чому специфіка кон'югованого подвійного зв'язку? Справа в тому, що π -зв'язки у разі кон'югації утворюють так звану π -систему, яка часто поводить себе як єдине ціле у хімічних реакціях.

Наприклад, реакція взаємодії 1,3-бутадієну з бромом зазвичай перебігає таким чином:



Тобто, на першій стадії два атоми Брому приєднуються до першого і четвертого Карбонів (інакше кажучи, йде 1,4-приєднання); між 2-м і 3-м Карбонами утворюється подвійний зв'язок.

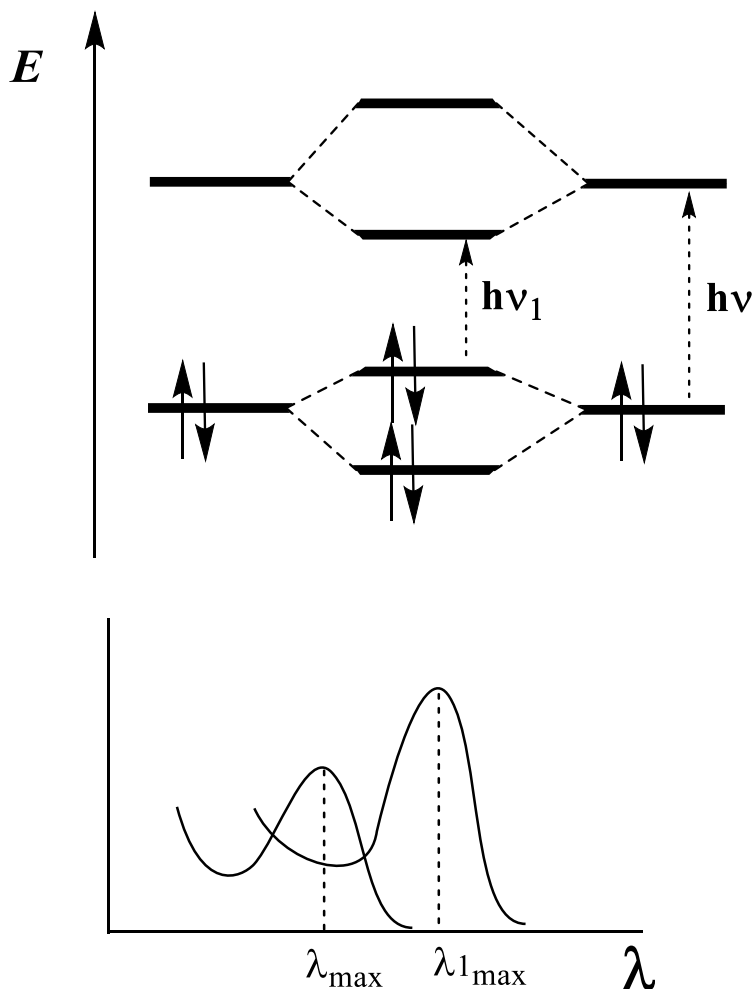
1,3-Бутадієн здатний до полімеризації, його використовують для отримання синтетичних каучуків та пластмас (поширений пластик на основі 1,3-бутадієну – т. зв. АБС-пластик – сополімер акрилонітрилу, бутадієну і стиролу) – нетоксичний в нормальних умовах, з гарними механічними якостями, завдяки чому має широке застосування головне з яких – корпуси побутових електроприладів і оргтехніки; має маркування:



Два кон'югованих π -зв'язки:

1) відповідно до теорії молекулярних орбіталей, два окремих π -зв'язки утворюють спільну π -систему: чотири π -орбіталі двох окремих π -зв'язків утворюють чотири π -орбіталі, що належать чотирьом Карбонам одночасно;

2) для електронного збудження кон'югованої системи треба менше енергії, ніж для електронного збудження ізольованого π -зв'язку ($h\nu_1 < h\nu$): в УФ спектрі максимум поглинання лежить у більш довгохвильовій області.



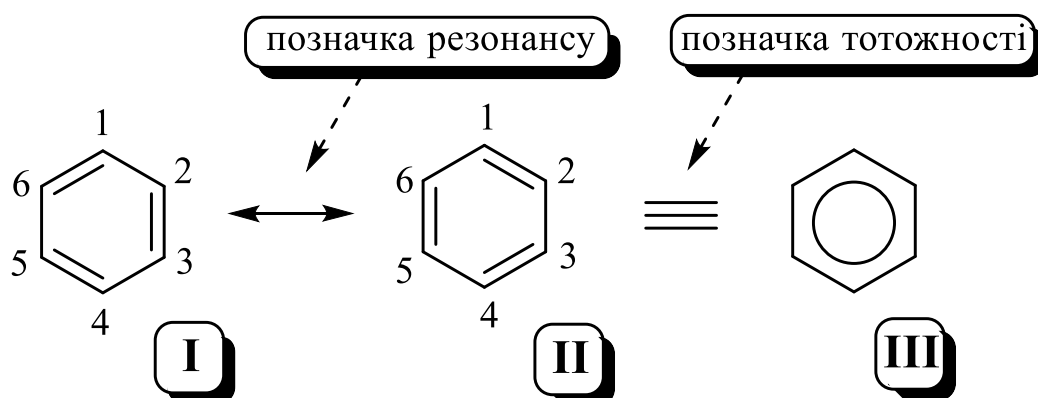
Тема 2 Ароматичні сполуки

У 1825 році виділили (Фарадей) рідку безбарвну легкокиплячу сполуку з нафтопереробних відходів та визначили її склад, який виявився C_6H_6 , тобто, сполуку слід віднести до ненасичених гідрогенкарбонів. Однак швидко з'ясувалося, що хімічні властивості цієї сполуки сильно відрізняються від таких для типових ненасичених гідрогенкарбонів етиленового і ацетиленового ряду. Так, отримана сполука не знебарвлює бромну воду і розчин калій перманганату

(як це роблять етилен і ацетилен) та є аномально стійкою до окиснення під дією кисню повітря або інших традиційних окисників, що вказує на певні особливості її хімічної будови.

Сполуку назвали бензолом (нім. *Benzol*) або бенzenом (англ. *benzene*). Дискусія відносно будови молекули цієї структури продовжувалась досить тривалий період, і, можна вважати, ще не закінчена. Встановленню будови бензену передувало виділення значної кількості сполук, які мали аналогічні хімічні властивості, багато з яких, як виявилось, мали приємний запах, завдяки чому цей ряд сполук назвали ароматичними. Пізніше з'ясувалося, що далеко не всі речовини з подібною хімічною поведінкою мають приємний аромат, але термін «ароматичні сполуки» вже міцно увійшов у наукову термінологію і зараз використовується більше як характеристика хімічних властивостей.

Сучасний погляд на будову молекули бензену передбачає так звану концепцію **резонансу**, тобто, **будову молекули уявляють як суперпозицію кількох граничних (резонансних) структур**, наприклад:



Ця схема означає, що:

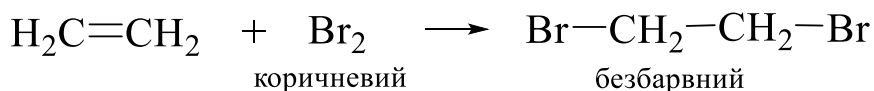
- 1) молекула бензену є дещо середнє між **двома** структурами (I та II);
- 2) оскільки структури I і II є **топологічно еквівалентними**, вони мають однакову енергію і дають рівний внесок у будову молекули;
- 3) звернемо увагу на те, що у першій (I) структурі зв'язок між атомами 1 і 2 має порядок 1 (тобто, це є одинарний зв'язок), у другій (II) – 2 (подвійний зв'язок). За умов рівного внеску обох структур це означає, що у реальній молекулі зв'язок між цими атомами має порядок 1,5 (середня величина між 1 і 2);
- 4) очевидно, що всі інші зв'язки в циклі мають такий самий порядок, тобто, фактично, є рівноцінними.

Структура III демонструє циклічний рівномірний розподіл електронної густини між шістьма Карбонами; вона **не є резонансною структурою**, тому між нею і іншими структурами ставиться позначка тотожності (а не резонансу).

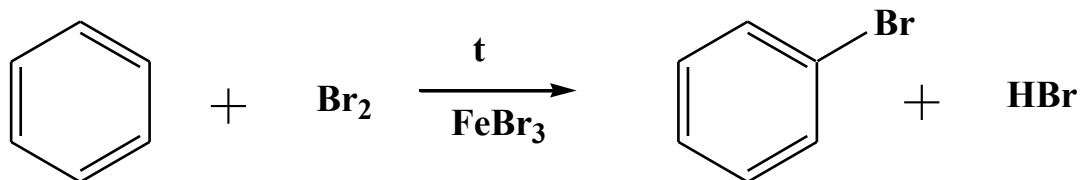
Нецілий порядок зв'язку 1,5 (проміжний між подвійним зв'язком і одинарним) має означати, що сполука є більш інертною, ніж етиленові гідрогенкарбони, що в цілому пояснює виявлені раніше властивості бензену.

Структурний фрагмент бензену – ароматичне ядро – є досить поширеним серед природних сполук, зокрема, входить до складу лігніну – основного компоненту деревини. Нашою метою є познайомитись з різноманіттям ароматичних сполук і виявити, як їх хімічна будова визначає їх хімічні та інші властивості.

Хімічні властивості ароматичних сполук слід розглядати у порівнянні з властивостями сполук етиленового ряду. Так, зокрема, відомою є здатність етилену до реакцій приєднання, яка виражається, наприклад, у знебарвленні бромної води – реакції, яка є якісною на ненасичені гідрогенкарбони:



Щодо бензену, відомо, що він здатний добре розчиняти бром, але не знебарвлює його, утворюючи лише забарвлений розчин. Бензен все ж здатний реагувати з бромом, але у більш жорстких умовах – при нагріванні у присутності сполук, подібних до FeBr_3 . Продукт такої взаємодії – бромобензен – є продуктом заміщення, а не приєднання:

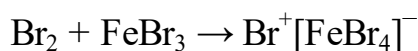


З цієї властивості бензену ми маємо зробити такі висновки:

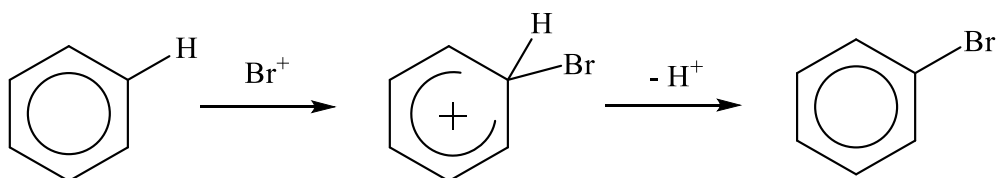
1) ароматичні сполуки є більш інертними (порівняно зі сполуками етиленового ряду);

2) циклічна π -система ароматичних сполук є більш стійкою; в ході хімічних перетворень ароматичні сполука має тенденцію зберігати **ароматичність** (уданому випадку поняття «ароматичність» означає циклічну систему з трьома кон'югованими подвійними зв'язками). Для таких сполук більш характерними є реакції заміщення, а не приєднання.

Яку роль виконує каталізатор FeBr_3 ? У безводному стані – це дуже реакційна сполука, яка здатна реагувати з Br_2 з утворенням іонної пари:



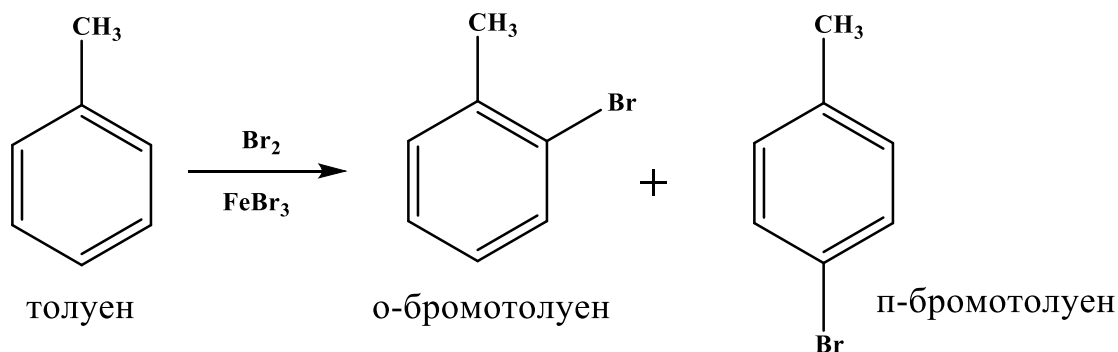
Br^+ – це та частинка, яка формально є відповідальною за процес заміщення; вона реагує з π -надлишковою молекулою бензену, заміщуючи Гідроген на Бром, за схемою:



Звернемо увагу на те, що першою стадією процесу є стадія приєднання (подібно до приєднання Br_2 до етилену), продукт приєднання містить один чотирикоординований атом Карбону (Карбон у sp^3 -гібридному стані), а π -електронна густина делокалізована лише між п'яти іншим атомам Карбону (у sp^2 -гібридному стані) – коло у центрі кільця, яке показує делокалізацію електронної густини, є незамкнутим. Друга стадія власне показує, як система повертає собі ароматичність.

Висновок про більшу схильність бензену до реакції заміщення, а не приєднання при взаємодії з **електрофільними¹ реагентами** (на зразок Br_2 або $\text{Br}_2 / \text{FeBr}_3$), тобто схильність до **електрофільного заміщення**, а не електрофільного приєднання (як у алкенів) у цілому є справедливим і для інших ароматичних сполук, хоча реакційність цих сполук може сильно відрізнятись.

Так, наприклад, толуен (толуол, метилбензен) – за реакційністю є подібним до бензену або трохи вищим:



ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2 ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Тема 3 Загальні уявлення про ПАР. Неіоногенні ПАР

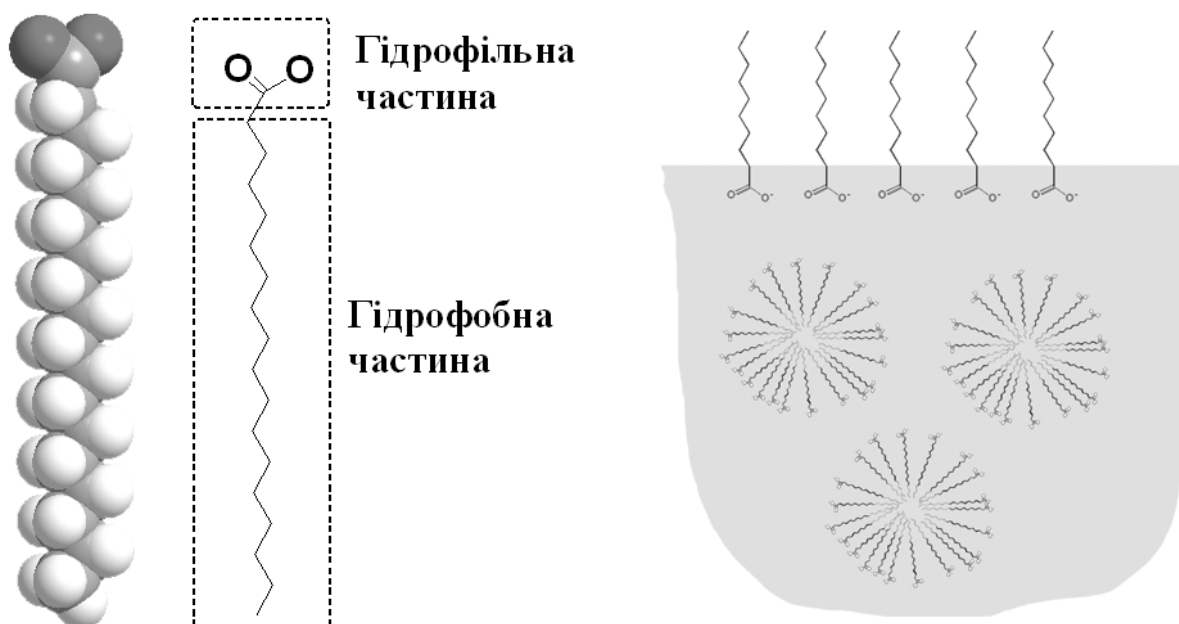
Розглянемо молекулу натрій стеарату – однієї зі складових звичайного мила. З яких частин складається молекула? Як саме молекулярна будова зумовлює практично корисну властивість цієї речовини – здатність до усунення забруднень?

¹ **Електрофіль** при перекладі з грецької означає «люблячий електрони» – очевидно, така частинка зазвичай має бути **позитивно зарядженою** (у загальному вигляді її позначають E^+ , приклад – Br^+) або принаймні електронодефіцитною.

Названа речовина є одним із прикладів поверхнево-активних речовин (ПАР) – сполук, які мають широке використання як миючі засоби. Які ще ПАР нам відомі, і чим вони відрізняються між собою?

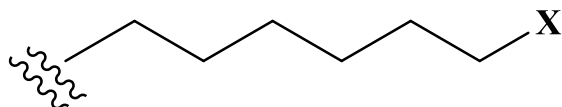
Отже, нашою метою є познайомитись з основними класами органічних сполук, які лежать в основі ПАР; розглянути основні функціональні групи і їх хімічні властивості; познайомитись з основними видами ПАР та навчитись характеризувати властивості ПАР залежно від їх хімічної будови.

Як бачимо, **молекула ПАР** складається з двох частин – **гідрофільної** (полярна функціональна група, відповідальна за взаємодію з водною фазою) та **гідрофобної** (зазвичай це неполярний гідрогенкарбоневий нерозгалужений ланцюг, нездатний ефективно взаємодіяти з водною фазою), тобто, має водорозчинну і водонерозчинну складові. Така особливість робить ці речовини здатними розподіляться на межі розділу двох фаз – водної та повітряної (зрозуміло, що гідрофільна функціональна група при такому розподілі знаходиться у воді, а гідрофобний ланцюг – у повітрі) – і знижувати поверхневий натяг рідини. Окрім того, при потраплянні в таку систему забруднень жирної природи ПАР утворюють з ними міцели, здатні вільно пересуватись у водному середовищі. Згадаємо, що жир є гідрофобною речовиною, і за відсутності ПАР він є нездатним змішуватись з водою.



Класифікація поверхнево-активних речовин

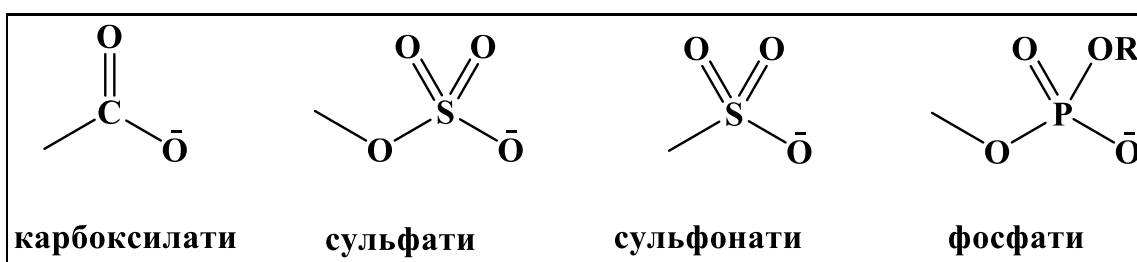
Загальна формула ПАР:



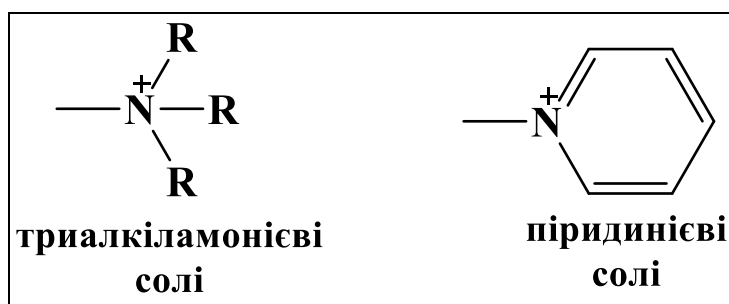
Існує велика кількість ПАР, які розрізняються хімічною природою функціональної групи, відповідно, можуть суттєво відрізнятися за хімічними властивостями, а, відповідно, і споживчими властивостями, у тому числі, токсичністю, тому мають різне застосування.

За природою функціональної групи ПАР класифікують на аніонні (функціональна група має аніонну природу), катіонні, неіоногенні (гідрофільна функціональна група є електронейтральною).

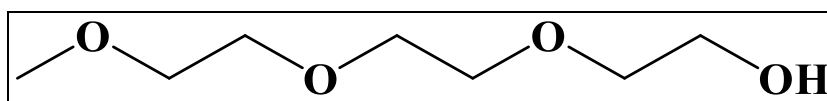
Аніонні: X – це



Катіонні: X – це

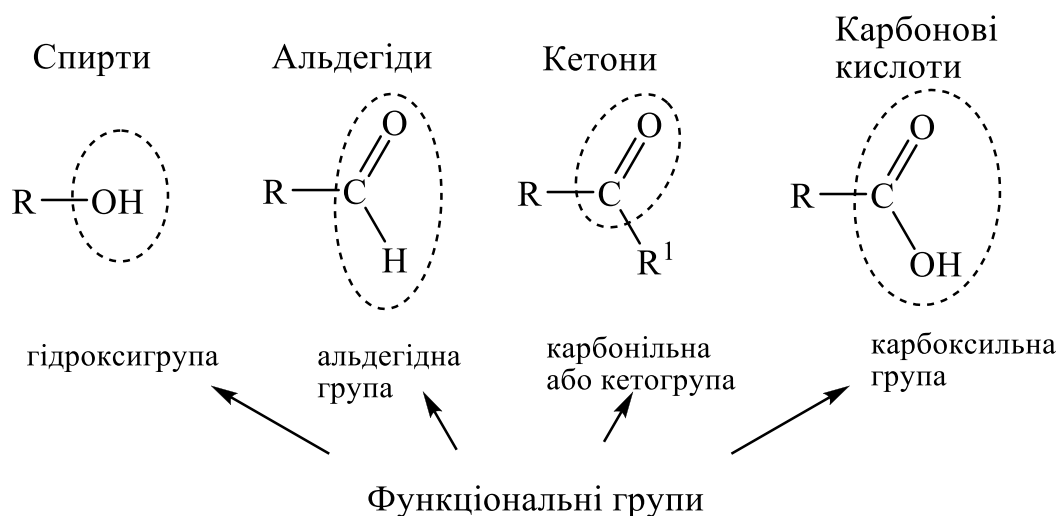


Неіоногенні: X – це



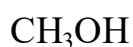
Як бачимо, є певна різноманітність у функціональних групах. ПАР різної природи є представниками різних класів органічних сполук, які нам доведеться розглянути окремо. Так, натрій стеарат, типовий представник аніонних ПАР, належить до класу натрієвих солей карбонових кислот – сполук, які, поруч зі спиртами та альдегідами, належать до основних класів органічних сполук.

Органічні речовини, зазвичай мають складну будову, тому для розгляду їх властивостей необхідно розглянути основні класи органічних сполук, таких як спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти. Кожен клас сполук характеризується наявністю в молекулах певної функціональної групи – групи атомів, що визначає хімічні властивості класу сполук.



Як видно з наведених формул, функціональні групи бувають простими (гідроксигрупа) або складними, тобто до складу функціональної групи можуть входити більш прості функціональні групи. Наприклад, складовою альдегідної групи є карбонільна група, складовими карбоксильної групи – карбонільна та гідроксильна групи.

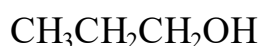
Приклади сполук:



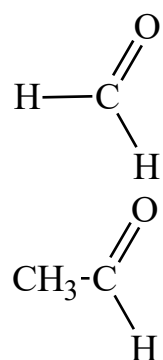
Метанол



Етанол

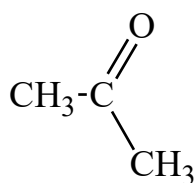


н-пропанол

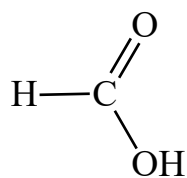


метаналь (формальдегід)

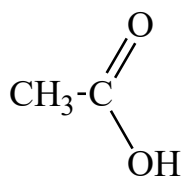
Етаналь



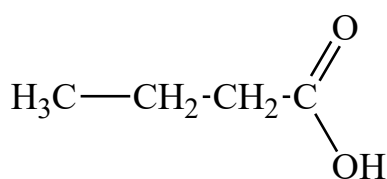
диметилкетон (ацетон)



метанова (мурашина) кислота

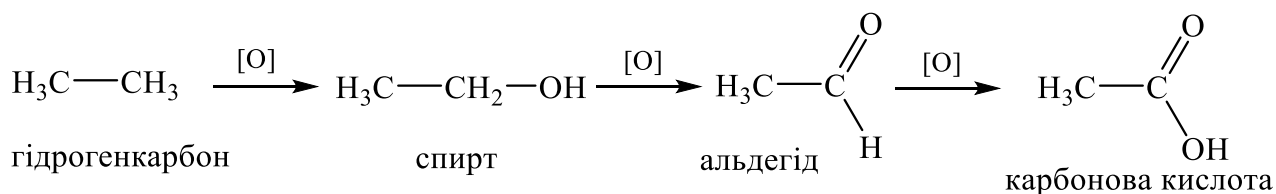


етанова (оцтова) кислота



бутанова (масляна) кислота

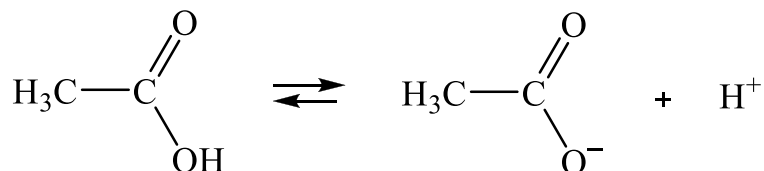
Генетичний зв'язок між основними класами органічних сполук – гідрогенкарбонами, спиртами, альдегідами/кетонами, карбоновими кислотами – лежить через процес окиснення відповідно до схеми:



[O] - умовний окисник

Слід зауважити, що на даній схемі перша стадія – окиснення гідрогенкарбону до спирту (на відміну від усіх наступних) носить скоріше теоретичний характер і не є вдалим методом отримання спирту.

Властивості сполук визначаються саме наявністю функціональних груп та їх взаємним впливом. Наприклад, сполуки, що містять гідроксильну групу, подібно до води, мають **кислотні властивості**, тобто дисоціюють з утворенням катіону Гідрогену:

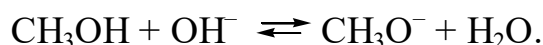


Карбонові кислоти вважають слабкими кислотами, порівняно з більшістю неорганічних кислот, тому здатні витіснити з солей (проявляти більші кислотні властивості) тільки карбонатну кислоту, яка є більш слабкою:



Ця реакція є однією з найчастіше використовуваних у кулінарії для розпушування тіста.

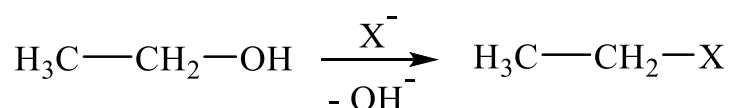
Спирти є кислотами дещо слабшими навіть за воду: їх взаємодія з розчинами лугів є рівноважною реакцією, рівновага зміщена в бік вихідних речовин:



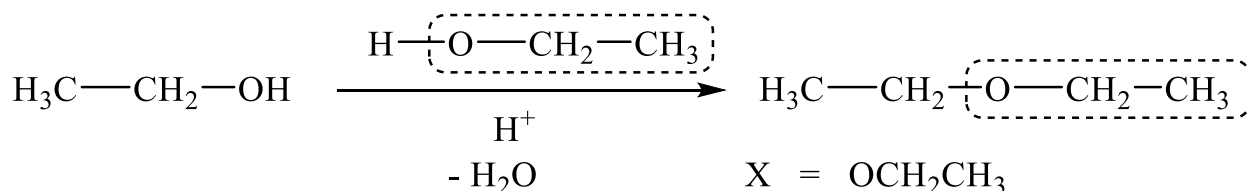
Таким чином, відомі нам класи органічних сполук можна розташувати за кислотністю наступним чином:



Для спиртів характерними є реакції заміщення гідроксигрупи, які у загальному вигляді можливо представити наступним чином:

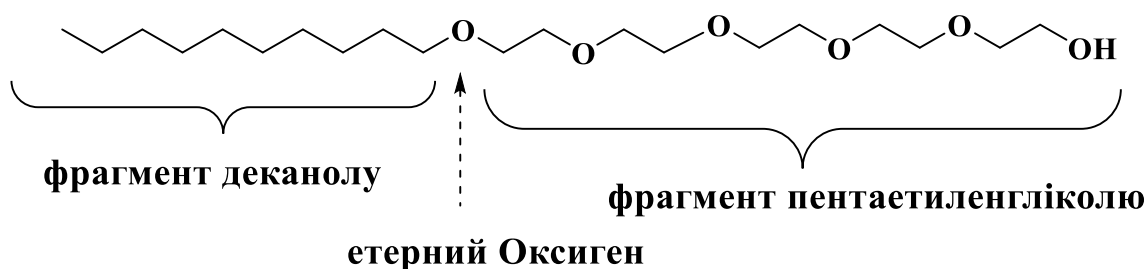


Прикладом такої реакції є утворення **діетилового етеру** в результаті дії мінеральної кислоти на етанол:



Поширені неіоногенні ПАР – похідні етерів та спиртів (низька здатність спиртової групи до дисоціації зумовлює неіоногенний характер речовини-ПАР). Наприклад, пентаетиленгліколь монодециловий етер та етиленгліколь монодециловий етер (етери на основі пентаетиленгліколю та вищих спиртів) – здатні у водних розчинах утворювати мультиламелярні (багатошарові) везикули і використовуються в наукових дослідженнях з цього приводу.

пентаетиленгліколь монодециловий етер



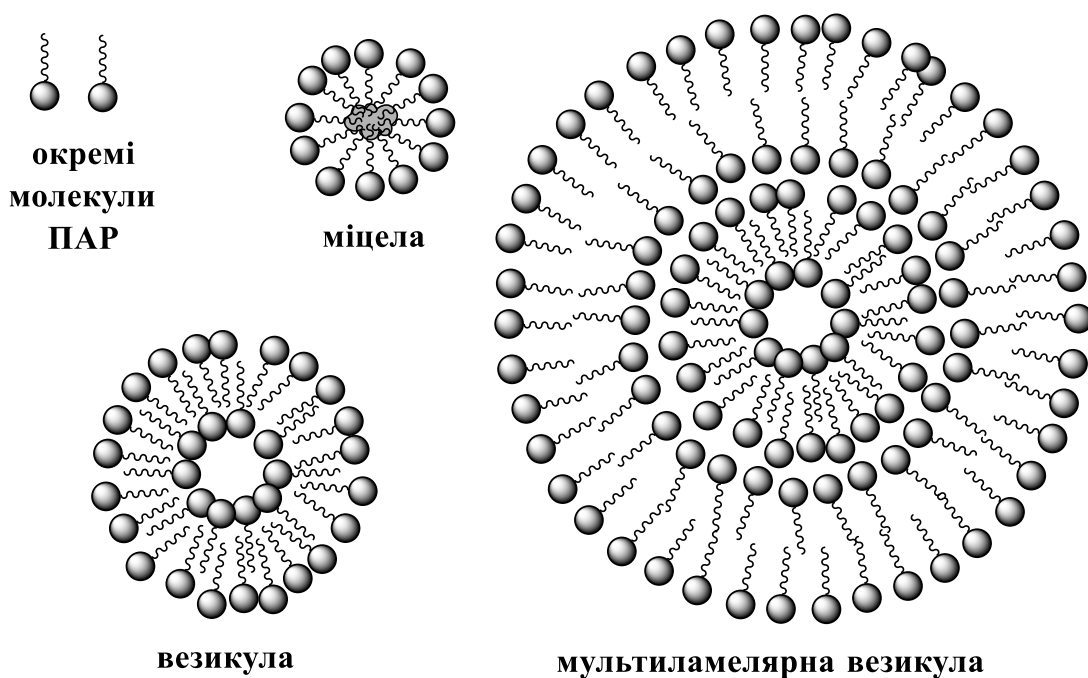
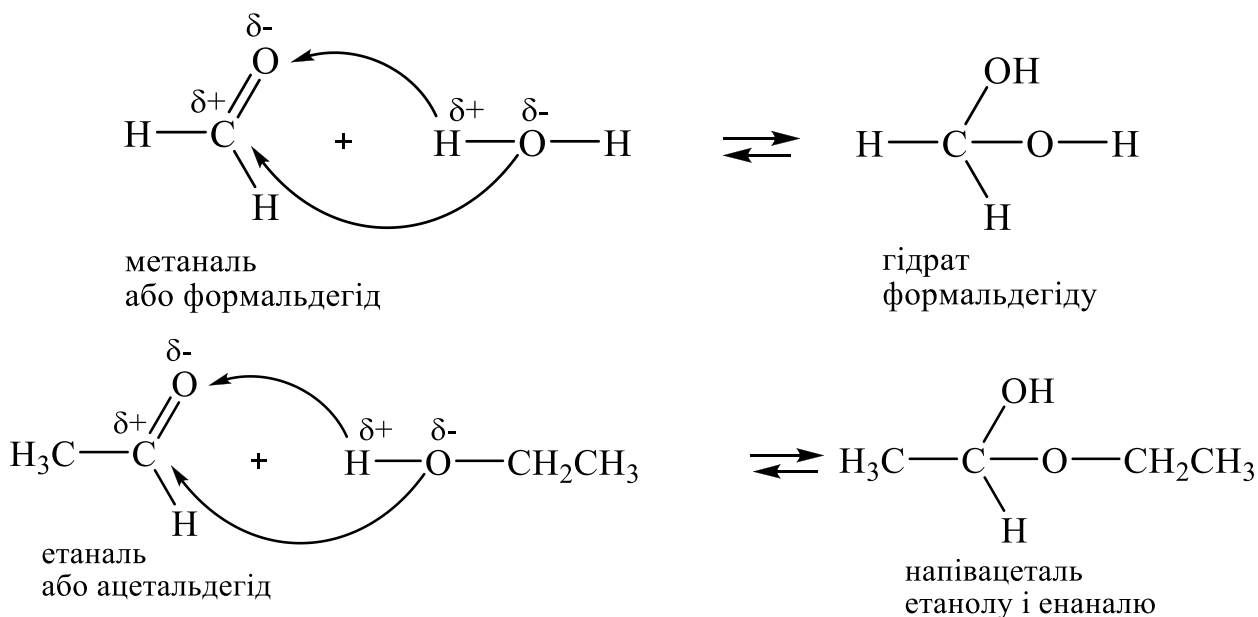


Рисунок 3.1 – Молекулярна самоорганізація неіоногенних ПАР

Для сполук, які містять карбонільну групу, характерними є реакції **приєднання**. Наприклад, альдегіди у водному середовищі існують у вигляді гідратів, а у розчинах спиртів утворюють так звані напівацеталі. Обидві речовини є продуктами приєднання до карбонільної групи молекули води або спирту, відповідно. При написанні реакції необхідно звернути увагу на полярність карбонільної групи та розподіл заряду у вихідних сполуках.



Карбонові кислоти при взаємодії зі спиртами за умов кислого каталізу та дегідратуючого реагенту утворюють естери. Механізм реакції включає стадію приєднання до карбонільної групи:



Реакція утворення естера здатна перебігати у зворотному напрямку при наявності води. Зворотний процес має назву гідроліз і каталізується кислотами та лугами:



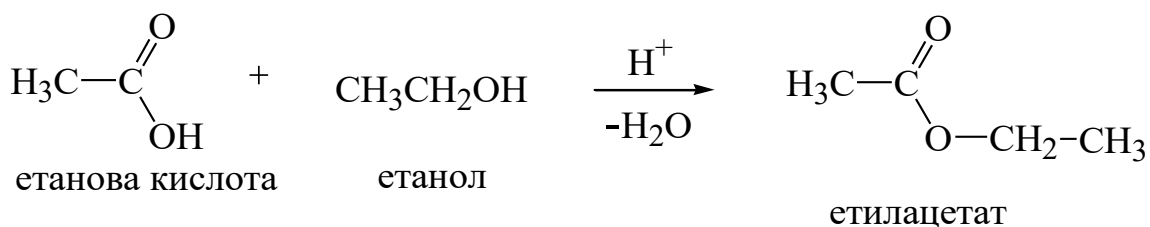
Тема 4 Аніонні ПАР

Пар аніонної природи є найбільш поширеними. Серед них є ті, що використовуються тисячоліттями (натрієві солі жирних кислот – складові звичайного мила) та відносно нові, але добре відомі (натрій лаурилсульфат). Аніонна функціональна група може мати карбоксилатну природу або містити сульфур, фосфор. Тому нам слід розглянути деякі класи органічних сполук, які відповідають аніонним ПАВ – карбоновим кислотам, сульфокислотам і їх естерам, а також естерам неорганічних кислот –сульфатної, фосфатної.

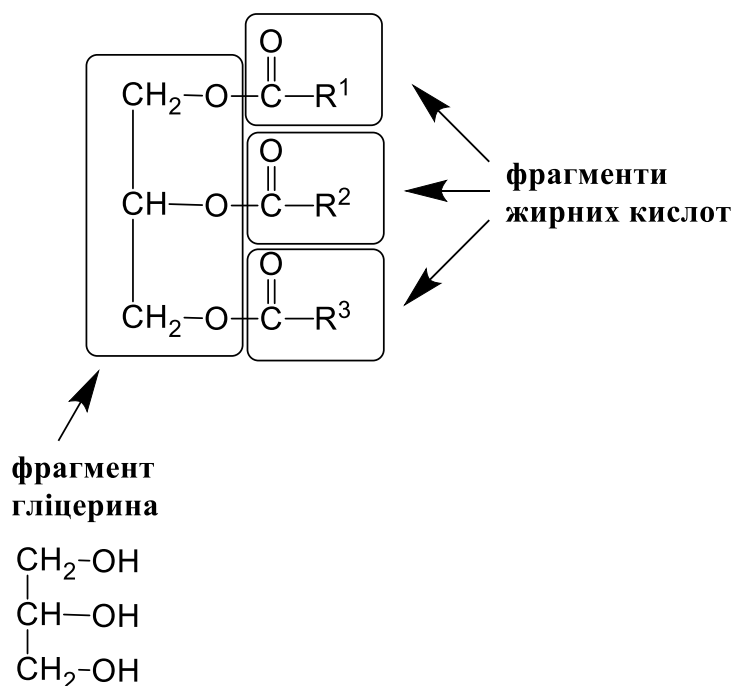
4.1 Эстери. Жири

Окрім вуглеводів, білків, жири – один з головних компонентів їжі. У живих організмах жири виконують насамперед структурну й енергетичну функції: вони є основним компонентом клітинної мембрани, в жирових клітинах зберігається енергетичний запас організму. Енергетична цінність жиру приблизно дорівнює 9,1 ккал/г (38 кДж/г). (Тобто, енергія, яка виділяється в процесі розкладання 1 грама жиру, приблизно, дорівнює підняттю маси $\approx 4\,000$ кг на висоту 1 метр).

Щоб розібрати будову молекули жиру, пригадаємо реакцію естерифікації за участю молекул карбонової кислоти й спирту, що перебігає з утворенням естеру.



Молекула жиру за своєю будовою також є естером, з тією особливістю, що в якості спирту виступає триатомний спирт гліцерин (пропантриол-1,2,3), а в якості карбонових кислот виступають вищі жирні карбонові кислоти.



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ – вищі гідрогенкарбонні радикали жирних кислот, можуть бути насиченими або ненасиченими.

Природні жири (тригліцериди) містять в своєму складі три кислотних радикала, з нерозгалуженою будовою й парним числом атомів Карбону.

Розглянемо основні жирні кислоти.

Насичені:

Алканові кислоти:

- стеаринова ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)
- пальмітинова ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)

Ненасичені:

Алкеніві кислоти:

- олеїнова ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, 1 подвійний зв'язок)

Алкадієнові кислоти:

- лінолева ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, 2 подвійні зв'язки)

Алкаатриєнові кислоти:

- ліноленова ($C_{17}H_{29}COOH$, 3 подвійні зв'язки)
- арахідонова ($C_{19}H_{31}COOH$, 4 подвійні зв'язки).

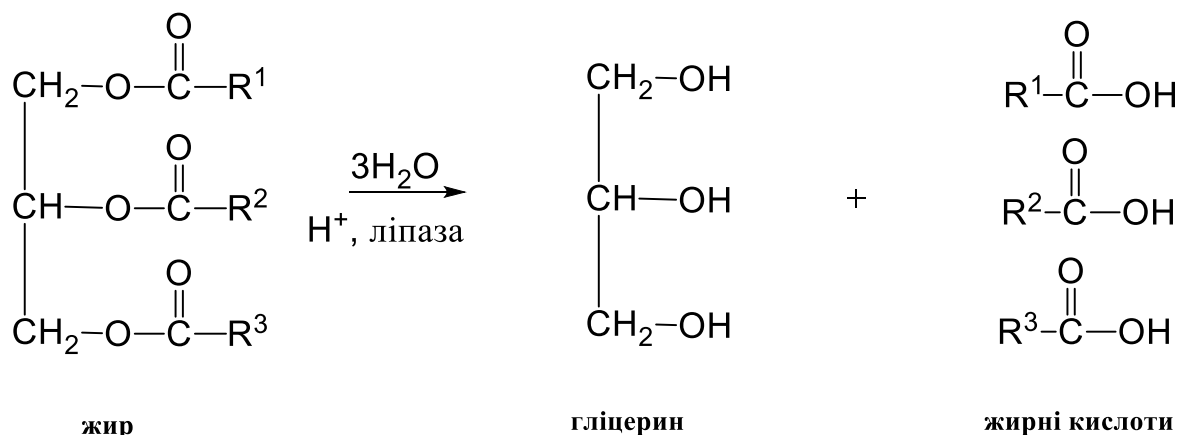
Більшість ненасичених кислот, що входять до складу природних жирів, мають цис-конфігурацію.

Важливо, що до складу однієї молекули жиру можуть входити різні залишки жирних кислот: як насичених, так і ненасичених. Це є визначальним фактором фізичних властивостей жиру. Так, відомо, що рослинні жири містять більше залишків ненасичених кислот, вони є в основному рідкими (оліями). Тваринні жири (наприклад, свинячий, баранячий) є твердими, тому що складаються в основному із залишків насичених карбонових кислот.

Хімічні властивості

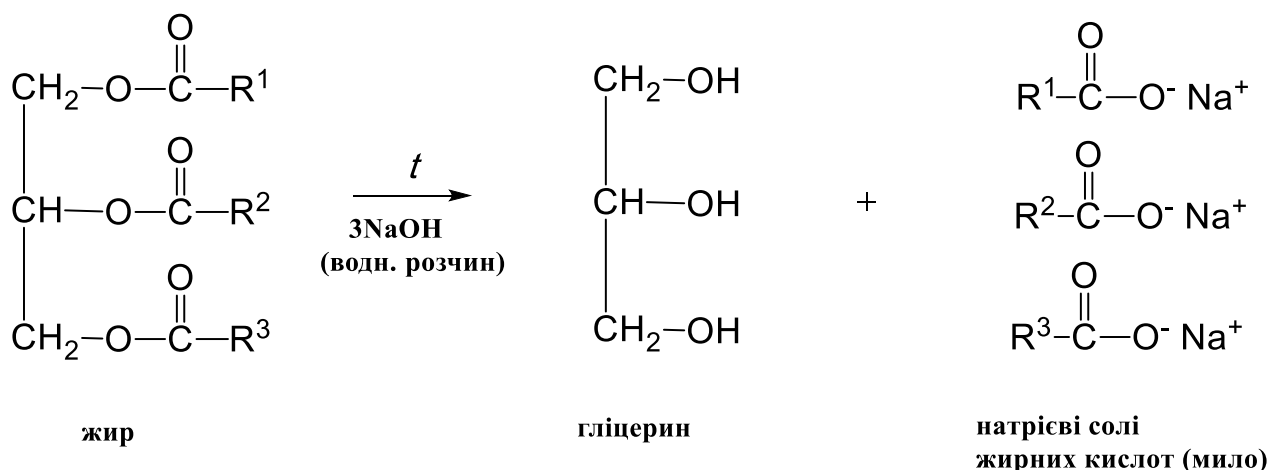
Гідроліз жирів

У процесі гідролізу за наявності води, кислот, лугів, ферментів та дії високої температури жири розщеплюються на гліцерин і жирні кислоти.



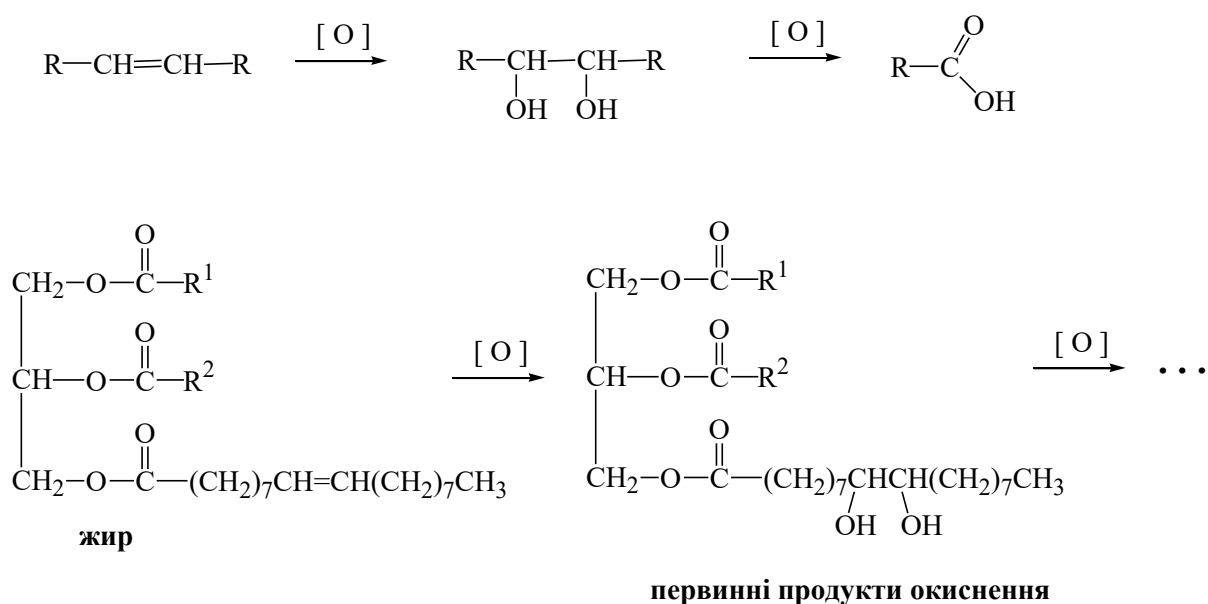
Процес гідролізу відбувається в організмі людини в процесі засвоєння їжі за участю ферменту ліпази.

Природні жири є сировиною для отримання мила (натрієві й калієві солі жирних кислот). Реакцією, що лежить в основі є також реакція гідролізу концентрованим розчином лугу.



Якщо в процесі гідролізу накопичуються низькомолекулярні жирні кислоти (наприклад, масляна (бутанова)), то продукт набуває гіркого смаку і неприємного різкого запаху. Такий процес називають гідролітичним згіркненням. Це є однією з причин погіршення якості жирів, ліпідів зерна, борошна, крупи і т.і. й зрештою призводить до їх псування. Особливо цей процес прискорюється з підвищенням вологості продуктів, температури й активності ліпази.

Жири як сполуки, молекули яких містять подвійні зв'язки, піддаються окисненню під дією кисню повітря:

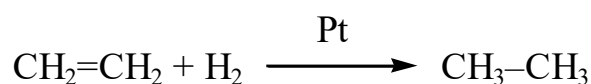


Продуктами окиснення є шкідливі для організму та неприємні на смак нижчі жирні кислоти, зокрема, масляна – речовина, що зумовлює запах прогіркого жиру.

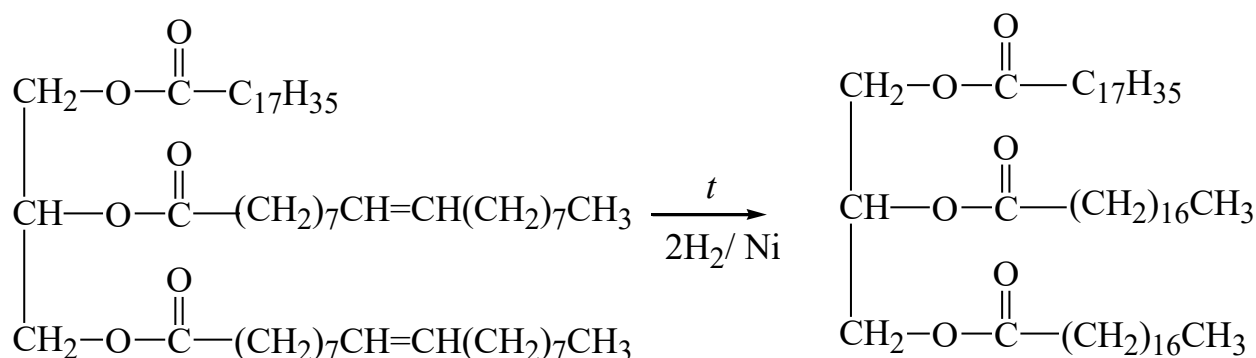
Гідрування жирів

У харчовій промисловості часто перетворюють рідкий жир на твердий, що підвищує термін його зберігання. Наприклад отримання маргарину з олії.

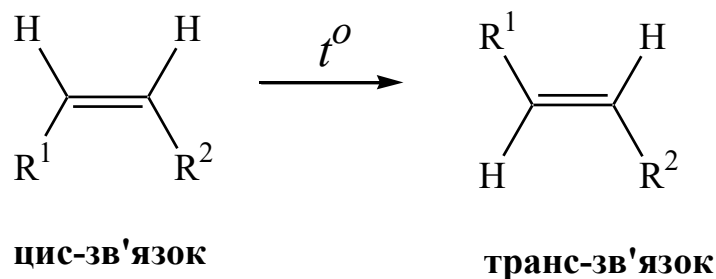
В основі цього процесу лежить реакція каталітичного гідрування алкенів (приєднання водню):



В процесі реакції з ненасиченої сполуки утворюється насичена. Аналогічно, при гідруванні жиру з рідкого жиру (що містить більше ненасичених залишків кислот) отримують твердий жир, наприклад



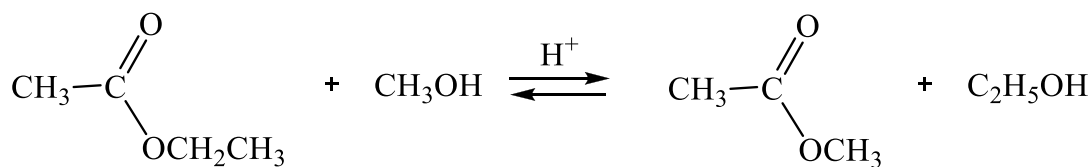
Процес гідрування технічної речовини не є стехіометричним і, як правило, не буває доведений до повного насичення, тобто, у продукті залишається деяка кількість подвійних зв'язків. Побічним процесом при гідруванні жиру є цис-транс-ізомеризація таких подвійних зв'язків:



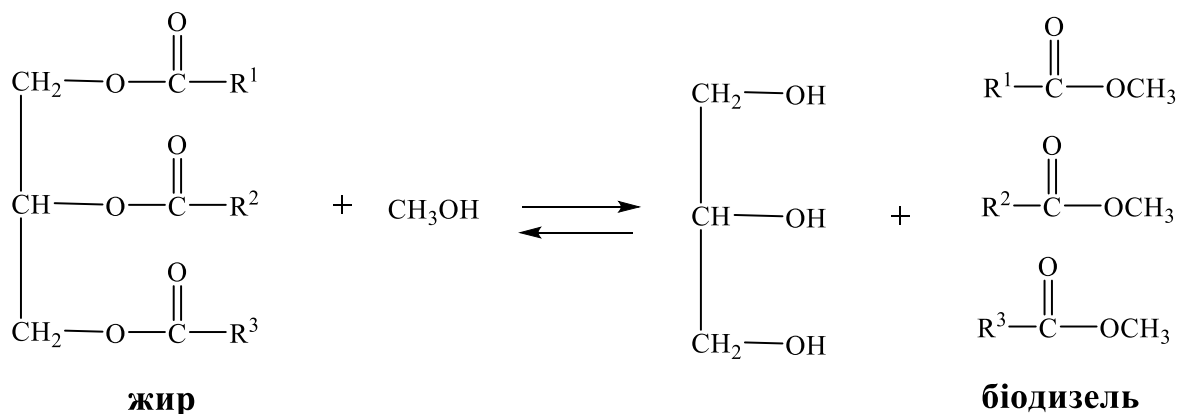
Споживання харчових продуктів з високим рівнем вмісту транс-ізомерів може спричинити різні серцево-судинні й онкологічні захворювання, а також хворобу Альцгеймера.

Існують дві технології одержання твердого жиру з рослинних олій: гідрування й переестерифікація. На сьогодні більш актуальною стає технологія переестерифікації. Це обумовлено тим, що така технологія дає можливість уникнути утворення транс-ізомерів у кінцевому продукті, або знизити їх вміст до мінімуму.

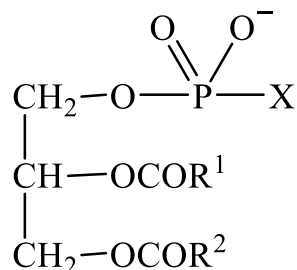
Іншим важливим використанням реакції переестерифікації саме рослинних жирів є отримання біодизелю. В процесі реакції з одного естера утворюється інший, більш легкий.



Переестерифікація рослинного жиру здійснюється за допомогою етилового або метилового спирту:



Варто зазначити, що жири входять до складу більшого класу органічних сполук – ліпідів. Якщо до складу молекули тригліцериду входять залишки не тільки карбонових кислот, а й зокрема неорганічних, наприклад, фосфатної, ми отримаємо фосфоліпід



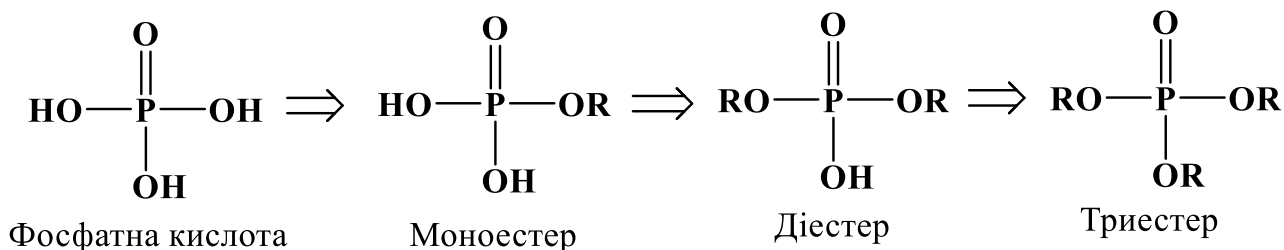
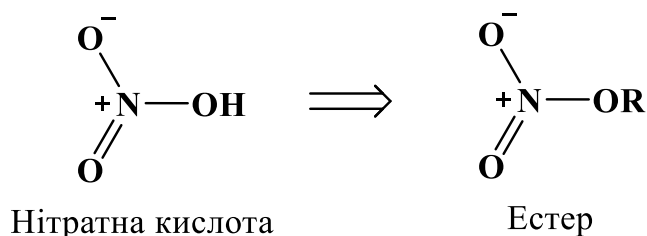
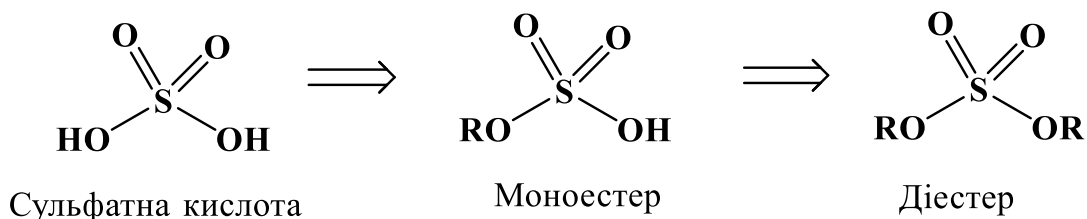
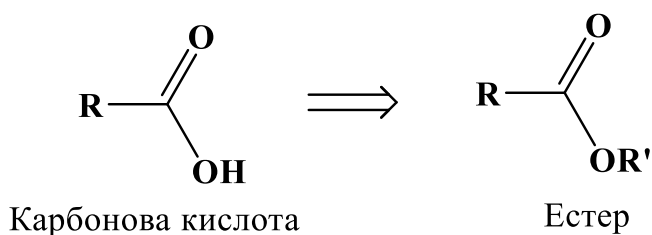
Це дуже урізноманітнює властивості матеріалів. Наприклад, сало містить значну кількість фосфоліпідів, це робить його механічно і термічно досить стійким, завдяки наявності в молекулах фосфоліпідів як полярних, так і неполярних груп.

Ліпіди різної будови поширені в природі, зокрема, утворюють клітинні біомембрани.

4.2 Естери неорганічних кислот

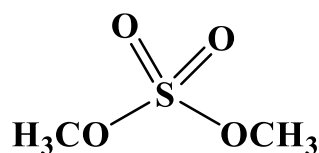
Наведений вище приклад фосфоліпиду є сполукою, яку за своєю будовою слід віднести до змішаного тригліцериду – змішаного естеру гліцерину з двома карбоновими кислотами та однією неорганічною – фосфатною! Так, подібно карбоновим кислотам, неорганічні кислоти – сульфатна, фосфатна, нітратна та інші – також здатні утворювати естери – сполуки, будова яких формально (!) може бути описана як результат взаємодії молекули кислоти з молекулою спир-

ту з втратою молекули води. На справді, ці сполуки зазвичай отримують іншим чином отримують іншим чином.

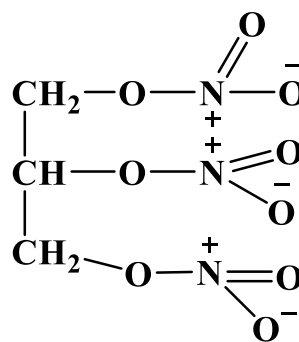


Риторичне запитання. Утворення естеру карбонової кислоти з карбонової кислоти і спирту вимагає застосування каталізатора, наприклад, концентрованої сульфатної кислоти; який каталізатор застосувати при отриманні естеру сульфатної кислоти і спирту? Відповіді немає! Цю сполуку отримують іншим чином.

В якості найпростіших прикладів естерів неорганічних кислот можна навести диметилсульфат – надзвичайно реакційну та токсичну сполуку, яка широко використовується у органічному синтезі, та тринітрогліцерин (або просто загальновідомий нітрогліцерин) – вибухову речовину, добре відому також застосуванням у якості медпрепарату:



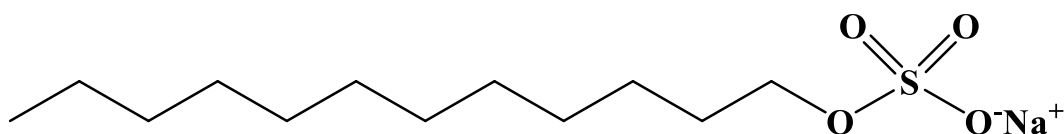
Диметилсульфат



Тринітрогліцерин

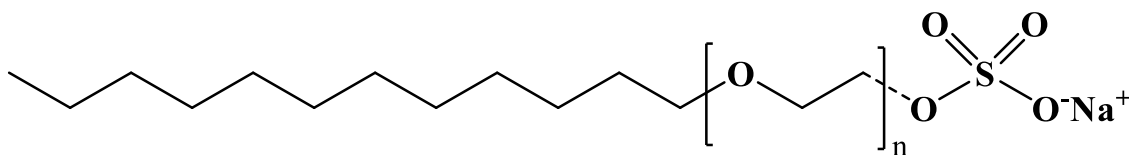
Серед органічних сульфатів, т обто, естерів сульфатної кислоти, є дуже поширені ПАР, їх багато, і вони можуть суттєво відрізнитись за своїми властивостями.

Натрій лаурилсульфат, натрій додецилсульфат, **SDS** (Sodium Dodesyl Sulfate), **SLS** (Sodium Lauryl Sulfate), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ – натрієва сіль моноестеру сульфатної кислоти. Має високу поверхневу активність (одну з найвищих серед усіх ПАР), завдяки чому є надзвичайно поширеним, не зважаючи навіть на його негативні якості (подразнюючу, алергенну, навіть, можливу канцерогенну дію).



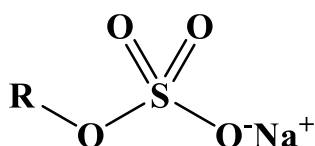
Натрій лаурилсульфат

Менш небезпечним, ніж SDS, вважається **натрій лауретсульфат**, натрію, **SLES** (Sodium LaurEth (Lauryl Ether) Sulfate) – структурний аналог лаурилсульфату, якій містить неіоногенний гідрофільний фрагмент поліестеру етиленгліколя. Також іритантом; можливий карциноген (група B2 Int. Agency for Research on Cancer, IARC).

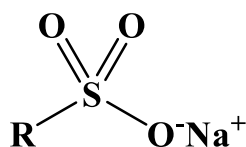


Натрій лауретсульфат
n = 2, 3

Органічні сульфати – естери сульфатної кислоти – не слід плутати з сульфонатами – похідними сульфонових кислот – органічних сполук загальною формулою RSO_3H , тобто, сполук, які містять сульфонатну групу:



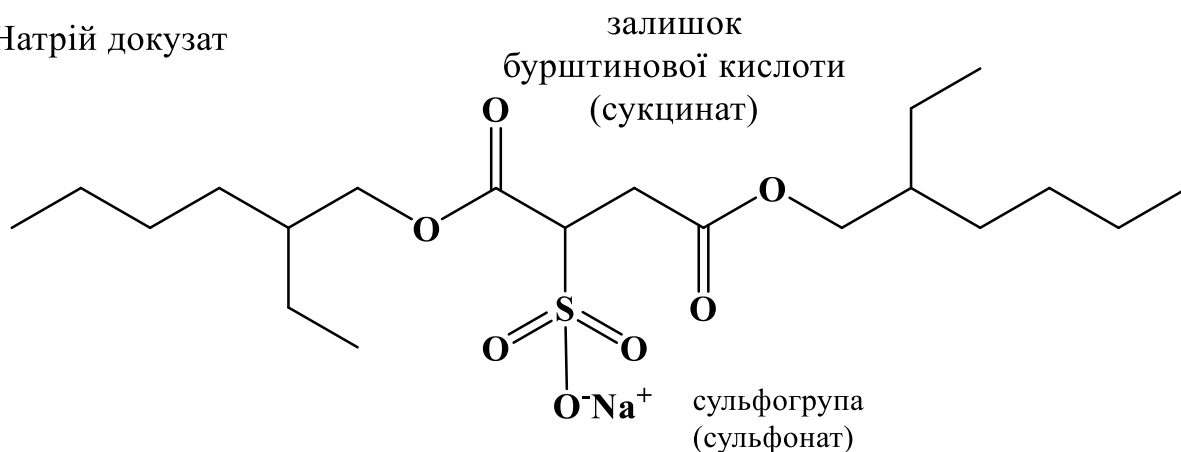
Сульфат
(сіль естеру
сульфатної кислоти)



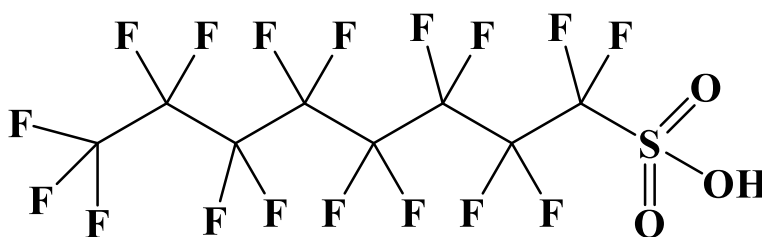
Сульфонат
(сіль сульфонової кислоти)

Докузат (натрій диоктилсульфосукцинат) – досить цікава ПАР в будові якої присутня сульфонатна група, яка поєднана з фрагментом диоктилового естеру бурштинової (бутандіювої) кислоти; використовується у лікарських засобах; має проносну дію. Має подразнюючу дію, але не є канцерогеном або мутагеном. Біодеградується у ґрунті і воді.

Натрій докузат



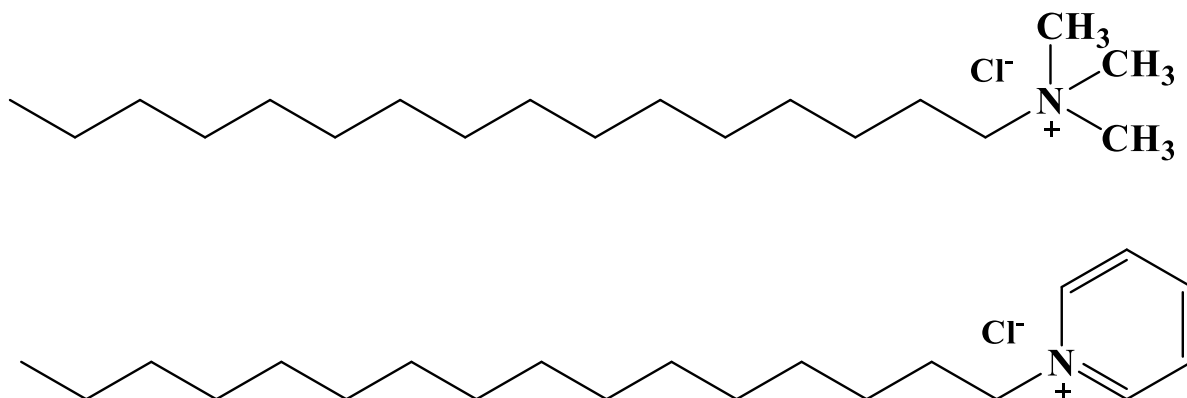
Серед похідних сульфокислот є особливі ПАР – перфлуоровані сполуки з особливими властивостями. **Перфлуорооктансульфокислота (PFOS)** – флуоросурфактант; сульфогрупа є гідрофільною, перфлуороалкільний замісник – гідрофобний та ліпофобний. Знижує поверхневий натяг сильніше, ніж звичайні сурфактанти, використовується у виробництві для емульсійної полімеризації при виробництві флуорополімерів та у високих технологіях. Стабільний і токсичний, накопичується у природі; входить до переліку Стокгольмської конвенції Стабільних органічних забруднювачів.



Перфлуорооктансульфокислота

Тема 5 Катіонні ПАР

Розглянемо приклади двох сполук:



Що спільного між ними?

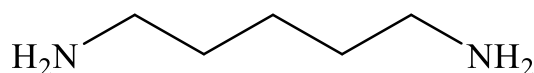
- 1) це поверхнево активні речовини, бо їх молекули містять довгий гідрогенкарбоневий ланцюг і полярну функціональну групу;
- 2) функціональна група має позитивний заряд, тому це катіонні ПАР;
- 3) носієм заряду є Нітроген;
- 4) N^+ має валентність 4.

До яких неорганічних сполук подібні ці речовини?

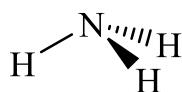
Відповідь: до амонійних солей! Органічні аналоги амонійних солей – четвертинні амонійні солі – є похідними амінів. Відповідно, наша задача полягає в тому, щоб розглянути властивості амінів.

Аміни

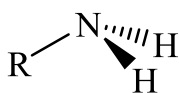
Сполука, формула якої показана нижче – Кадаверин (від лат. Cadaver – труп) – продукт гниття білкового матеріалу, сильно токсична речовина з надзвичайно неприємним запахом – є представником класу амінів, бо містить аміногрупу NH_2 (навіть дві):



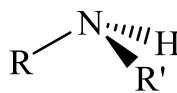
Аліфатичні аміни – сполуки, що містять **трикоординований Нітроген** (подібно до амоніаку), поєднаний з одним, двома або трьома аліфатичними радикалами; відповідно до кількості таких радикалів розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:



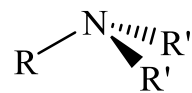
амоніак



первинний
амін



вторинний
амін



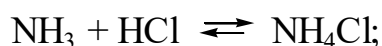
третинний
амін

Аміни мають не тільки будову, а і властивості, певною мірою подібні до амоніаку. Нижчі аміни є газоподібними речовинами, добре розчинними у воді; більшість амінів мають сильний неприємний запах.

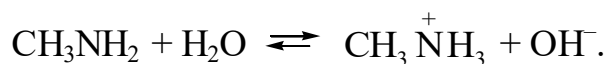
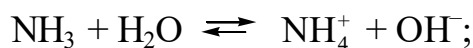
Хоча у вільному стані у природі аміни є лише продуктами розкладання, аміногрупа є надзвичайно поширеною у будові природних сполук, зокрема, в амінокислотах. Тому розуміння властивостей амінів як простіших носіїв цієї функціональної групи є важливим для розуміння функціонування живої природи в цілому.

Розглядати хімічні властивості амінів зручно, порівнюючи їх з амоніаком, і одночасно первинні, вторинні, третинні аміни між собою.

Так, наприклад, амоніак відомий своїми **основними властивостями** і здатністю утворювати солі:

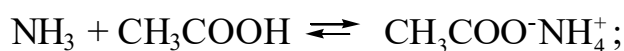


Аміни поведуть себе подібним чином. Ці сполуки подібно до амоніаку (NH_3) проявляють властивості слабких основ, тобто у водних розчинах вони існують у частково протонованій формі:

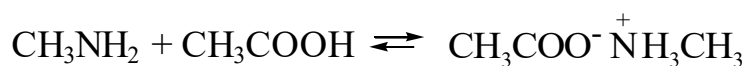


Аміни в розчинах є основами, дещо сильнішими за амоніак.

З кислотами ці сполуки утворюють солі:

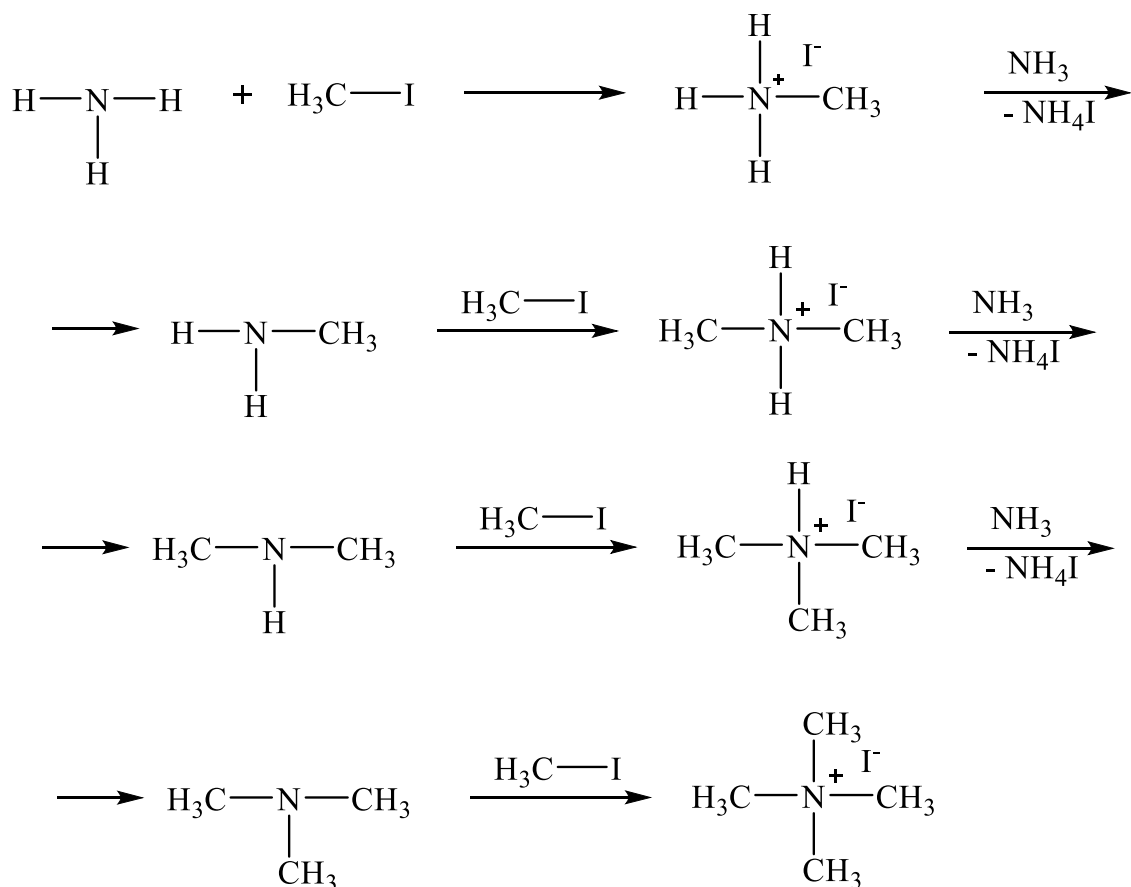


амоній ацетат

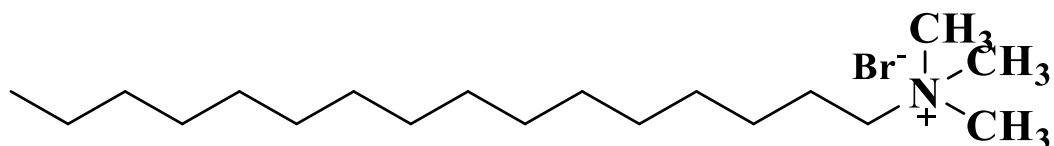


метиламоній ацетат

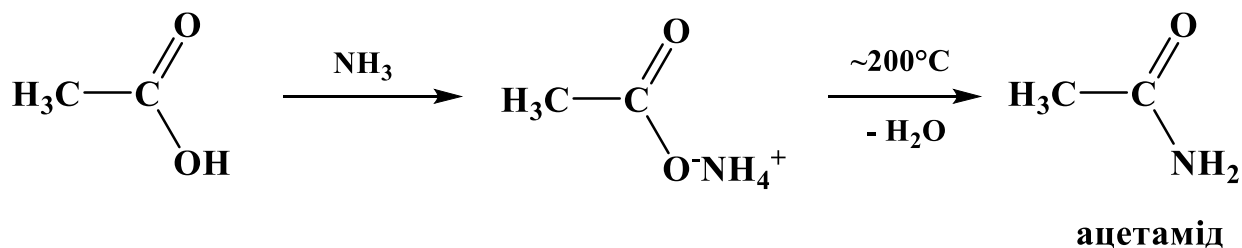
Алкілювання. Реакція утворення аміну пов'язана із взаємодією амоніаку з алкілюючим реагентом (наприклад, алкілгалогенід), скажімо, CH_3I (чому не CH_3Cl ?), тобто, процесом алкілювання, в результаті чого утворюється ковалентний зв'язок N-C. Часто реакція не зупиняється на цьому, а відбувається вторинне, третинне алкілювання

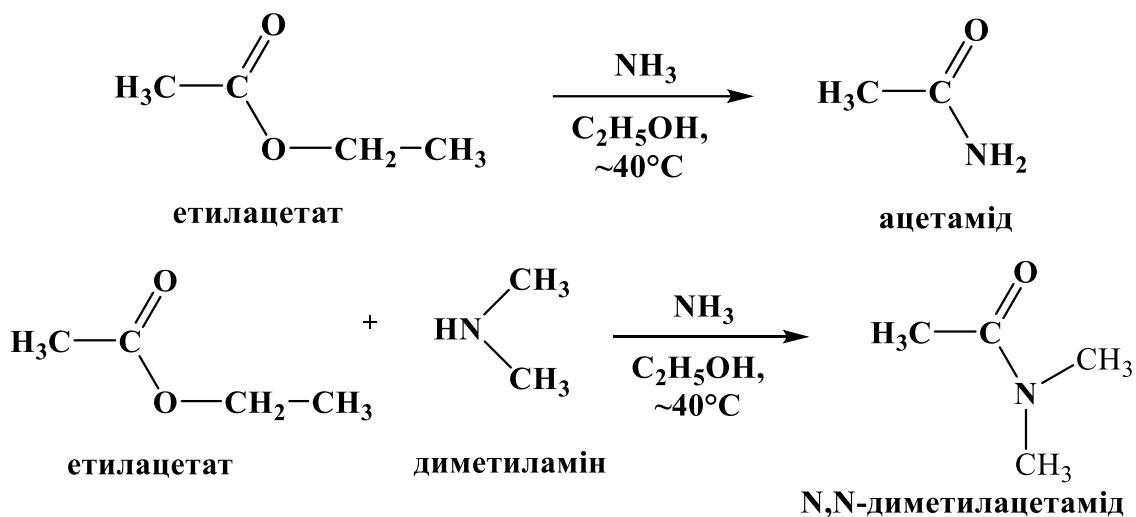


Цетилтриметиламоній бромід – тетраалкіламонієва сіль, яку використовують в якості катіонного ПАР. Має антисептичні властивості; широко застосовується в побутових миючих засобах, шампунях, косметичці тощо.



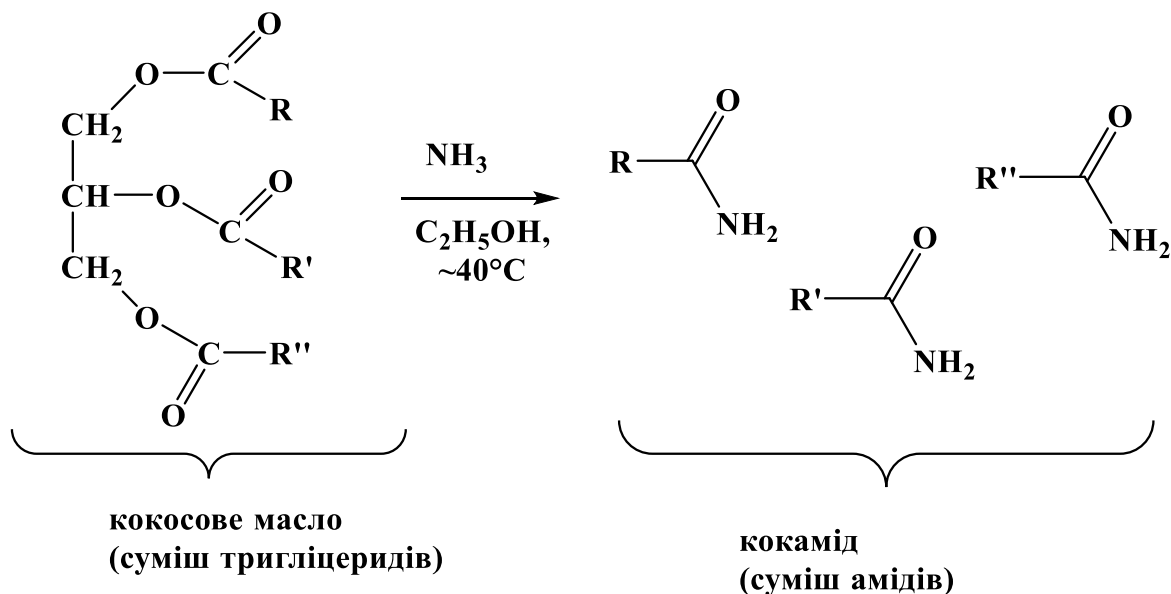
Однією з важливих особливостей амінів (так само як і амоніаку) є здатність реагувати з похідними карбонових кислот – естерами – з утворенням інших похідних карбонових кислот – амідів (слід зауважити, що самі карбонові кислоти замість амідів утворюють солі, які є досить стійкими і лише при сильному нагріванні можуть перетворюватись в аміди, часто з розкладом):



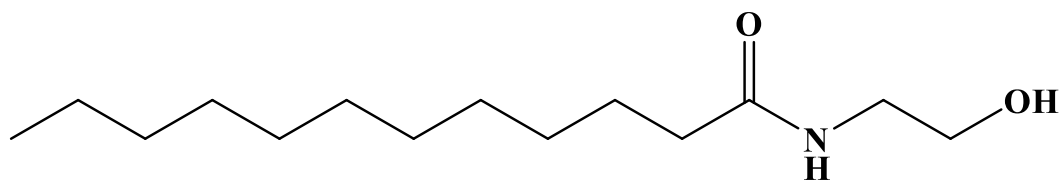


Якщо **ацетамід** – тверда речовина з характерним запахом, **диметилацетамід** (диметиламін оцтової кислоти) та **диметилформаід** (диметиламін мурашиної кислоти – формулу намалювати!) – поширені розчинники з дуже високою розчинною здатністю; токсичні, добре всмоктуються шкірою і при всмоктуванні сприяють проникненню крізь шкіру інших токсичних речовин. У чистому стані – без запаху, технічні – мають запах амінів).

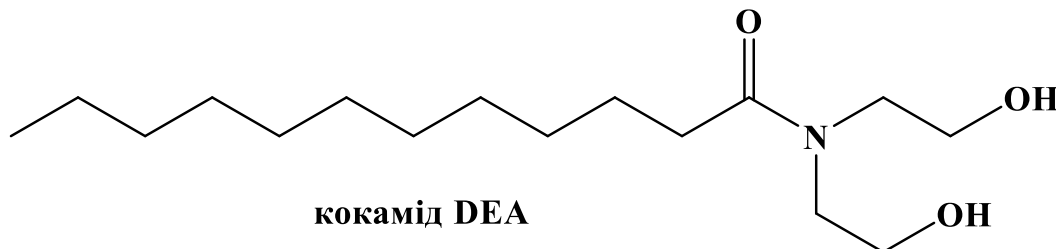
Взаємодія амоніаку з тригліцеридами кокосової олії (головним чином лауратів) призводить до суміші амідів під назвою **кокамід** (у складі головним чином амід лауринової кислоти, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{COOH}$) – належать до неіоногенних ПАР.



Більш поширеними є аналоги кокамиду – кокамід MEA (замість амоніаку використано моноетаноламін, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) або кокамід DEA (діетаноламін, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$):



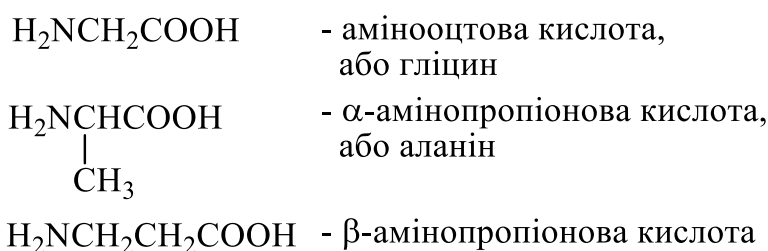
кокамід MEA



кокамід DEA

Кокамід MEA – тверда речовина, кокамід DEA – в'язка рідина; обидві використовують як піноутворюючі засоби в рідких миючих засобах – рідких милах, шампунях, пінах для ванн тощо, в косметичці – як емульгатор. Не вважаються небезпечними (можливі, але не доведені канцерогенні властивості! Токсичність можливих домішок етаноламінів доведена).

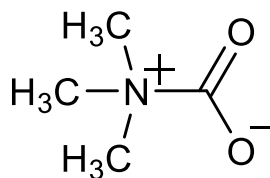
Наступний клас речовин, що містять аміногрупу, амінокислоти, сполуки в молекулах яких окрім аміногрупи присутня карбоксильна група, наприклад:



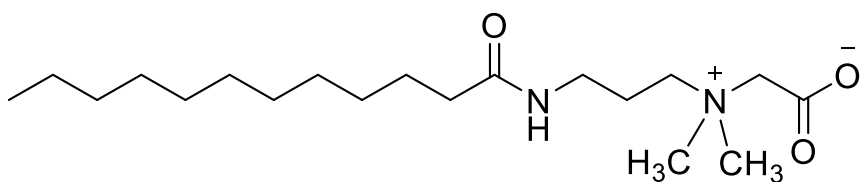
Щодо гліцину, ця сполука може проявляти властивості як кислоти, так й основи. У водних розчинах вона існує у вигляді так званої мезоіонної (цвітеріонної) форми:



Особливу форму цвітеріонної форми – бетаїн – отримаємо, якщо в амінокислоті Нітроген буде четвертинним (тобто, не буде містити атомів Гідрогену), відповідно, постійно буде носієм позитивного заряду, а негативний заряд постійно буде знаходитись на карбоксильній групі (молекула є електронейтральною). Нижче наведений приклад молекули триметилгліцину – типового бетаїну; рівновага подібна до гліцину є неможливою:



Бетаїнові фрагменти зустрічаються і серед ПАР, формально вони належать до типу неіоногенних. Кокамідопропілбетаїн – суміш речовин схожої хімічної природи, отримана з кокосового масла; основний компонент – лаурамідопропілбетаїн – амфотерна ПАР. Використовується у шампунях та милах, косметиці; низька подразнююча дія на шкіру. ПАР середньої сили; є сумісним з іншими катіонними, аніонними та неіоногенними ПАР та знижує подразнюючу дію іонних ПАР завдяки бетаїновій будові

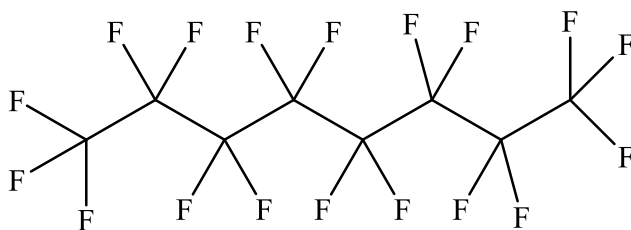


Кокамідопропілбетаїн використовується в шампунях, милах як піноутворювач, в косметиці як емульгатор, антистатик в кондиціонерах для волосся; одна з найменш шкідливих для шкіри ПАР, однак домішки (зокрема, диметиламінопропіламін (N,N-диметилпропан-1,3-діамін)) є шкідливими! (**Завдання:** Написати схему утворення кокамідопропілбетаїну з тригліцеридів кокосової олії в дві стадії; використовуючи диметиламінопропіламін та натрієву сіль хлороцтової кислоти як реагенти. Які ще домішки має містити технічний продукт?)

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 3 ГАЛОГЕНВМІСНІ СПОЛУКИ

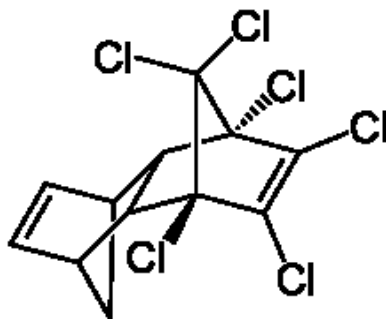
Тема 6 Галогенвмісні сполуки

Розглянемо дві сполуки. Одна з них – перфлуорооктан – є нетоксичною хімічно інертною рідиною з корисними властивостями, які дозволяють широке практичне застосування, найбільш цікаві з яких – у рідинному диханні та у зоровій хірургії:



Інша сполука – альдрин – колись використовувався як інсектицид, але зараз заборонений, бо здатний накопичуватись; високотоксична сполука Широко

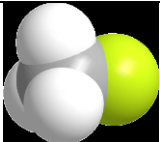
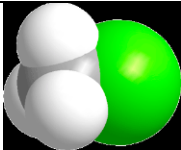
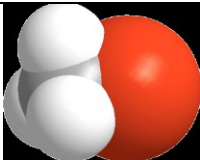
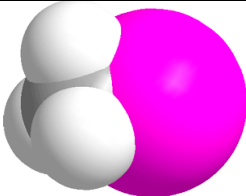
використовувався у 70-ті роки; заборонений у більшості країн (заборонений Стокгольмською конвенцією про стійкі органічні забруднювачі, 2001). Стійкий до хімічної взаємодії (нечутливий до кислот, повільно реагує з лугами лише при нагріванні)



Обидві сполуки належать до класу галогенопохідних гідроуглеводів. Як бачимо, такі сполуки можуть бути дуже різними як за хімічною реакційністю, так і за своїми біологічними властивостями.

Розглянемо найпростіші представники і спробуємо прослідкувати за зміною властивостей у низці сполук.

Таблиця 6.1 – Деякі галогенопохідні гідроуглеводів

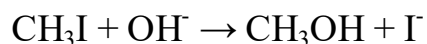
Назва	Емпірична формула	Структурна формула	M_r	Т. кип.	Примітка
1	2	3	4	5	6
Флуорометан	CH_3F		34	-78	Нетоксичний газ; наркотичні властивості
Хлорометан	CH_3Cl		50,5	-24	Газ; відносно інертний; токсичний
Бромометан	CH_3Br		95	4	Газ; реакційний; токсичний
Йодометан	CH_3I		142	42	Дуже реакційна і дуже токсична рідина

Отже, бачимо, що у ряді галогеналканів при зміні природи галогену від Флуору до Йоду збільшується реакційність і, відповідно, збільшується токсичність. Розглянемо, чому так відбувається.

Хімічні властивості галогенпохідних.

Реакція нуклеофільного заміщення

Йодометан здатний реагувати з натрій-гідроксидом, утворюючи метанол, тобто, відбувається заміна атома Йоду на гідроксигрупу:



Ця реакція є досить типовою для галогеналканів. Природньо, реакційність знижується при переході від йодопохідних до бром- і далі до хлоропохідних, і є майже нульовою у випадку флуоропохідних. Крім того, не варто писати такі реакції за участю газоподібних сполук на зразок CH_3Cl , навіть якщо вони є принципово можливими.

Очевидно, що цю реакцію варто класифікувати таким чином: 1) реакція має характер **заміщення** (а не приєднання!); 2) має **йонний характер** (а не радикальний!); 3) реагуюча частинка має негативний заряд – очевидно, це **нуклеофіл** (тобто, така, яка «любить ядро»).

Нуклеофіл взагалі – це частинка, що має електронну пару, яку вона віддає на утворення хімічного зв'язку в ході реакції (порівняти з електрофілом, який надає для цього вакантну орбіталь). Звернімо увагу на те, що нуклеофіл **може бути негативно зарядженим або електронеутральним**.

Отже, реакція, яку ми згадали, у широкому сенсі є нуклеофільним заміщенням.

Приклади інших нуклеофілів, які можуть брати участь у аналогічному процесі:

Негативно заряджені нуклеофіли:

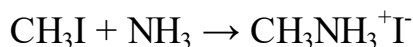
Нуклеофіл	Нуклеофільний реагент
OH^-	NaOH , KOH
NH_2^-	NaNH_2
CN^-	KCN

Електронеутральні нуклеофіли:

Нуклеофіл /одночасно є реагентом/
 H_2O ; NH_3

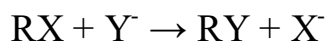
Варто відзначити, що електронеутральні нуклеофіли, як правило, мають нижчу реакційність порівняно з негативно зарядженими.

Для прикладу наведемо наступну реакцію:



Фактично, ця реакція є також прикладом нуклеофільного заміщення йоду амоніаком.

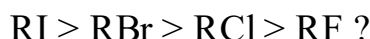
У загальному вигляді можна записати:



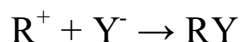
де Y^- – нуклеофільна частинка;

X^- – група, яка відходить.

Питання. Чому реакційність галогеналканів RX у нуклеофільному заміщенні змінюється у ряді таким чином:



Для відповіді розглянемо постадійний механізм перебігу реакції:



Тобто, реакція включає утворення катіонної частинки R^+ .

Якщо залучити довідкові дані енергій зв'язків C-X , то виявимо, що вони змінюються наступним чином:

C-X :	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
E (кДж/моль)	484	338	276	238

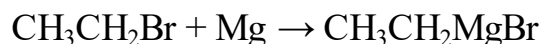
Тобто, інакше кажучи, стадія утворення кат R^+ іону вимагає менше енергії у випадку $\text{X} = \text{I}$, ніж $\text{X} = \text{Br}$, що є причиною більш високої реакційності йодопохідних.

Реакція з активними металами

Бромоетан в результаті взаємодії з металічним натрієм утворює газоподібний н-бутан. Ця реакція (відома як реакція Вюрца) має хіба що історичне значення; як метод отримання галогенкарбонів вона не є оптимальною з точки зору коштів:



Інша справа – коли замість натрію використовують магній: отримують досить стабільне магнійорганічне похідне, яке має широке застосування у лабораторній практиці як синтетичний реагент:



Зокрема, магнійорганічні сполуки можуть бути використані для отримання металорганічних сполук з інших металів, наприклад надзвичайно токсичних ртутьорганічних сполук:



Тетраетилсвинець $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ – токсична речовина, використовувалася як домішка до моторного палива для підвищення детонаційної стійкості; в Україні заборонена з 2003 р.

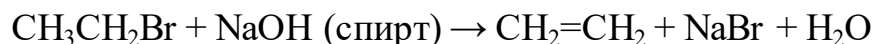
Елімінування

Бромоетан – рідина; взаємодія з лугом може перебігати різними шляхами, залежно від умов.

Якщо реакцію проводити у водному середовищі, відбувається відоме нам нуклеофільне заміщення з утворенням етанолу:



Але якщо реакція проходить у спиртовому середовищі – відбувається так зване елімінування гідрогенброміду з утворенням подвійного зв'язку:



Фактично, елімінування – процес, зворотний приєднанню: у останньому подвійний зв'язок зникає, а в результаті елімінування – навпаки, з'являється.

Методи отримання:

1. Радикальне галогенування
2. Приєднання до подвійних (потрійних) зв'язків галогенів, гідрогенгалогенідів

Окремі представники

Флуоропохідні – хімічно інертні сполуки.

Тетрафлуороетилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ – для отримання фторопластів (тефлон, PTFE)

Тетрафлуорометан CF_4 – парниковий газ

Фреони – торгова назва серії галогенкарбонів; використання: 1) холодоагенти; 2) розпилювачі

Фреони – технічна назва ряду насичених аліфатичних флуоровмісних гідрогенкарбонів, які використовують як хладоагенти, піноутворювачі, окрім флуору можуть містити Хлор або Бром. Стабільні, негорючі, токсичні або помірно токсичні гази або рідини.

Приклад: CHF_3 , CF_4 , CF_2Cl_2 .

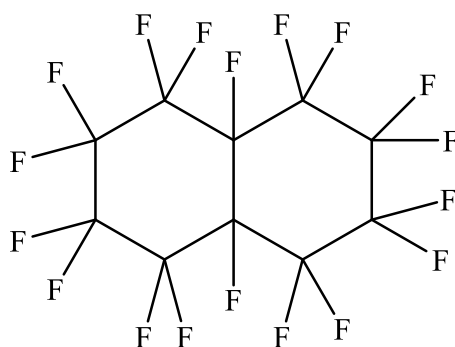
Фреон 12, CCl_2F_2 — доволі стабільний, негорючий, використовували у холодильних пристроях та як розпилювач у аерозолях. Зараз – рекомендовано використовувати сполуки, які не містять хлору.

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ – у інгаляторах (відносно нетоксичний)

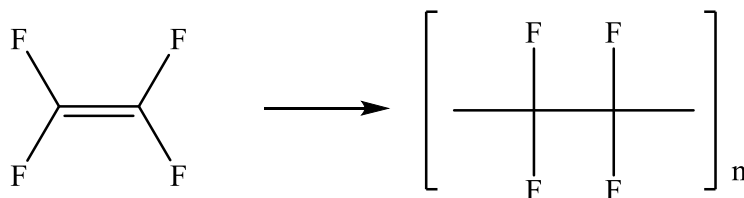
CHF_3 – холодоагент.

Перфлуороалкани (флуорокарбони) – гідрогенкарбони, в яких весь гідроген повністю замінений на флуор. Хімічно інертні нетоксичні рідини; використовуються як діелектрики, теплообмінники, у медицині.

Приклади: Флюозол (перфлуородекалін) – рідина, хімічно інертна, нетоксична. Використання: у медицині – «штучна кров» (Флюозол-ДА) – плазмозамінна рідина.



Перфлуороетен (перфлуороетилен) – мономер для отримання надзвичайно інертного полімеру тефлону (політетрафлуороетилену):



Хлоропохідні:

Розчинники – CH_2Cl_2 (метиленхлорид), CHCl_3 (хлороформ), CCl_4 (тетрахлорид Карбону, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (дихлороетан).

Найпростіші представники:

Хлорометан CH_3Cl – газ;

Метиленхлорид CH_2Cl_2 – рідина, розчинник, кип. 40°C ;

Хлороформ (трихлорометан) CHCl_3 – рідина, розчинник, кип. 61°C ;

Тетрахлорометан CCl_4 – рідина, розчинник, кип. 77°C ;

Дихлороетан (1,2-дихлороетан) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ – рідина, розчинник;

Вінілхлорид (хлороетен) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ – газ; вогнебезпечний; сировина для полімеризації (ПВХ, PVC).

Простіші хлоропохідні – негорючі (як правило), токсичні!

Іприт (2,2'-дихлордиетиловий тіоетер; 2,2'-дихлордиетилсульфід) – бойова отруйна речовина шкірно-наривної дії; безбарвна рідина з запахом часнику або гірчиці; технічний – чорного кольору. Розчинний у органічних розчинниках і жирах, у воді – малорозчинний. Хімічні властивості: алкілюючий реагент. Дія на шкіру проявляється лише через 2–6 годин у вигляді почервоніння, через добу – пухирі, через 2–3 доби – виразки.

Фосген – газ (кип. 8 С) із запахом прілого сіна; бойова отруйна речовина задушливої дії. Ознаки отруєння виявляються через 3–6 годин. Антидоту немає.

Отримання: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$

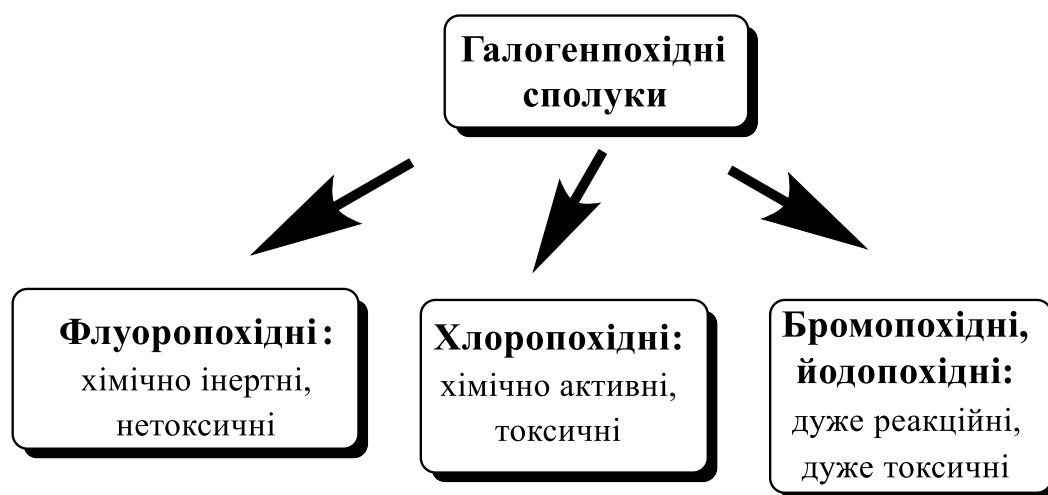
Хімічні властивості: дихлорангідрид карбонатної кислоти; реакції, характерні для хлорангідридів.

Дифосген – рідина, ОР удушаючої дії.

Бромопохідні, йодопохідні

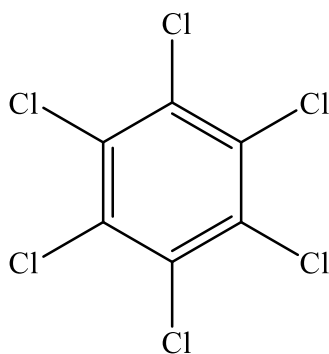
Метилйодид CH_3I , етилбромід $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ – рідини; дуже реакційні, канцерогени; використовуються у органічному синтезі (реакції алкілювання)

Бромформ CHBr_3 – рідина, Йодоформ CHI_3 – тверда речовина, обидві з характерним медичним запахом; седативний (снотворний) ефект.



Ароматичні галогенпохідні

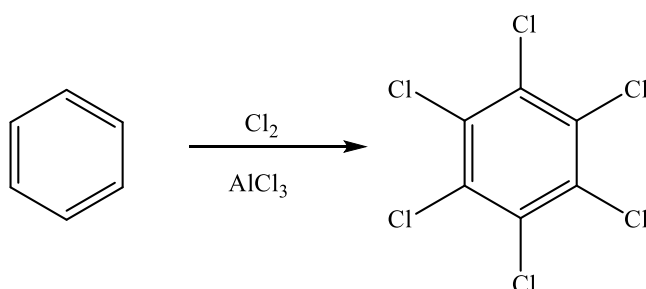
Гексахлоробензен – фунгіцид, глобально заборонений Стокгольмською конвенцією



Як отримати таку сполуку?

Чи працюють методи отримання галогенпохідних, розглянутих нами для аліфатичних сполук, на ароматичних?

Метод отримання гексахлоробензену:

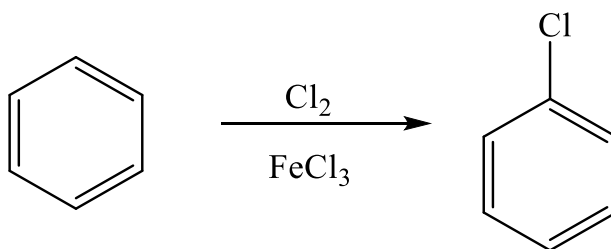


Питання:

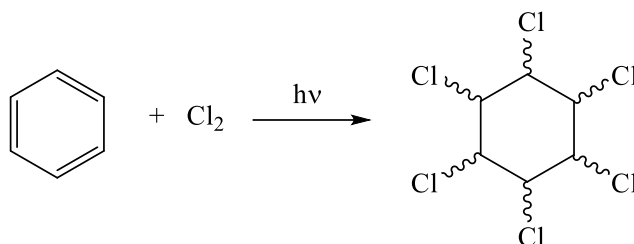
1. Який тип хімічної реакції? (Не потребує опромінення!)
2. Яку роль виконує алюміній хлорид?

Мета: розглянути, у яких реакціях можуть утворюватись ароматичні галогенпохідні і які властивості вони мають.

Хлоробензен – один найпростіших представників; розчинник, використовується у органічному синтезі, у виробництві фенолу, пестицидів. Відносно низькотоксичний; у навколишньому середовищі розкладається бактеріями *Rhodococcus phenolicus*. Отримання: хлорування бензену за умов нагрівання у присутності кислоти Льюїса (Як називається механізм цієї реакції? Пояснити механізм!).



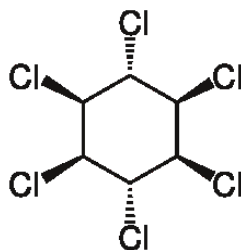
Якщо бензен хлорувати при опроміненні УФ світлом – утворюється гексахлоран – суміш ізомерів 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану – має обмежене застосування в якості інсектициду.



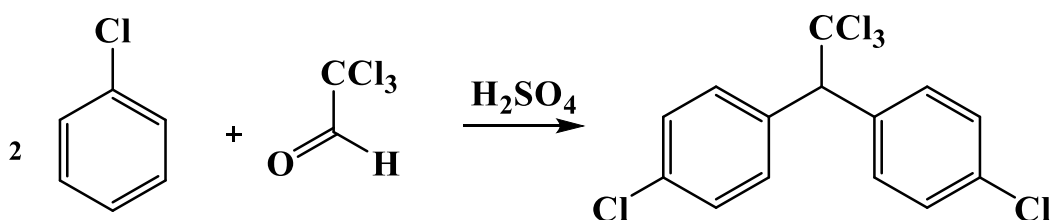
Питання:

1. Скільки саме ізомерів?
2. Який механізм реакції?

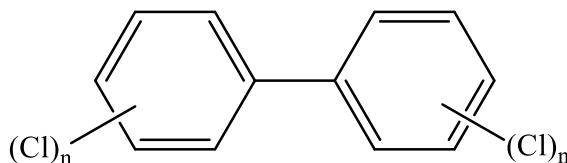
Ліндан (один з ізомерів 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану) – використовують як засіб при педикульозі і при чесотці. Нейротоксичний!



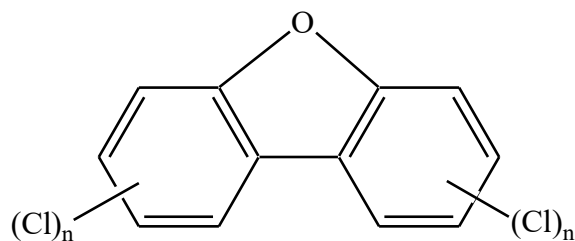
ДДТ (дихлордифенілтрихлорметилметан) – інсектицид; ефективний при боротьбі проти сарани; здатний накопичуватись у організмі людини, тому заборонений. Отримують з хлоробензену:



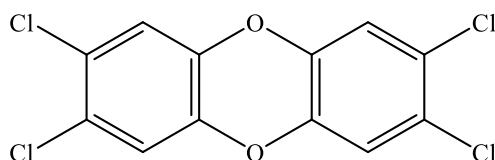
Поліхлоровані біфеніли сполуки, які заборонені конвенцією, але мають широке застосування, бо мають специфічні фізичні властивості, зокрема, високу діелектричну проникливість; використовується у ізоляційних мастилах, високовольтних трансформаторах та конденсаторах, у баласті люмінесцентних ламп і т. ї. , у виробництві безкарбонного паперу для принтерів.



Поліхлоровані дибензофурані – токсичні сполуки, які утворюються при термічному розкладі поліхлорованих біфенілів або ПВХ.

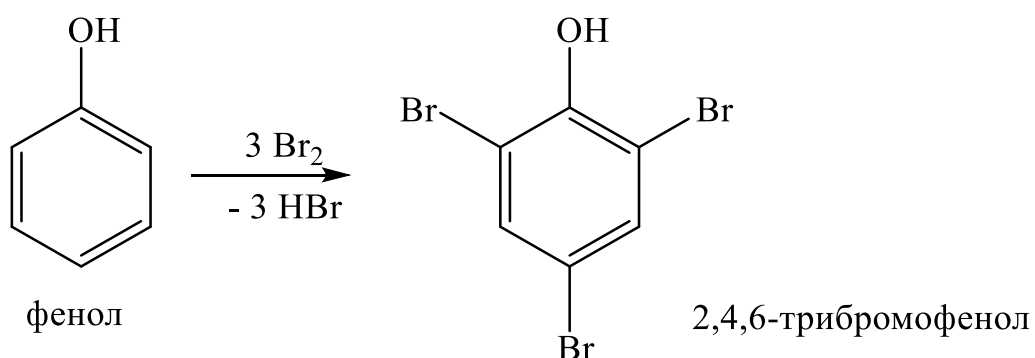


Діоксин (2,3,7,8-тетрахлордибензодіоксин) – тверда речовина, безбарвна, нерозчинна у воді, жиророзчинна; хімічно досить інертна; високотоксична; канцероген (група 1 – «канцерогенний для людини»); утворюється у хімічних виробництвах як сторонній продукт, в результаті хлорування води, що містить фенол, при спалюванні органічної речовини. Входить у список стійких органічних забруднювачів.



Феноли

Фенол (гідроксибензен) – безбарвна кристалічна речовина, слабо розчинна у холодній воді, добре розчиняється у лужних розчинах; визиває опіки шкіри. Ця ароматична сполука є надзвичайно реакційною; зокрема, його реакція з бромом перебігає за звичайних умов (навіть у водному розчині) як електрофільне заміщення і не потребує каталізу (на відміну від бензену); якщо використати надлишок броду, фенол здатний реагувати навіть з трьома молекулами:



Завдяки високій реакційності і, як наслідок, різноманітності в хімічній поведінці фенол набув величезного значення в хімічній промисловості як один з основних реагентів при отриманні широкого спектру матеріалів – гербіцидів, барвників, фармацевтичних засобів, полімерів, ПАР та інших корисних речовин. У вільному стані фенол виділяють з кам'яновугільної смоли або отримують синтетично з продуктів переробки нафти.

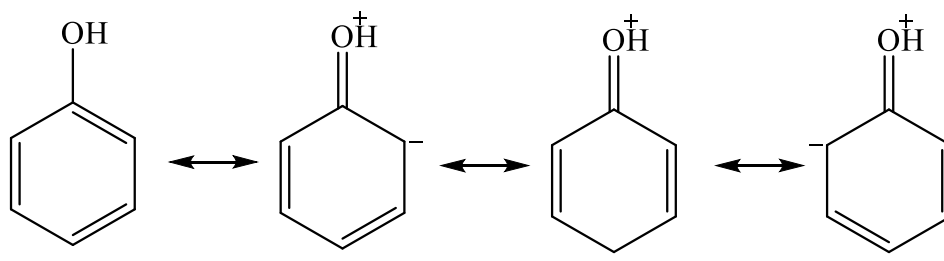
У зв'язку з названими особливостями цієї сполуки, виникає принаймні **два питання**, на які нам слід відповісти:

1. З чим пов'язана **підвищена** (порівняно з бенzenом) **реакційність** фенолу **в реакціях електрофільного заміщення**?

2. З чим пов'язана **підвищена** (порівняно зі спиртами) **кислотність** фенолу?

Для відповіді на перше запитання – аналіз підвищеної реакційності в реакціях електрофільного заміщення – слід звернути увагу на два моменти:

1. Розподіл електронної густини у вихідній молекулі фенолу. Як впливає гідроксигрупа на розподіл π -електронної густини у ароматичному циклі? Розглянемо детально будову молекули, використовуючи відомий нам метод резонансу:



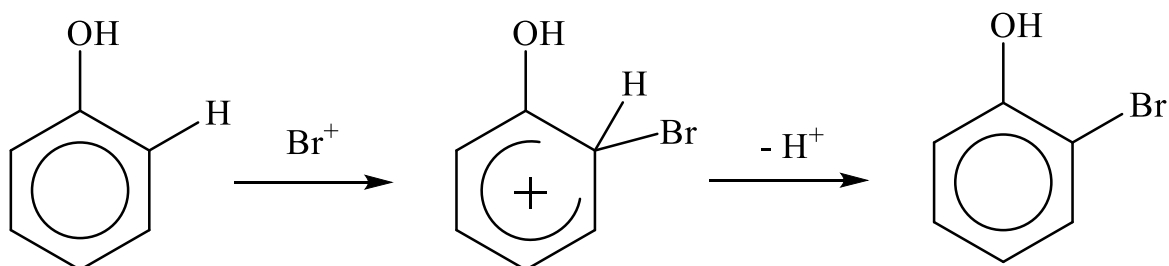
Виходячи з резонансних схем, очевидно наступне:

а) збільшуючи негативний заряд на ароматичному ядрі, гідроксигрупа є донором електронної густини;

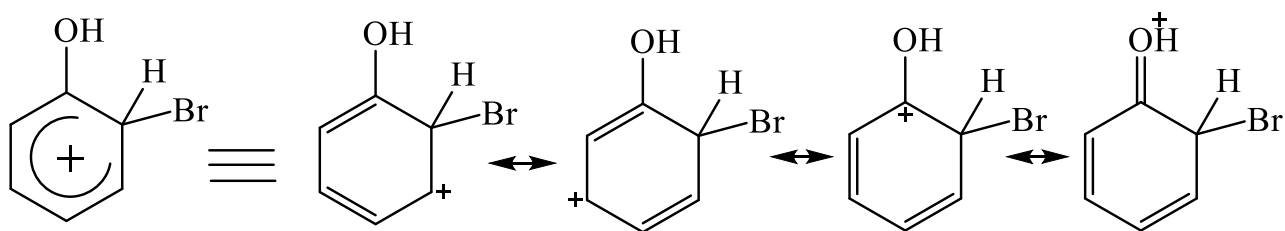
б) максимумами негативного заряду мають орто- і пара-позиції (по відношенню до OH-групи). Перша обставина є однією з причин підвищеної схильності ароматичного ядра фенолу до дії електрофілу (адже пам'ятаємо – електрофіл – частинка позитивно заряджена!), друга – пояснює напрямок електрофільного заміщення (звернемо ще раз увагу на реакцію бромовання – заміщення в фенолі іде в орто- і пара-позиціях!)

2. Зниження енергії перехідного стану процесу заміщення. Тут ситуація може виглядати дещо складніше.

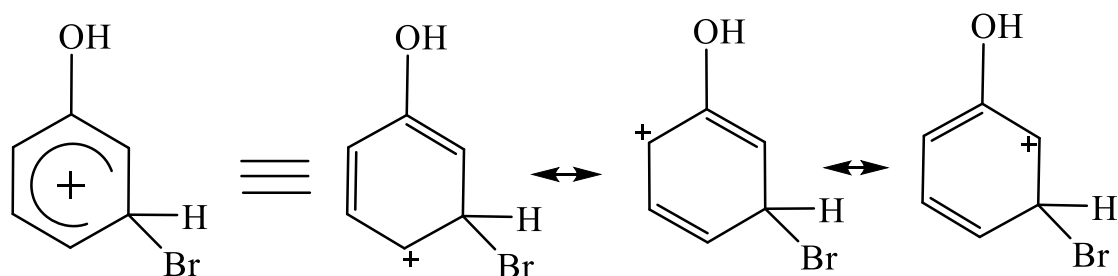
Проміжна катіонна частинка, яка утворюється в процесі заміщення, має будову, аналогічну такій у випадку бензену, з делокалізацією π -електронної густини між п'ятьма π -електронними центрами:



Розглянемо більш детально будову цієї частинки:



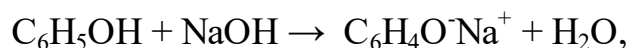
Остання резонансна структура знову показує, що гідроксигрупа є донором електронної густини і призводить до зниження енергії катіонної частинки. Точно таку картину побачимо, якщо розглянемо заміщення у пара-позицію (перевірити самостійно!), але не у випадку заміщення у мета-позицію – у цьому разі ми маємо лише три резонансні структури, тобто, гідроксигрупа буде ізольованою від π -системи і не виконує стабілізуючої функції:



Важливо пам'ятати, що розглянуті катіонні частинки мають певну стабільність, тобто, є енергетичними мінімумами і не є перехідними станами, але якщо припустити², що перехідний стан реакції має будову, подібну до цих катіонних частинок, тоді закономірності електронного впливу гідроксигрупи працюють і на перехідному стані, тобто, гідроксигрупа у даному випадку є відповідальною за зниження енергії активації процесу.

Що стосується кислотності фенолу – тут слід з початку звернути увагу на такі особливості хімічної поведінки фенолу:

Фенол утворює солі з гідроксидами лужних металів (NaOH, KOH):

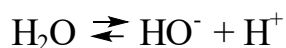


але не реагує з солями карбонатної кислоти – Na_2CO_3 , NaHCO_3 , тобто, кислотність фенолу є нижчою за кислотність карбонатної кислоти (однієї з найслаб-

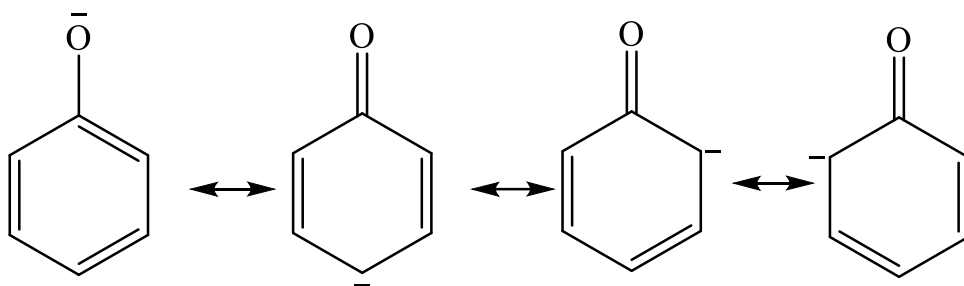
² Це припущення (відоме як постулат Хемонда) не є очевидним, але часто є важливою складовою при аналізі впливу структури на реакційність або на напрямок реакції.

ших неорганічних кислот), але вищою за кислотність води (пам'ятаємо – сильніша кислота витісняє слабшу з її солей!)

Оскільки кількісно кислотність речовини кількісно характеризується величиною константи дисоціації, тобто, фактично, станом рівноваги дисоціації, тоді, порівнюючи кислотність двох сполук (H_2O і $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), нам слід розглянути дві рівноваги дисоціації і порівняти відносну стабільність дисоційованої (HO^- і $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$) і недисоційованої (H_2O і $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) форм:



У випадку фенолу фактором стабілізації аніону є делокалізація негативного заряду за участю ароматичного ядра, що може бути представлено за схемами:



Більша стабільність аніонної форми $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ (порівняно з нейтральною $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) означає більший зсув рівноваги дисоціації в бік цієї форми (якщо порівняти з випадком H_2O – у аніоні OH^- немає π -системи, відповідно, відсутня можливість делокалізації негативного заряду), і, відповідно, пояснює більшу кислотність фенолу і здатність реагувати з NaOH .

Слід мати на увазі, що є цілий клас сполук – феноли, особливістю яких є гідроксигрупа, пов'язана з ароматичним ядром. Власно кажучи, розглянута нами сполука фенол є найпростішим представником класу фенолів і досить добре характеризує хімічні властивості цього класу сполук. Звичайно, слід також розуміти, що хімічні властивості певної сполуки хоча й зумовлені наявністю гідроксигрупи, але мають залежати також від електронного впливу інших функціональних груп. У якості прикладу розглянемо т. зв. пікринову – 2,6,6-тринітрофенол – речовина, яка використовується у виробництві вибухових матеріалів. Ця фенольна сполука має підвищену порівняно з фенолом кислотність, і здатна, таким чином, реагувати з солями карбонатної кислоти з утворенням солей.

Завдання для самостійного вивчення.

1. Записати реакцію пікринової кислоти з NaHCO_3 .
2. Використовуючи метод резонансу, пояснити підвищену (порівняно з фенолом) кислотність сполуки.
3. Зробити висновок про електронний вплив нітрогрупи в ароматичному ядрі на кислотність фенолу.
4. Яку кислотність – вищу чи нижчу – з теоретичної точки зору повинна мати сполука аналогічної будови у випадку, якщо одна або дві нітрогрупи будуть знаходитись в 3 або 5 позиціях? Пояснити.

Список рекомендованих джерел

- 1 Черних В. П. Органічна хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / В. П. Черних, Б. С. Зіменковський, І. С. Гриценко. – Харків : Вид-во НФаУ, 2008. – 752 с.
- 2 Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2000. – 864 с.
- 3 Walker C. H. Organic pollutants an ecotoxicological perspective. Second Edition./ C. H. Walker. – CRC Press, 2009. – 415 p.
- 4 Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с.

Навчальне видання

ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна,
КОМИХОВ Сергій Олександрович

ОРГАНІЧНІ ЗАБРУДНЮВАЧІ ДОВКІЛЛЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 2 курсу денної та заочної форм навчання
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
за спеціальностями 101 – Екологія,
183 – Технології захисту навколишнього середовища)*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. С. Зайцева*

План 2017, поз. 96 Л

Підп. до друку 03.06.2019. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 4,4.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.