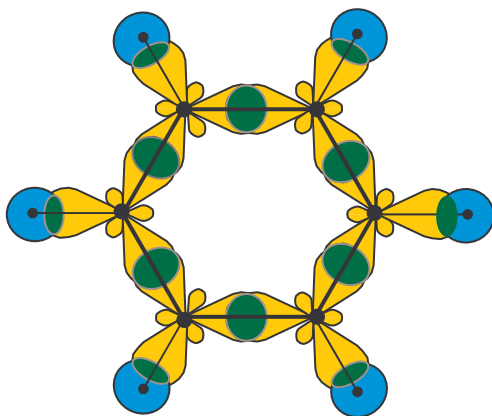


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ і НАУКИ УКРАЇНИ

Український державний університет водного
господарства та природокористування

Ф.М. Боднарюк

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ



Рівне – 2002

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я7 Б75

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як
навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
Лист Міністерства освіти і науки України
№14/18.2–552 від 18.03.02.

Рецензенти :

С.Т.Вознюк, доктор сільськогосподарських наук, професор Українського державного університету водного господарства та природокористування;
Л.Й. Дворкін, доктор технічних наук, професор Українського державного університету водного господарства та природокористування;
М. В. Яцков, канд. технічних наук, завідувач кафедри хімії Українського державного університету водного господарства та природокористування;
Я.П. Шатурський, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної, колоїдної і органічної хімії Національного аграрного університету України.

Боднарюк Ф.М.

Б75 Органічна хімія: Навчальний посібник. – Рівне: УДУВГП, 2002, – 138с.: іл., таблиці.

Коротко розглянуті найважливіші питання сучасної органічної хімії. В доступній формі розглянуто природу зв'язків в органічних сполуках, поняття про механізми найважливіших органічних реакцій, способи добування, властивості та застосування найважливіших класів органічних речовин, а також органічних високомолекулярних сполук та полімерних матеріалів на їх основі.

Для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів III - IV рівнів акредитації.

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я7

ISBN

©

Боднарюк Ф.М., 2002

ЗМІСТ

	стор.
1. ПРЕДМЕТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ЇЇ ЗНАЧЕННЯ ДЛЯ ІНЖЕНЕРІВ БУДІВЕЛЬНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ	5
2. ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	6
3. ОСНОВИ КЛАСИФІКАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	8
4. ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ В ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ ТА ПОНЯТТЯ ПРО МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ	10
4.1. Хімічні зв'язки в молекулах алканів	11
4.2. Хімічні зв'язки в молекулах алкенів	13
4.3. Хімічні зв'язки в молекулах алкінів	14
4.4. Поняття про механізми органічних реакцій	15
4.5. Фактори, що впливають на реакційну здатність органічних сполук	17
4.6. Органічні сполуки із спряженими системами зв'язків	18
5. ВУГЛЕВОДНІ	
5.1. Алкани та циклоалкани	20
5.2. Алкени (етиленові вуглеводні, олефіни)	30
5.3. Алкіни (ацетиленові вуглеводні)	35
5.4. Алкадієни (дієнові вуглеводні)	39
5.5. Арени (ароматичні вуглеводні)	41
6. ГАЛОГЕНО- ТА ГІДРОКСИПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЕТЕРИ	
6.1. Загальна характеристика галогенопохідних	47
6.2. Промислове виробництво та застосування галогенопохідних	50
6.3. Гідроксипохідні вуглеводнів (спирти та феноли)	52
6.4. Етери та епоксидні сполуки	58
7. КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ (АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ)	
7.1. Загальна характеристика карбонільних сполук	60
7.2. Найважливіші альдегіди та кетони, їх промислове виробництво та застосування	64
8. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ	
8.1. Загальна характеристика карбонових кислот	69
8.2. Найважливіші карбонові кислоти та їх похідні, їх промислове виробництво та застосування	73
8.3. Галогено- та оксикислоти	79
9. ВУГЛЕВОДИ	82
9.1. Моносахариди	83
9.2. Дисахариди	88
9.3. Нецукроподібні полісахариди	89
10. НАЙВАЖЛИВІШІ НІТРОГЕНОВІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ	
10.1. Нітросполуки	95
10.2. Аміни	96
10.3. Амідни	101

10.4. Аміноспирти	102
10.5. Найважливіші нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки.	103
10.6. Амінокислоти	107
11. КОРОТКА ХАРАКТЕРИСТИКА, ДОБУВАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕМЕНТОРГАНІЧНИХ СПОЛУК (ЕОС)	113
12. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНІЧНИХ ВИСОКО- МОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК (ОВМС)	
12.1. Класифікація органічних високомолекулярних сполук	117
12.2. Загальні поняття про фізико-механічні властивості полімерів та полімерних матеріалів	118
12.3. Полімеризаційні ОВМС	122
12.3.1. ОВМС на основі мономерів з одним $C=C$ -зв'язком в молекулі	123
12.3.2. Еластомери	127
12.3.3. ОВМС на основі полімеризації за рахунок розриву гетероциклів	128
12.4. Поліконденсаційні ОВМС	
12.4.1. Загальні поняття. Лінійна поліконденсація	130
12.4.2. Просторова поліконденсація. Фенопласти	132
12.4.3. Алкідні смоли	132
12.4.4. Поліалкіленглікольмалейнати	133
12.4.5. Епоксидні смоли	134
12.4.6. Поліуретани	135
Література	138

1. ПРЕДМЕТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ЇЇ ЗНАЧЕННЯ ДЛЯ ІНЖЕНЕРІВ БУДІВЕЛЬНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

Органічна хімія як самостійна наука оформилась на початку XIX ст.. Таку назву швед. хімік Й.Я. Берцеліус запропонував в 1807р для галузі хімії, що вивчає **органічні** речовини, тобто речовини, які можуть утворитися *тільки* в рослинних або тваринних **організмах** і можуть бути добуті *тільки* із них. Але вже в 1828р учень Берцеліуса нім. хімік Ф. Велер синтезував *органічну* речовину – *сечовину* – із *неорганічних* речовин. Неодмінною ж ознакою органічних речовин є присутність в їх складі атомів *Карбону* (*вуглецю*), тому в наш час **органічною** називають **хімію сполук Карбону** (за винятком найпростіших його сполук – *оксидів, карбідів, вугільної (карбонатної) і синільної (ціанідної) кислот та їх неорганічних похідних.*

На початку 1980-их років було відомо більше 5-и мільйонів *органічних* і лише ≈ 700 тисяч *неорганічних* сполук, тобто сполук всіх інших, крім *Карбону*, елементів. Причиною такої численності органічних сполук є унікальна, властива тільки атомам *Карбону* здатність сполучатися *безпосередньо між собою міцними* ковалентними зв'язками з утворенням розгалужених ланцюгів і кілець практично необмеженої довжини.

На основі органічної хімії в XX столітті виникли нові науки, такі, як *біохімія, біоорганічна хімія, молекулярна біологія, елементарна хімія, фізична органічна хімія* тощо. Органічна хімія є теоретичною основою виробництва паливно-мастильних та лакофарбових матеріалів, медикаментів, стимуляторів росту та засобів захисту рослин, синтетичних миючих засобів, вибухових та багатьох інших речовин. Особливо важливе значення для економіки і технічного прогресу мають виробництво та застосування *синтетичних органічних високомолекулярних сполук (полімерів)* та матеріалів на їх основі – синтетичних смол, каучуків, пластмас, штучних та синтетичних волокон тощо.

В будівництві широко застосовуються як природні *органічні високомолекулярні сполуки* – деревина, природні смоли, дьогті, бітуми, асфальти, целюлоза, так і штучні та синтетичні, на основі яких виробляють різноманітні конструкційні, плівкоутворюючі, клеючі та інші матеріали. Перевагами *конструкційних* матеріалів на основі синтетичних ОВМС перед традиційними (дерев'яними, керамічними, металічними) є легкість переробки, висока еластичність та низька густина при достатній міцності, високі тепло-, звуко-, гідро- та електроізоляційні властивості, стійкість до корозії. ОВМС часто застосовуються в сполученні з традиційними матеріалами, напр., при виробництві армованих пластиків (склопластиків, деревно-стружкових та деревно-волокнистих плит), металопластів, полімербетонів тощо. Вироби і конструкції з таких матеріалів поєднують переваги традиційних та полімерних матеріалів і значною мірою позбавлені їх недоліків.

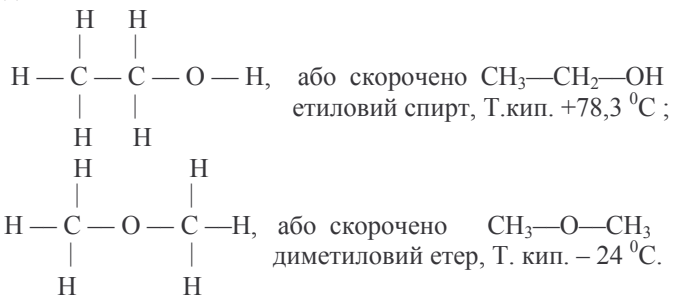
2. ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

До середини XIX ст. було вивчено склад та властивості численних органічних речовин, але не було теорії, яка б стала основою систематизації цих знань. За словами Ф. Велера тодішня "органічна хімія – це страшні джунглі, в які ніхто не наслідуються проникнути". Значний внесок в створення такої теорії зробили німецькі хіміки Ф.А. Кекуле і Кольбе, які встановили 4-валентність Карбону та (одночасно з шотл. А.С. Купером) висловили припущення про здатність його атомів сполучатися між собою у довгі ланцюги (1854р). Купер також запропонував сучасну систему зображення хімічних зв'язків рисками. На основі цих окремих ідей рос. хімік А.М. Бутлеров в 1861р сформулював цілісну теорію хімічної будови органічних сполук, підтвердивши її експериментально синтезом нових сполук.

Основний зміст цієї теорії можна коротко сформулювати так:

1. В хімічних сполуках атоми зв'язані між собою відповідно їх валентності в певній послідовності, яка і називається хімічною будовою цих сполук.
2. Властивості речовин залежать як від їх елементного складу, так і від їх хімічної будови.
3. Атоми чи групи атомів, що входять до складу речовин, взаємно впливають одні на одних, від чого залежать реакційна здатність та інші властивості речовин.
4. Хімічну будову речовини можна встановити на основі вивчення її властивостей і зобразити графічно за допомогою структурних формул.

Друге положення пояснювало загадкове на той час явище ізомерії, тобто існування органічних речовин однакового складу та з однаковою молекулярною масою, але з різними властивостями. Напр., такі ізомери, як етиловий спирт та диметилловий етер, маючи однакову загальну формулу C_2H_6O , дуже відрізняються за властивостями внаслідок різної хімічної будови:



За хімічними властивостями ці ізомери відрізняються ще більше.

Ілюстрацією третього положення (про взаємний вплив атомів, в тому числі і в неорганічних сполуках) може бути табл.2.1:

Таблиця 2.1.

Залежність хімічного характеру речовин, що містять ОН-групи, від природи та ступеня окиснення зв'язаних з ними атомів

Речовина	Графічна формула	Хімічний характер
натрій гідроксид NaOH	Na — O — H	сильна основа
хром (II) гідроксид Cr(OH) ₂	$\begin{array}{c} +2 \\ \text{H} - \text{O} - \text{Cr} - \text{O} - \text{H} \end{array}$	основа
цинк гідроксид Zn(OH) ₂	$\begin{array}{c} +2 \\ \text{H} - \text{O} - \text{Zn} - \text{O} - \text{H} \end{array}$	амфоліт
хром (III) гідроксид Cr(OH) ₃	$\begin{array}{c} +3 \\ \text{H} - \text{O} - \text{Cr} \begin{array}{l} / \text{O} - \text{H} \\ \backslash \text{O} - \text{H} \end{array} \end{array}$	амфоліт
етилловий спирт CH ₃ CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	неелектроліт
ацетатна (оцтова) кислота CH ₃ COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$	слабка кислота
нітритна (азотиста) кислота HNO ₂	$\begin{array}{c} +3 \\ \text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{O} \end{array}$	слабка кислота
нітратна (азотна) кислота HNO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H} - \text{O} - \text{N}^+ \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array}$	сильна кислота
хроматна (хромова) кислота H ₂ CrO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H} - \text{O} - \text{Cr} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	сильна кислота

Атоми або групи атомів, що входять до складу одної молекули, взаємно впливають одні на одних, навіть якщо вони безпосередньо не зв'язані між собою. Напр., заміна атомів водню в оцтовій кислоті CH₃COOH атомами хлору веде до різкого зростання сили кислоти. Константа дисоціації ($K_{\text{дис}}$) монохлороцтової кислоти на два порядки вища, ніж незаміщеної оцтової кислоти, а трихлороцтова кислота в водних розчинах іонізується практично повністю. З ростом довжини вуглецевого ланцюга між атомами їх взаємний вплив різко послаблюється – 4-хлорбутанова кислота така ж слабка, як і оцтова (Табл. 2.2).

Таблиця 2.2.

Залежність сили органічних кислот від числа та положення атомів Хлору в їх молекулах

кислота	CH ₃ COOH	ClCH ₂ COOH	Cl ₂ CHCOOH	Cl ₃ CCOOH	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
$K_{\text{дис}}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$

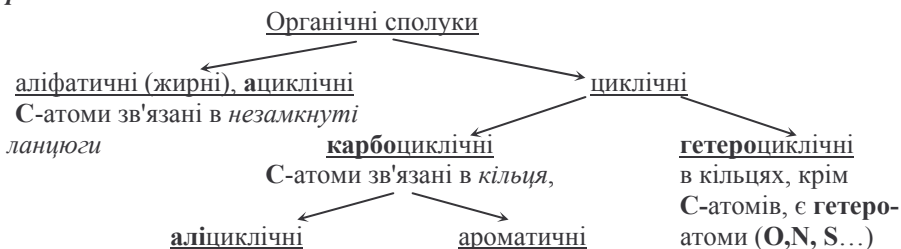
Вивчення складу та будови органічної речовини починається з *виділення* її із суміші та *очищення*. Найдавнішими та найпоширенішими способами очищення органічних сполук є *перегонка (дистиляція)*, *возгонка (сублімація)* та *перекристалізація*. Вже в IX столітті перегонкою продуктів бродіння різних плодів алхіміки виділили чисту оцтову кислоту, а в XI ст. – чистий етиловий (винний) спирт. Згодом розвинулись методи *екстракції та хроматографії*.

Після очищення органічної речовини встановлюють, які елементи (якісний аналіз) і в якому співвідношенні (кількісний аналіз) входять до її складу. Для цього органічні речовини *окиснюють* нагріванням з сильними окисниками (CuO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) або *відновлюють* сплавленням з металічним натрієм. При цьому елементи, що входять до складу органічних сполук, переходять до складу простих неорганічних молекул (N_2 , CO_2 , H_2O) або іонів (S^{2-} , CN^-), які визначають відомими методами аналітичної хімії.

Для встановлення *загальної формули* органічної сполуки необхідно крім її складу визначити і молекулярну масу, а для встановлення *хімічної будови та структурної формули* – вивчити її хімічні та фізичні властивості, зокрема встановити *довжини хімічних зв'язків та валентні кути*. Найбільше інформації про будову молекул дають *спектральні* методи дослідження – методи ультрафіолетової спектроскопії (УФС), інфрачервоної спектроскопії (ІЧС), ядерного магнітного резонансу (ЯМР) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

3. ОСНОВИ КЛАСИФІКАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

За будовою *вуглецевого скелету* молекул органічні сполуки діляться на *ряди* за схемою:



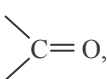



Органічні речовини, що складаються *тільки з Карбону та Гідрогену*, називаються *вуглеводнями*. Їх можна зобразити умовними формулами R-H або Ar-H , де Ar (*арил*) – залишок *ароматичного*, а R (*алкіл, алкеніл*) – залишок *аліфатичного* або будь-якого іншого вуглеводню (*вуглеводневий радикал*). При заміщенні атомів Гідрогену в молекулах вуглеводнів атомами або групами атомів X утворюються сполуки R-X або Ar-X , що належать до інших *класів* органічних речовин. Ці *атоми або групи атомів*

визначають хімічні та, значною мірою, фізичні властивості (функції) органічних сполук і тому називаються **функціональними** або **характеристичними групами** (Табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Найважливіші функціональні групи **X** та відповідні їм класи органічних сполук

X	Назва класу	Приклади
$\left. \begin{array}{l} -\text{F}, \\ -\text{Cl}, \\ -\text{Br}, \\ -\text{I} \end{array} \right\} \text{галоген-} \\ \text{галоген-}$	галогенопохідні	CH_3-Cl , хлорметан  -Br, бромбензен $\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$, тетрафлуоретен
-OH, гідрокси-група	R-OH – спирти Ar-OH – феноли	CH_3-OH , метанол  -OH, фенол
-SH, меркапто-група	R-SH – тиоспирти Ar-SH – тиофеноли, або меркаптани	CH_3-SH , метантиол, метилмеркаптан
-O-	R-O-R¹ , етери	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, диметиловий етер
-S-, тио-група	R-S-R¹ , тиоетери, або сульфіди	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$, метилтіометан, або диметилсульфід
 карбоніл	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, альдегіди $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{R}^1 \end{array}$, кетони	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, метаналь $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 \end{array}$ – пропанон, ацетон $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ етаналь
$\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ карбоксил	R-COOH , Ar-COOH карбонові кислоти	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ етанова (ацетатна) кислота
NO ₂ , нітрогрупа	R-NO₂ , Ar-NO₂ нітросполуки	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$, нітрометан  -NO ₂ нітробензен
$\left. \begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ \text{N}-\text{H} \\ \text{N}- \end{array} \right\} \text{аміно-} \\ \text{група}$	R-NH₂ – первинні, R₂NH – вторинні, R₃N – третинні аміни	CH_3-NH_2 , метиламін $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, диметиламін $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, триметиламін
$\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{NH}_2 \end{array}$ амід-група	R-CO-NH₂ аміди карбонових кислот	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ацетамід
-C≡N, нітрил	R-CN нітрили	$\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$, ацетонітрил
-COOR, алкоксил	R-COOR естери	$\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$, метилацетат
-SO ₃ H, сульфо-група	R-SO₃H сульфо кислоти	$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$, метансульфо кислота

Органічні сполуки **одного класу** (з однаковими функціональними групами **X**), молекули яких відрізняються на одну або більше метиленових груп $-\text{CH}_2-$, називаються **гомологами** і належать до одного **гомологічного ряду**.

4. ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ В ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ ТА ПОНЯТТЯ ПРО МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Основою органічних молекул є зв'язані між собою **неполярними ковалентними зв'язками** атоми Карбону ("вуглецевий скелет"), з якими зв'язані атоми Гідрогену, часто також атоми Оксигену та Нітрогену і значно рідше – атоми Сульфуру, галогенів, Фосфору та Силіцію (Табл. 4.1.).

Таблиця 4.1.

Електронна будова атомів деяких елементів

Елемент	Електронна формула	Енергетична схема <i>валентного енергетичного рівня</i>	ВЕН* за Полінгом
Гідроген	$1\text{H } 1s^1$	$1s \uparrow$	2,1
Карбон	$6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$	$2s \downarrow\uparrow$ $2p \uparrow \uparrow -$	2,5 – sp^3 гібри- 2,62 – sp^2 } дизо- 2,75 – sp } ваній
Нітроген	$7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$	$2s \downarrow\uparrow$ $2p \uparrow \uparrow \uparrow$	3,0
Оксиген	$8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$	$2s \downarrow\uparrow$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	3,5
Флуор	$9\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$	$2s \downarrow\uparrow$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	4,0
Силіцій	$14\text{Si} \dots 3s^2 3p^4$	$3s \downarrow\uparrow$ $3p \uparrow \uparrow -$ $3d - - - - -$	1,8
Фосфор	$15\text{P} \dots 3s^2 3p^3$	$3s \downarrow\uparrow$ $3p \uparrow \uparrow \uparrow$ $3d - - - - -$	2,1
Сульфур	$16\text{S} \dots 3s^2 3p^4$	$3s \downarrow\uparrow$ $3p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $3d - - - - -$	2,5
Хлор	$17\text{Cl} \dots 3s^2 3p^5$	$3s \uparrow\downarrow$ $3p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $3d - - - - -$	3,0

*ВЕН – відносна електронегативність (здатність атомів притягувати електронну густину).

Найважливіші параметри ковалентних зв'язків:

- **довжина зв'язку** l , нм – відстань між ядрами зв'язаних атомів;
- **енергія зв'язку** E , кДж/моль – кількість енергії, яка виділяється при утворенні 1 моль таких зв'язків із **ізольованих** атомів;
- **валентний кут** – кут між двома ковалентними зв'язками, тобто між напрямками від центрального атома до двох інших;
- **полярність зв'язку** – вказує на характер розподілу електронної густини між зв'язаними атомами і кількісно виражається значенням електричного моменту диполя (дипольного моменту) зв'язку, $\vec{\mu} = q \vec{l}$ Кл/м, де q - заряд зв'язаних атомів, Кл, а l – довжина зв'язку;
- **поляризованість** зв'язку, α , см³ – здатність зв'язку змінювати (збільшувати) свою полярність в зовнішньому електромагнітному полі.

Характеристика ковалентних зв'язків, які найчастіше зустрічаються в органічних сполуках, наведена в Табл. 4.2.

Таблиця 4. 2.

Властивості деяких ковалентних зв'язків

Зв'язок	Довжина l , нм	Енергія E , кДж/моль	Дипольний момент, μ , Кл/м (D)	Поляризованість α , см ³
C–C*	0,154	346	0	1,3
CЯC	0,134	611	0	4,2
CЮC	0,120	837	0	6,2
C–H*	0,109	413	1,3 (0,4)	1,7
C–O	0,143	358	2,3 (0,7)	1,5
CЯO	0,121	695	8,0 (2,4)	3,3
C–F	0,140	486	4,6 (1,4)	1,4
C–Cl	0,176	326	5,0 (1,5)	6,5
C–Br	0,191	285	4,6 (1,4)	9,4
C–I	0,212	214	4,3 (1,3)	14,6
C–N	0,147	305	1,6 (0,5)	1,6
CЯN	0,127	616	4,6 (1,4)	3,8
CЮN	0,115	891	10,3 (3,1)	4,8
O–H	0,096	463	5,0 (1,5)	1,7
N–H	0,101	391	4,3 (1,3)	1,8

*Наведені **середні** значення енергії зв'язків C–C і C–H в різних молекулах.

Детальніше будова атомів та хімічний зв'язок вивчаються в рамках *загальної* хімії на першому курсі (див. Ф.М. Боднарюк, ХІМІЯ, частина.І (загальнохімічна), Рівне, РДТУ, 1999).

4.1. Хімічні зв'язки в молекулах алканів

В молекулі першого члена гомологічного ряду алканів – *метану* – всі чотири C–H-зв'язки мають однакові довжину та енергію, а валентний кут між будь-якою парою зв'язків становить 109°28'. Такий кут називається

тетраедричним, його утворюють дві прями, проведені з центру *правильного тетраедра* до будь-якої пари його вершин. Наведені параметри молекули метану пояснюються sp^3 -гібридизацією атома Карбону (рис. 4.1):

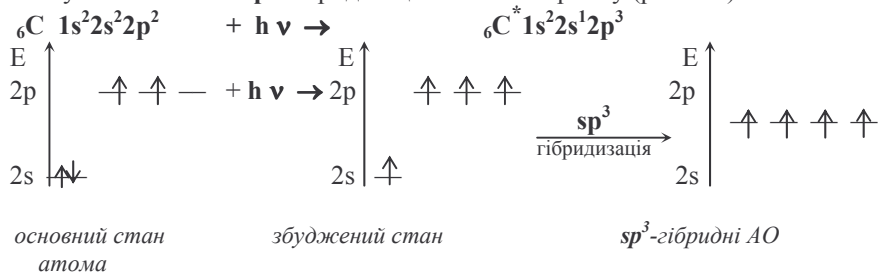


Рис. 4.1. Схема sp^3 -гібридизації атома Карбону.

Гібридні атомні орбіталі (АО) мають форму *асиметричної* об'ємної "вісімки" (рис. 4.2а):

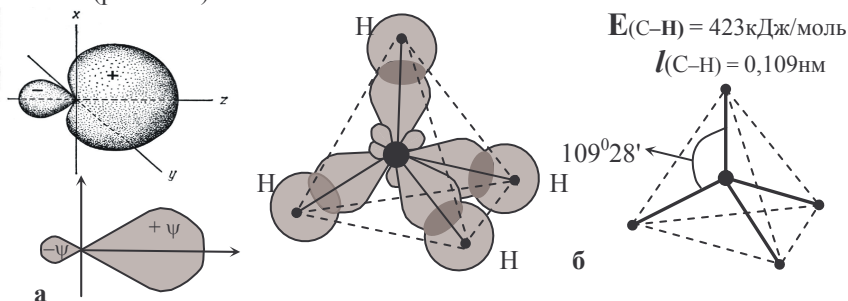


Рис. 4.2. Форма sp^3 -гібридних АО (а), просторова будова та основні параметри молекули метану (б).

Однаковий кут між будь-якою парою sp^3 -гібридних АО можна пояснити взаємним відштовхуванням цих однаково (негативно) заряджених "електронних хмарок", що мають спільний центр (ядро атома). Молекулу метану, утворену в результаті *лінійного* взаємного перекривання орієнтованих таким чином sp^3 -гібридних АО Карбону з $1s$ -орбіталями H -атомів, можна уявити як *правильний тетраедр*, в центрі якого перебуває атом C , а по вершинах – атоми H (рис. 4.2б).

Молекули наступних гомологів метану можна одержати поступовим заміщенням атомів H в молекулі попереднього гомолога групами $-CH_3$. В молекулі *етану* в результаті лінійного взаємного перекривання sp^3 -гібридних АО утворюється σ -зв'язок між C -атомами, решта гібридних АО беруть участь в утворенні σ -зв'язків $C-H$. Таким чином, молекулу етану можна уявити як два тетраедри $-CH_3$, зв'язані спільною вершиною (рис. 4.3).

Як видно з рис. 4.3., *обертання* одної з CH_3 - груп відносно іншої навколо осі $\text{C}-\text{C}$ -зв'язку *не змінює ступеня взаємного перекривання орбіталей*, які утворюють цей зв'язок, тобто не порушує його міцності. Цим пояснюється

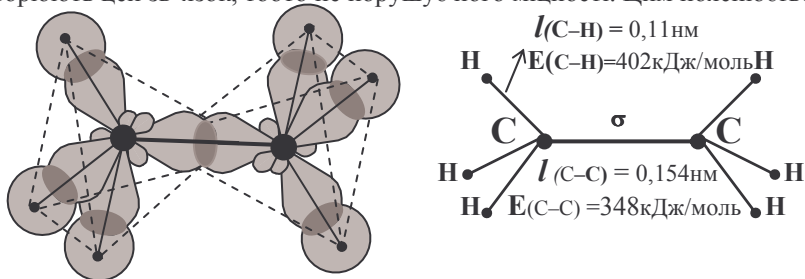


Рис. 4.3. Структура молекули етану.

така важлива властивість складних органічних молекул як здатність *вільного*, тобто *практично безперешкодного обертання* одних їх частин відносно інших *навколо σ -зв'язків*.

4.2. Хімічні зв'язки в молекулах алкенів

В молекулі першого члена гомологічного ряду алкенів – *етилену* всі атоми перебувають в одній площині, а всі валентні кути близькі до 120° . Це пояснюється тим, що в цій молекулі атоми Карбону перебувають в стані sp^2 -гібридації (рис. 4.4):

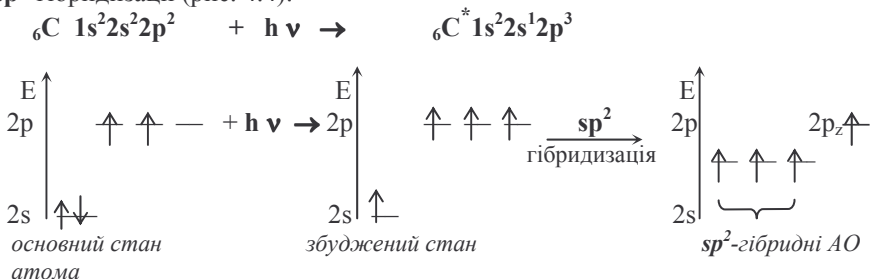


Рис. 4.4. Схема sp^2 -гібридації атома Карбону.

В даному випадку в перерозподілі електронної густини беруть участь одна $2s$ -орбіталь і дві $2p$ -орбіталі, в результаті утворюються три однакових sp^2 -гібридних АО такої ж форми, як і sp^3 -гібридні АО, але дещо менших розмірів. Одна із $2p$ -орбіталей залишається незмінною. Через взаємне відштовхування однаково заряджених АО (при спільному центрі) sp^2 -гібридні орбіталі орієнтуються в одній площині під кутом 120° , а негібридизована $2p_z$ -орбіталь – перпендикулярно до цієї площини, як це показано на рис. 4.5а (для спрощення гібридні орбіталі зображені рисками). За рахунок лінійного взаємного перекривання гібридних орбіталей між C -атомами утворюється

σ -зв'язок. Одночасно зближені на відстань σ -зв'язку паралельно орієнтовані $2p_z$ -орбіталі *взаємно перекриваються по обидва боки від площини*, в якій перебувають гібридні орбіталі, тобто між атомами Карбону утворюється ще одна спільна електронна пара – π -зв'язок (рис. 4.5б).

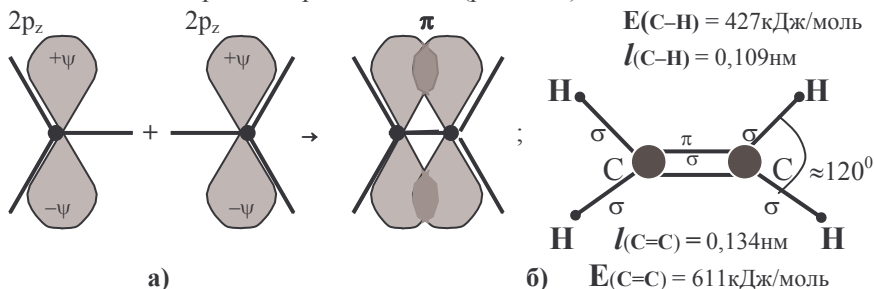


Рис. 4.5. а) Схема утворення π -зв'язку в молекулі етилену;
б) структурна формула етилену.

Енергія *подвійного СЯС-зв'язку* перевищує енергію *одинарного С–С - зв'язку* (тобто σ -зв'язку) на різницю $E_{C=C} - E_{C-C} = 611 - 348 = 263$ (кДж/моль) (див таблицю 4.2.). Ця різниця, яку можна вважати *енергією π -зв'язку*, *значно менша, ніж енергія σ -зв'язку*, чим пояснюється здатність етилену та його гомологів вступати в реакції приєднання з розривом π -зв'язку, адже в результаті такої реакції *утворюються два нових σ -зв'язки*, що супроводжується виділенням значно більшої енергії, ніж витрачається на розрив *слабкішого π -зв'язку*. З рис. 4.5 очевидно, що *обертання однієї частини молекули етилену відносно іншої навколо подвійного зв'язку неможливе без повного розриву π -зв'язку*.

Молекули наступних гомологів етилену можна одержати поступовим заміщенням атомів Н в його молекулі групами $-CH_3$ або іншими алкілами.

4.3. Хімічні зв'язки в молекулах алкінів

В молекулі першого члена гомологічного ряду алкінів – ацетилену C_2H_2 всі атоми перебувають на одній прямій. Це пояснюється тим, що С-атоми перебувають в стані sp -гібридизації (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Схема sp -гібридизації атома Карбону.

Внаслідок взаємного відштовхування асиметричні "об'ємні вісімки" sp -гібридних АО орієнтуються в *протилежних* напрямках (валентний кут 180°). У кожного з С-атомів залишається по дві негібридизованих взаємно перпендикулярно орієнтованих $2p$ -орбіталі, за рахунок яких, одночасно з утворенням σ - зв'язку, утворюються два π -зв'язки (рис. 4.7а).

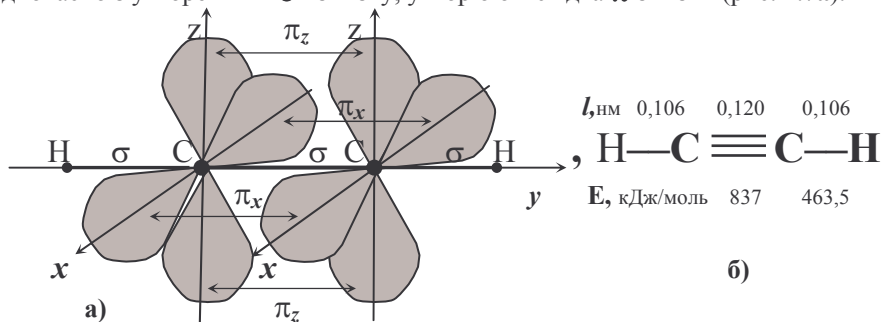


Рис. 4.7. а) Схема утворення π -зв'язків в молекулі ацетилену (σ -зв'язки зображені рисками); б) структурна формула та параметри зв'язків в молекулі ацетилену.

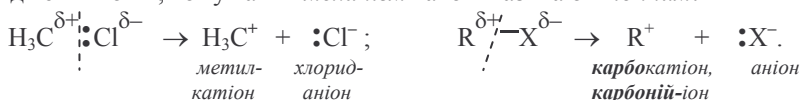
Таким чином, в молекулі ацетилену С-атоми зв'язані *потрійним* зв'язком. Молекули наступних гомологів ацетилену можна одержати заміщенням атомів H в його молекулі групами $-\text{CH}_3$ або іншими *алкілами*.

4.4. Поняття про механізми органічних реакцій

Хімічні реакції між органічними сполуками починаються із розриву хімічних зв'язків в вихідних речовинах (*реагентах*), а утворені при цьому нестійкі *проміжні продукти*, взаємодіючи між собою або з вихідними речовинами, врешті-решт перетворюються в стабільні *продукти реакції*.

Послідовність елементарних актів, через які здійснюється перетворення реагентів в продукти реакції, називається механізмом реакції.

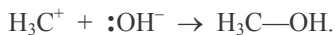
Перший з цих актів, тобто *розрив ковалентних зв'язків*, в залежності від природи зв'язків та умов реакції, може бути *гетеролітичним* або *гомолітичним*. *Гетеролітичним* називають такий розрив ковалентного зв'язку, в результаті якого спільна електронна пара не ділиться і залишається при одному з "осколків" молекули; при цьому утворюється пара протилежно заряджених іонів, тому такий механізм також називають *іонним*:



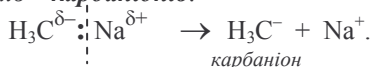
В метил-катионі та в інших карбокатионах є атом Карбону, який має на *зовнішньому* рівні всього 6 електронів (замість восьми, необхідних для стійкого стану атома), тому ці частинки дуже нестійкі. Карбокатиони

перетворюються в стійкі продукти реакції за рахунок приєднання нуклеофільних реагентів до позитивно заряджених С-атомів.

Нуклеофільними реагентами називають негативно заряджені іони (кислотні залишки CN^- , SO_3H^- , гідроксид-іони OH^- , галогенід-іони) та молекули, в складі яких є атоми з неподіленими електронними парами (вода H_2O :, аміак $:\text{NH}_3$ та їх органічні похідні – спирти та аміни).



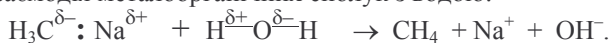
Гетеролітичний розрив високополярних зв'язків С-атомів з атомами, що мають значно меншу електронегативність, приводить до утворення органічних аніонів – **карбаніонів**:



Дуже нестійкі карбаніони перетворюються в стійкі кінцеві продукти за рахунок приєднання електрофільних реагентів до негативно зарядженого С-атома.

Електрофільними реагентами називають позитивно заряджені частинки (протон H^+ , катіони металів, карбокатіони R^+ , катіони амонію NH_4^+ , NR_4^+).

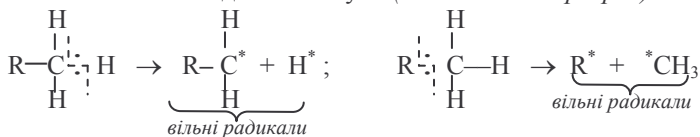
Прикладом реакції, яка відбувається через утворення нестійких карбаніонів, є взаємодія металоорганічних сполук з водою:



На відміну від стійких неорганічних іонів, які можуть існувати в розчинах самостійно, органічні іони (карбокатіони та карбаніони) – дуже нестійкі проміжні продукти, які практично миттєво після їх утворення перетворюються в стійкі кінцеві продукти.

Очевидно, що розриватися гетеролітично схильні зв'язки з високими полярністю та поляризованістю, а перебігу реакцій за іонним механізмом сприяють полярні розчинники та кислотно-основні каталізатори.

Неполярні ж або малополярні зв'язки в газовій фазі або в неполярному середовищі розриваються так, що спільна електронна пара ділиться надвоє між "осколками" вихідної молекули (**гомолітичний розрив**):



Маючи в своєму складі атоми з неспареними електронами (позначені значком *), утворені електронейтральні частинки дуже нестійкі і тому називаються **вільними радикалами**. Напр., вільні радикали $^*\text{CH}_3$ існують $\approx 0,006\text{с}$, після чого, взаємодіючи між собою або з іншими молекулами чи радикалами, перетворюються в стійкі молекули продуктів реакції.

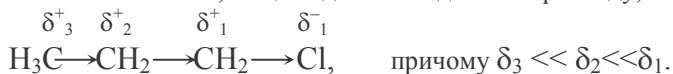
Перебігу реакцій за **вільно-радикальним механізмом** сприяють: неполярне середовище, висока температура, опромінення реакційної суміші променями

високої енергії (УФ-, γ -промені), домішки *ініціаторів* (речовин, які відносно легко розпадаються на вільні радикали).

Слід зазначити, що з багатьох ковалентних зв'язків, які є в органічних молекулах, в ході реакцій, як правило, розриваються тільки *найслабкіші* (π -зв'язки між С-атомами, зв'язки функціональних груп). Напр., в більшості реакцій етилового спирту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—H}$ розриваються зв'язки O—H або C—O, тоді як вуглеводневий радикал залишається незмінним.

4.5. Фактори, що впливають на реакційну здатність органічних сполук

Реакційна здатність органічних сполук залежить від *полярності* та *поляризованості* найслабкіших в їх молекулах зв'язків, *будови їх молекул* та *природи атакуючих їх реагентів*. Вище зазначалося, що зв'язки тим слабкіші, чим більші їх полярність та поляризованість. Самі по собі неполярні C—C-зв'язки часто стають полярними під впливом інших атомів або груп (*замісників*). Цей поляризуючий вплив передається вздовж вуглецевого ланцюга. Напр., атоми високоелектронегативних галогенів відтягують електронну густину σ -зв'язків від *безпосередньо* зв'язаних з ними С-атомів; останні, набувши таким чином певного *ефективного* позитивного заряду, в свою чергу поляризують сусідній C—C- зв'язок. З віддаленням замісника його вплив на σ -зв'язки, як це видно з наведеного прикладу, швидко згасає.



Стрілками показано *напря*м зміщення електронної густини.

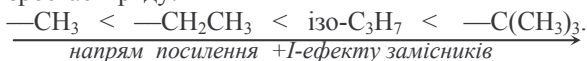
Зміщення електронної густини (поляризація) σ -зв'язків під впливом замісників називається **індукційним (I) ефектом замісників**.

Замісники, які *притягують* електронну густину *сильніше*, ніж атом Гідрогену, називаються **електроноакцепторними**, вони здійснюють *негативний* індукційний ефект (**-I-ефект**). -I-ефект найважливіших з них знижується в ряду:



Деякі замісники, навпаки, слабкіше, ніж H-атом, притягують електронну густину, тобто про них можна сказати, що вони проявляють **електроновідштовхуючу дію** (позитивний індукційний ефект, **+I-ефект**).

+ I-ефект зростає в ряду:



π -Орбіталі за розмірами *більші*, ніж σ -орбіталі, їх електронна густина *не зосереджена між ядрами атомів*, а знаходиться по обидва боки від площини, в якій перебувають зв'язані атоми. Внаслідок цих причин поляризуючий

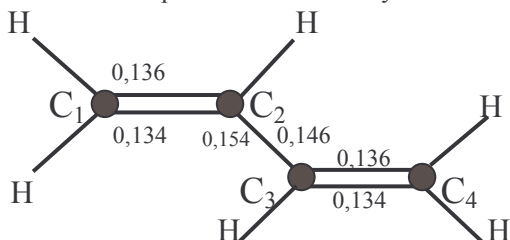
вплив замісників (I-ефект) на *рухливіші* π -зв'язки значно сильніший. Найсильніше замісники впливають на *спряжені системи* подвійних зв'язків.

4.6. Органічні сполуки із спряженими системами зв'язків

4.6.1. Відкриті спряжені системи. Будова молекули дивінілу

Система зв'язків, в якій подвійні зв'язки чергуються з одинарним, називається *спряженою*.

Найпростішим вуглеводнем, в молекулах якого є система спряжених зв'язків, є *дивініл* (1,3-бутадієн) C_4H_6 . Із його скороченої структурної формули $CH_2=CH-CH=CH_2$ видно, що всі С-атоми в цій молекулі перебувають в стані sp^2 -гібридизації, тобто в цій молекулі всі атоми повинні перебувати в одній площині, валентні кути повинні бути близькі до 120° , а довжини зв'язків (в нм) повинні бути такими, як в етані та етилені (на наведеній нижче геометричній схемі молекули вказані *знизу*).



Проте встановлені експериментально довжини зв'язків (вказані *зверху*), значно відрізняються: *подвійні* зв'язки дещо *довші*, ніж в етилені, а *простий* C—C-зв'язок значно *коротший*, ніж в етані. Ці факти пояснюють тим, що в такій молекулі ймовірно бокове взаємне перекривання негібридизованих 2p-орбіталей як крайніх пар С-атомів (C_1-C_2 та C_3-C_4), так і середньої (C_2-C_3), як це показано на рис. 4.8 (взаємне перекривання 2p-орбіталей між середньою парою С-атомів показано фігурними дужками).

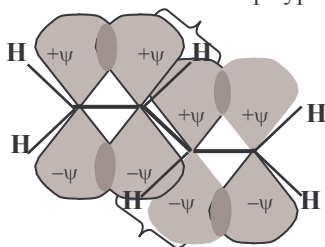


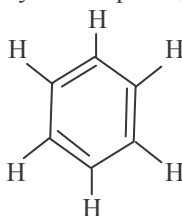
Рис. 4.8. Взаємне перекривання 2p-орбіталей в молекулі 1,3-бутадієну.

В результаті замість двох ізольованих пар π -електронів утворюється одна 4-центрова 4-електронна хмарка. Така **делокалізація** π -зв'язків між чотирма С-атомами називається **спряженням** і приводить до значного зниження стандартної ентальпії утворення ($\Delta_f H^0$) реального дивінілу порівняно з $\Delta_f H^0$, розрахованою без врахування спряження подвійних зв'язків.

Збільшення розмірів π -електронної хмарки є причиною її підвищеної рухливості і поляризованості, внаслідок чого значно полегшується розрив такого зв'язку і зростає реакційна здатність 1,3-бутадієну та його гомологів. Напр., якщо для полімеризації етилену та його гомологів необхідні ініціатори та високі температура і тиск, то 2-метил-1,3-бутадієн полімеризується самовільно при зберіганні за звичайних умов.

4.6.2. Замкнуті спряжені системи. Будова молекули бензену

В 1865р Кекуле запропонував для бензену (бензолу) C_6H_6 структурну формулу у вигляді правильного шестикутника, в вершинах якого перебувають С-атоми, кожний з яких зв'язаний з атомом Гідрогену. Між атомами карбону чергуються прості (одинарні) та подвійні зв'язки. Така будова відповідала валентності зв'язаних атомів, але суперечила властивостям бензену. Найголовніша суперечність полягала в тому, що така **високоненасичена** молекула із **спряженими** зв'язками повинна дуже легко вступати в реакції приєднання, тоді як в дійсності бензен та інші сполуки



з бензольним (бензеновим) кільцем (ядром) в молекулі дуже стійкі. Таке, характерне для багатьох органічних речовин **протиріччя між високою ненасиченістю молекул і їх низькою реакційною здатністю в реакціях приєднання** одержало назву "**ароматичність**".

Експериментально встановлено, що молекула бензену — це плоский правильний шестикутник, тобто всі валентні кути в молекулі дорівнюють 120^0 , а довжини всіх С—С- зв'язків однакові і дорівнюють 0,139нм. З рис.10.2., видно, що довжині С—С-зв'язку 0,139нм відповідає кратність зв'язку 1,67.

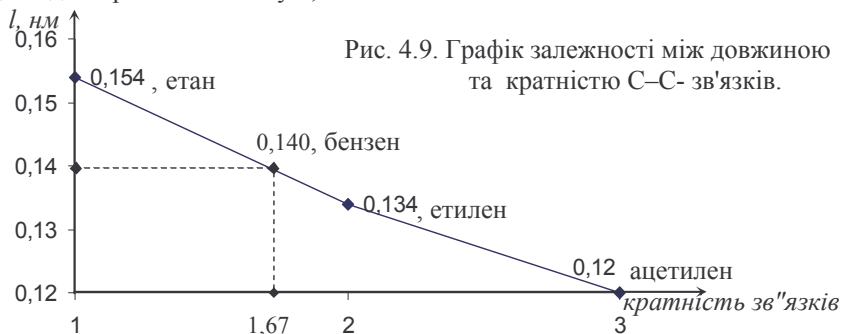


Рис. 4.9. Графік залежності між довжиною та кратністю С—С- зв'язків.

Ці та інші експериментальні факти пояснюють тим, що в молекулі бензолу *всі* С-атоми перебувають в стані sp^2 -гібридації. За рахунок взаємного перекривання їх гібридних орбіталей між собою та з s-орбіталами Н-атомів утворюються σ -зв'язки (рис. 4.10а).

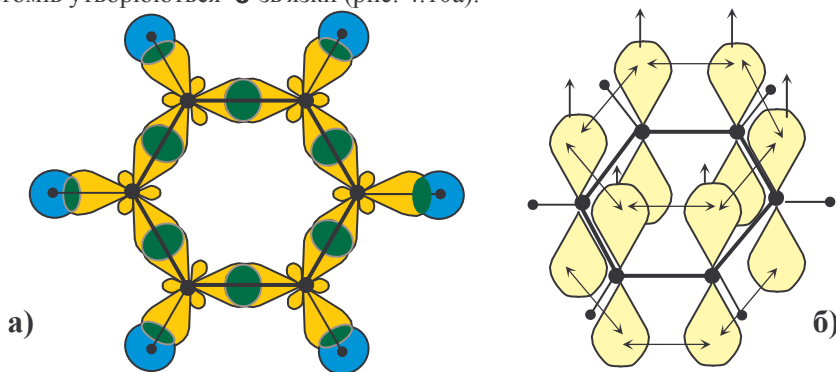


Рис. 4.10. Схема утворення в молекулі бензену: а) σ -зв'язків; б) замкнутої системи спряження π -зв'язків (π -секстету).

Негібридизовані 1-електронні 2p-орбітали кожного з шести С-атомів орієнтовані перпендикулярно до площини утвореного правильного шестикутника, тобто *взаємно паралельно*. Отже, бокове взаємне перекривання 2p-орбіталей кожного С-атома *однаково ймовірно* з 2p-орбіталами *обох сусідніх* С-атомів, тому *замість трьох ізольованих π -зв'язків* утворюється *спільна 6-центрова 6-електронна хмарка (π -секстет)*. Теплота гідратування бензолу на 151кДж/моль перевищує теплоту гідратування трьох моль етилену. Цю різницю можна вважати додатковою енергією, яка необхідна для руйнування замкнутої системи спряження С=С-зв'язків в бензеновому циклі, вона виражає підвищення стабільності (зменшення внутрішньої енергії) бензену внаслідок *делокалізації* електронної густини π -секстету електронів по всьому циклу і називається *енергетичною стабілізацією бензену за рахунок спряження*.

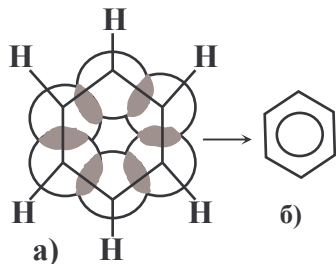


Рис.4.11. а) Схема утворення замкнутої системи спряження в молекулі бензену (вигляд перпендикулярно до площини молекули, кільцями показано проекції 2p-орбіталей на площину молекули, лініями — σ -зв'язки); б) умовне зображення молекули бензену.

Таблиця 5.1.

Приклади найменування алканів різними способами.

Скорочена структурна формула	Назва за номенклатурою		
	IUPAC	раціональною	тривіальною
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-бутан	метил-етил-метан	бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропан	триметил-метан	ізобутан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	н-пентан	диетил-метан	пентан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилбутан	етил-диметил-метан	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-диметилпропан	тетраметил-метан	неопентан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-диметилбутан	ізопропіл-диметил-метан	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-диметилбутан	етил-триметил-метан	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3-метилпентан	диетил-метил-метан	

За номенклатурою IUPAC алкани називають, керуючись наступними основними правилами: 1) вибрати *головний (найдовший в молекулі) ланцюг із С-атомів і пронумерувати їх, починаючи з кінця, ближче до якого знаходиться боковий ланцюг з меншим числом С-атомів*; 2) в алфавітному порядку вказати замісники, позначивши цифрами номери С-атомів головного ланцюга, з якими кожний з них зв'язаний; 3) якщо в головному ланцюгу є кілька однакових радикалів-замісників, то перед їх назвою вказати цифрами (через кому) номери С-атомів головного ланцюга, з якими вони зв'язані, та префікси, що походять від грецьких числівників, відповідних числу цих радикалів-замісників; записати назву алкану з таким числом С-атомів, як в головному ланцюгу.

Алкани з відносно невеликим числом С-атомів часто називають їх тривіальними назвами або за раціональною номенклатурою, за якою їх

розглядають як похідні від першого гомолога – метану, в молекулі якого один або більше Н-атомів заміщені на радикали (див. Табл. 5.1).

Радикал, в якому *вільна* валентність належить С-атому, що *безпосередньо* зв'язаний лише з *одним* іншим С-атомом, називається *первинним*. Якщо ж такий С-атом безпосередньо зв'язаний з двома іншими, то радикал називається *вторинним*, якщо з трьома — *третинним*. Аналогічно називають і атоми Карбону. Так, центральний атом в молекулі ізобутану є *третинним*, а в молекулі неопентану — *четвертинним*. Структурна ізомерія радикалів — C_nH_{2n+1} починається з $n = 3$ (див.Табл. 5.2).

Таблиця 5.2.

Назви деяких алкілів

Радикал –R	Назва
$-CH_3$	метил
$-CH_2CH_3$	етил
$-CH_2CH_2CH_3$	<i>n</i> -пропіл
$\begin{array}{c} \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$	<i>ізо</i> -пропіл
$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	<i>n</i> -бутил
$\begin{array}{c} \\ CH_3CHCH_2CH_3 \end{array}$	<i>втор.</i> -бутил, 2-бутил
$\begin{array}{c} H_3C \quad \diagdown \\ \quad \quad C \\ \quad \quad / \quad \diagup \\ \quad \quad \quad CH_3 \end{array}, \quad (CH_3)_3C-$	<i>трет</i> -бутил
$\begin{array}{c} H \quad \diagdown \\ \quad \quad C \\ \quad \quad / \quad \diagup \\ -CH_2 \quad CH_3 \end{array}, \quad -CH_2-CH(CH_3)_2$	<i>ізо</i> -бутил, 2-метилпропіл
$\begin{array}{c} -CH_2 \quad \diagdown \\ \quad \quad C \\ \quad \quad / \quad \diagup \\ H_3C \quad \quad CH_3 \end{array}, \quad (CH_3)_3C-CH_2-$	неопентил, 2,2-диметилпропіл
$\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ H_3C \quad CH_3 \end{array}$	2,2-диметилбутил

5.1.2. Загальна характеристика властивостей алканів

Фізичні властивості. В молекулах алканів зв'язки між С-атомами неполярні, а полярність С-Н-зв'язків дуже мала, тому алкани практично нерозчинні в воді, а між їх молекулами існує тільки *слабке* взаємне притягання (*дисперсійна взаємодія*), чим пояснюються низькі температури плавлення і кипіння, а також низька густина алканів (Табл. 5.3.).

Таблиця 5.3.

Фізичні властивості деяких алканів

Назва	Формула	Тпл, °С	Ткип, °С	Густина, ρ, г/см ³	Число ізомерів
Метан	CH ₄	-182,5	-162	0,416*	1
Етан	C ₂ H ₆	-182,8	-88,6	0,546*	1
Пропан	C ₃ H ₈	-187,6	-42,1	0,508*	1
н-Бутан	C ₄ H ₁₀	-138,3	-0,5	0,584*	2
н-Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,8	+36,1	0,626	3
Неопентан	CH ₃ -C(CH ₃) ₃	-16,6	+9,5	0,613	
н-Гексан	C ₆ H ₁₄	-95,3	68,7	0,660	5
н-Гептан	C ₇ H ₁₆	-90,6	98,5	0,684	9
н-Октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	125,7	0,703	
2,2,5-триметил-пентан, ізооктан	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-107,4	99,2	0,692	
н-Декан	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	174,0	0,730	
н-Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	+10	270,5	0,765	4347
н-Гептаконтан	C ₇₀ H ₁₄₂	+105	-	0,77	5·10 ²⁶

* В зрідженому стані.

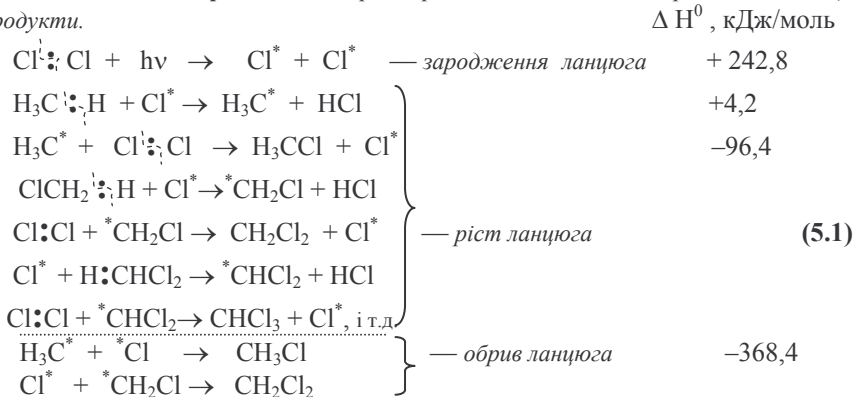
5.1.3. Найважливіші реакції алканів

Галогенування алканів. Скорочено хлорування метану під дією світла (фотохімічна реакція), можна зобразити схемою:



Наведена реакція є прикладом **ланцюгової вільнорадикальної** реакції.

Ланцюговими називають реакції, в яких активація одної молекули ініціює ланцюг послідовних **елементарних актів** перетворення великої кількості реагентів в кінцеві продукти.

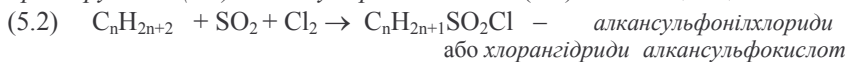


З наведеної схеми видно, що затрата енергії ($\Delta H^0 > 0$) необхідна тільки для зародження ланцюга, інші стадії реакції – екзотермічні ($\Delta H^0 < 0$).

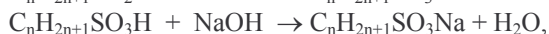
Для гомолітичного розриву зв'язку в молекулі Cl_2 достатньо енергії фіолетового світла або нагрівання суміші до 300°C . На наступній стадії дуже активні (через наявність неспареного електрона) атом-радикали Cl^* , зіткнувшись з молекулами CH_4 , відривають від них H-атом і перетворюються в стійкі молекули HCl , при цьому також утворюються активні частинки з неспареними електронами – метильні радикали H_3C^* . Ці радикали продовжують ланцюг елементарних актів, в кожному з яких зіткнення вільних радикалів із стабільними молекулами приводить до утворення нових молекул $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ (де $0 \leq x \leq 4$), та вільних радикалів Cl^* та $^*\text{CH}_x\text{Cl}_{3-x}$, де $0 \leq x \leq 3$). Зіткнення ж вільних радикалів між собою (рекомбінація) є одним з варіантів обриву ланцюга, бо при цьому не утворюються нові радикали, здатні продовжити ланцюг.

В результаті реакції утворюється суміш хлорпохідних метану CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 та CCl_4 , співвідношення яких залежить від співвідношення реагентів та інших умов. Аналогічно відбувається галогенування інших алканів.

За вільнорадикальним ланцюговим механізмом відбуваються реакції сульфохлорування (5.2) та сульфоокиснення (5.3) алканів, що мають

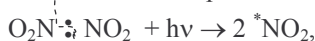


важливе практичне значення. Обробкою продуктів цих реакцій, в яких $10 \leq n \leq 20$, гідроксидом натрію за рівняннями

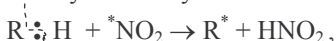


одержують **виці натрій алкансульфонати** – ефективні синтетичні миючі засоби, поверхнево-активні речовини.

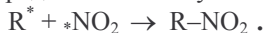
Нітрування алканів відбувається за радикальним, але не ланцюговим механізмом при нагріванні з розведеною нітратною (азотною) кислотою або краще з нітрогеноксидами (оксидами азоту). При нагріванні димерні молекули N_2O_4 розпадаються на два вільні радикали



один з яких відриває від молекули алкану атом H^{*}



а другий зв'язує алкіл-радикал в стійку молекулу кінцевого продукту – нітроалкану:



Реакція не має ланцюгового характеру, оскільки тут немає відтворення активних частинок – вільних радикалів.

Окиснення алканів. Згорання алканів супроводжується виділенням великої кількості тепла: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^0 = -891$ кДж/моль.

Природний газ, основним компонентом якого є метан, та суміші алканів, які одержують при переробці нафти, – найважливіші види палива (*енергоносії*).

Неповним окисненням алканів при високих температурах киснем повітря або іншими окисниками (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо) одержують *окисненні органічні* сполуки, переважно кислоти, кетони.

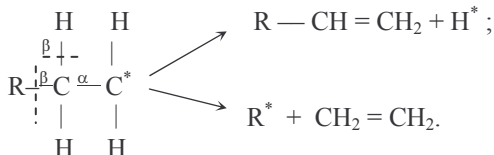
Термічний розклад (*піроліз*) алканів. При достатньо високих температурах (300-700 °С) алкани розщеплюються на насичені та ненасичені вуглеводні з меншим числом С-атомів в молекулах, а при $t \geq 1000$ °С – на водень і вуглець (сажу). Чим вища молекулярна маса алкану, тим нижча температура початку його термічного розкладу.

Розщеплення органічних молекул під дією високих температур на суміші речовин з меншим числом С-атомів в молекулах, називається **крекінгом** (від англ. cracking - розщеплення).

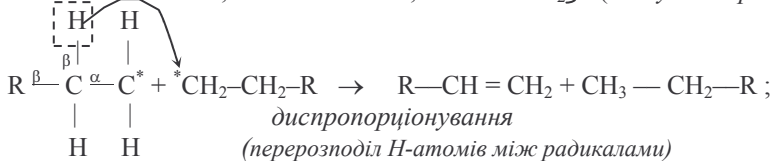
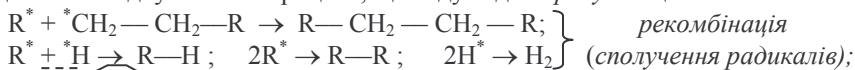
Крекінг алканів починається з гомолітичного розриву зв'язків:



Утворені активні вільні радикали розпадаються з розривом *найслабкіших зв'язків*, а саме β -зв'язків по відношенню до С-атома з неспареним електроном:



Новоутворені радикали H^* та R^* продовжують ланцюгову реакцію. Одночасно відбуваються процеси, що ведуть до *обриву* ланцюга:

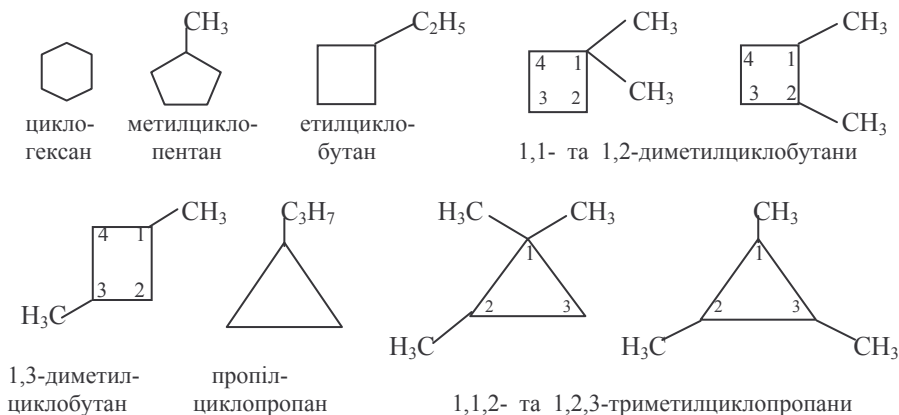


В присутності каталізаторів (*каталітичний крекінг*) знижується температура крекінгу алканів і змінюється склад його продуктів.

5.1.4. Циклоалкани (аліциклічні вуглеводні, циклани)

Вуглеводні C_nH_{2n} , в молекулах яких є замкнуте кільце (цикл) із С-атомів в стані sp^3 -гібридації, називають **циклоалканами** (а також нафтенами або циклопарафінами).

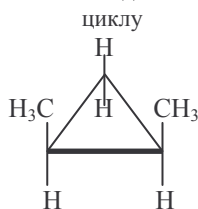
У циклоалканів *структурна* ізомерія можлива за рахунок розмірів кільця, природи, числа та розміщення бокових ланцюгів, тому число структурних ізомерів циклоалканів більше, ніж число ізомерів алканів з таким же числом С-атомів. Напр., існує всього **5** ізомерних гексанів C_6H_{14} , тоді як число ізомерних циклоалканів C_6H_{12} значно більше :



В наведених формулах незаміщених циклоалканів в вершинах багатокутників знаходяться CH_2 -групи, а в заміщених – CH_{2-x} , де $x = 1 \div 2$ – число замісників.

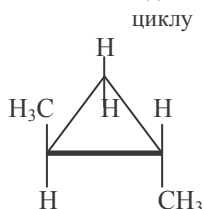
У заміщених циклоалканів, крім структурних, існують *просторові* (геометричні або *цис-транс*) ізомери, які відрізняються розміщенням замісників відносно кільця:

замісники знаходяться з *одного* боку



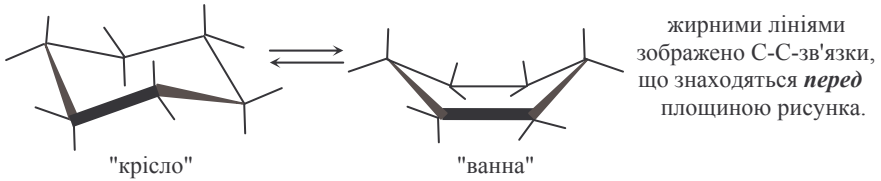
цис-1,2-диметилциклопропан

замісники знаходяться по *різні* боки

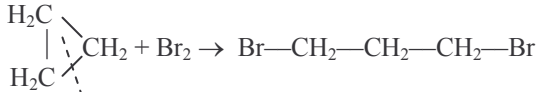


транс--1,2-диметилциклопропан

Замикання циклів, що містять *шість* або *більше* С-атомів в стані sp^3 -гібридизації, відбувається *без* створення тетраедричних валентних кутів та зміни довжин зв'язків, тому за *властивостями* такі циклоалкани *практично не відрізняються від алканів*. Тетраедричні кути в їх молекулах зберігаються за рахунок того, що С-атоми не перебувають в одній площині, тобто такі *молекули неплоскі*. Напр., молекула циклогексану може мати форму (конформацію) "*крісла*" або "*ванни*":



В *плоскій* молекулі циклопропану валентні кути між С-С-зв'язками (60^0) дуже відрізняються від тетраедричного ($109^028'$). Така значна різниця є причиною "*внутрішнього напруження*" молекули, її підвищеної внутрішньої енергії і робить її схильною до реакцій з розривом циклу і утворенням зв'язків під *нормальними*, тобто властивими для sp^3 -гібридизованих С-атомів *тетраедричними* кутами. Тому циклоалкани, що містять *тричленні* цикли, дуже легко вступають в *реакції приєднання*. Напр., як і ненасичені вуглеводні, вони знебарвлюють "бромну воду" (розведений водний розчин броду):



Молекули циклобутану і циклопентану *неплоскі*, один з С-атомів виступає з площини, в якій знаходяться решта С-атомів циклу, тому відхилення величини валентних кутів від тетраедричного в цих молекулах значно менші, і за здатністю до реакцій з розривом циклів вони займають проміжне положення між циклопропаном і циклогексаном.

5.1.5. Добування та застосування алканів та циклоалканів

Основні сировинні джерела вуглеводнів – природний та попутний нафтовий газ, нафта, кам'яне вугілля.

В природному газі міститься 80-98% метану, 2-3% його гомологів – етану, пропану і бутану, та незначні домішки сірководню, азоту, водяної пари.

Природний газ – найефективніший вид палива, а також сировина для виробництва технічного вуглецю (газової сажі), водню, ацетилену та інших органічних речовин.

Попутний газ – суміш вуглеводнів C_1-C_6 , які знаходяться в нафтових покладах над поверхнею нафти та розчинені в ній. Із попутного газу виділяють легкокиплячі *рідкі* вуглеводні ("*газовий бензин*"), *пропан-бутанову суміш* (*побутовий зріджений газ*) та *метан*, які застосовують як паливо. З попутного газу також виділяють індивідуальні етан, пропан, н-бутан, які переробляють в ненасичені вуглеводні – сировину для виробництва полімерних матеріалів.

Нафта – складна природна суміш алканів, циклоалканів та ароматичних вуглеводнів з домішками органічних речовин, що містять атоми інших елементів (Оксигену, Нітрогену, Сульфуру). Очищену від мінеральних солей

та інших домішок нафту простою перегонкою розділяють на фракції, наведені в табл. 5.4. Вихід найціннішої бензинової фракції становить 5-20%. Перегонкою мазуту при зниженому тиску виділяють солярове масло, мастила, вазелін і твердий парафін.

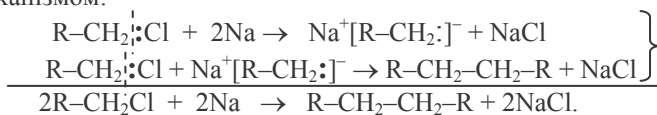
Починаючи з 20-х років ХХ ст. основним способом переробки нафти є крекінг. Крекінг дає значно більший (до 80%) вихід бензину вищої якості, ніж проста перегонка, а також *гази крекінгу* – суміш насичених та ненасичених вуглеводнів С₁-С₄ та водню. *Термічний крекінг* проводять при 450-600 °С під тиском, *каталітичний* (в присутності каталізаторів на основі *алюмосилікатів*) – при 300-500 °С. Основні реакції, які відбуваються при крекінгу – *розщеплення* Карбонових ланцюгів вуглеводнів, їх *дегідрування*, *ізомеризація* нормальних алканів в розгалужені та їх *циклізація* з утворенням циклоалканів та ароматичних вуглеводнів. Змінюючи умови крекінгу, (температуру, каталізатори) можна впливати на склад його продуктів. Напр., в газах термічного крекінгу міститься приблизно: алканів С₁-С₄ – 40%, етилену – 27%, пропілену – 16%, бутенів – 10%, водню – 7%.

Таблиця 5.4.

Фракції вуглеводнів, які одержують перегонкою нафти

Інтервал Т _{кип} , компонентів, °С	Число С-атомів в молекулах	Назва фракції	Застосування
40 – 200	С ₅ – С ₁₁	Бензин	Авіаційне та автомобільне паливо, розчинник
120 – 240	С ₈ – С ₁₄	Лігроїн	Пальне для тракторів, розчинник для лаків
180 – 300	С ₁₂ – С ₁₈	Гас	Пальне для тракторних та реактивних двигунів
270 – 350	С ₁₈ – С ₂₅	Газойль	Пальне для дизелів
>350	> С ₂₀	Мазут	Рідке котельне паливо, сировина для подальшої переробки
залишок після відгонки від мазуту фракції 350÷600 °С	вуглеводні >>С ₂₀ , асфальтени (3-17%), нафт. смоли (≤38%)	Гудрон	Сировина для малозольного коксу, бітумів , мастил

Класичним способом синтезу *індивідуальних* алканів є *реакція Вюрца* – дія металічного натрію на галогеналкани. Реакція відбувається за *іонним* механізмом:



Алкани С₁-С₅ – сировина для виробництва багатьох цінних речовин. З метану виробляють водень і *газову сажу* (наповнювач для гуми), ацетилен,

метанол, формальдегід, галогенопохідні тощо. Дегідруванням алканів C₂-C₅ виробляють етилен, пропілен, дивініл та ізопрен — вихідні речовини (мономери) для виробництва полімерів.

Вуглеводні, в молекулах яких є 5- або 6-членні кільця, є головною складовою частиною деяких нафт (напр., бакинської), звідки походить одна з їх назв – *нафтени*. З них найбільше практичне застосування має циклогексан – як розчинник та сировина для виробництва багатьох органічних речовин.

5.2. Алкени (етиленові вуглеводні, олефіни)

5.2.1. Номенклатура, ізомерія та загальна характеристика алкенів

Аліфатичні вуглеводні формули C_nH_{2n}, в молекулах яких є один **подвійний Карбон-Карбоновий (>C = C<)** зв'язок, називаються **алкенами**.

Назви алкенів утворюють, замінюючи в назві алкана з таким же числом С-атомів в молекулі суфікс **-ан** на суфікс **-ен**. Головний Карбоновий ланцюг вибирають так, щоб в ньому знаходився С=С зв'язок, нумерацію С-атомів починають з кінця, ближче до якого цей зв'язок знаходиться, **цифрою в кінці назви** вказується **номер С-атома, з якого він починається** (Табл.5.5).

Таблиця 5.5

Назви та фізичні властивості деяких алкенів

Формула	Назва	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Густина ρ, г/см ³
CH ₂ = CH ₂	Етен	- 169,2	-103,8	0,570*
CH ₂ = CH – CH ₃	Пропен	- 185,2	- 47,7	0,610*
CH ₂ = CH – CH ₂ CH ₃	1-Бутен	- 185,3	- 6,3	0,630*
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>цис</i> -2- Бутен	- 138,9	+3,5	0,644*
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>транс</i> -2-Бутен	- 105,9	+0,9	0,660*
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропен, <i>ізобутилен</i>	- 140,8	- 6,9	0,631*
CH ₂ = CH – (CH ₂) ₃ – CH ₃	1-Гексен	- 139,8	+63,5	0,673
CH ₂ = CH – (CH ₂) ₅ – CH ₃	1-Октен	- 101,7	121,3	0,716
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	2,4,4-триметил- -1- пентен	+ 93,5	101,4	0,715
CH ₂ = CH – (CH ₂) ₁₅ – CH ₃	1-Октадецен	+18		0,791

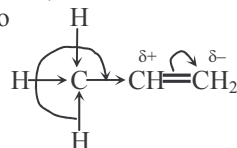
* В зрідженому стані

Першим членом гомологічного ряду алкенів є етен (етилен) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, будова молекули якого детально розглянута в розділі 4.2.. Як і в алканів, ізомерія алкенів починається з $n = 4$, але число ізомерів в цьому ряду значно більше. Напр., число ізомерних *гексенів* – 13, тоді як *гексанів* лише 5. Це пояснюється тим, що для алкенів, крім структурної, властива ізомерія *положення* $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку та *геометрична*, або *цис-транс*-ізомерія. Причина останньої – неможливість вільного обертання навколо подвійного зв'язку.

Фізичні властивості. За звичайних умов алкени $\text{C}_2\text{-C}_4$ – гази, $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ – рідини, алкени з більшим числом С-атомів – тверді речовини. Густина і розчинність алкенів в воді дуже низькі, але вищі, ніж у алканів (див.Табл.5.4).

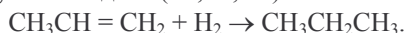
Хімічні властивості. Нижча енергія π -зв'язку порівняно з σ -зв'язком та його вища поляризованість є причинами високої реакційної здатності алкенів в реакціях приєднання, які починаються з розриву π -зв'язку (див. розділ 4.2).

Крім того, внаслідок **надспряження** (σ, π -спряження) за схемою Н-атоми, зв'язані з сусіднім (відносно до подвійного зв'язку) С-атомом, значно рухливіші і заміщуються легше, ніж в алканах.

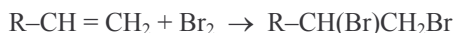


5.2.2. Найважливіші реакції алкенів

Каталітичне гідрування – приєднання водню – відбувається в присутності каталізаторів – порошоків металів, в яких розчиняється, активується і частково атомізується водень (Pd, Pt, Ni) :



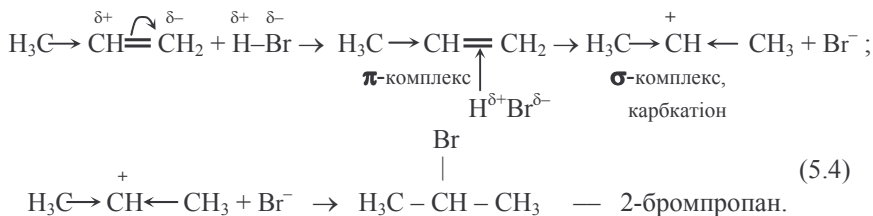
Галогенування – F_2 , Cl_2 та Br_2 легко приєднуються до алкенів за звичайних умов з виділенням великої кількості тепла, I_2 – повільно на сонячному світлі. Знебарвлення жовтої "бромної води" (розведеного водного розчину броду) за рівнянням



– одна із *якісних реакцій* на кратні зв'язки.

Реакції, в яких відбуваються *видимі зміни* в реакційній суміші (зміна кольору, утворення чи розчинення осаду, виділення газу), називають *якісними*. Ними користуються для виявлення в речовинах певних хімічних елементів, особливостей будови, функціональних груп тощо.

Приєднання полярних реагентів до алкенів. Можна передбачити, що до подвійного зв'язку, де зосереджена підвищена електронна густина, повинні притягуватись *електрофільні реагенти*. Дійсно, приєднання до алкенів полярних реагентів типу X^+Y^- відбувається за *іонним механізмом*, який ми розглянемо на прикладі *гідробромовання* пропілену (5.4):



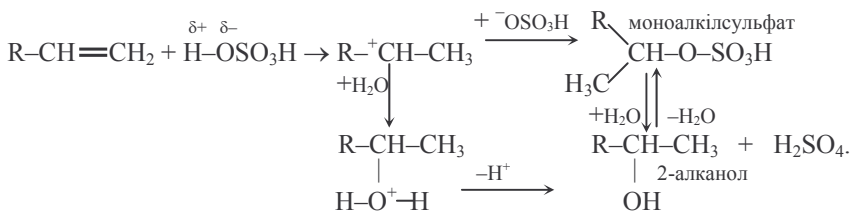
Незначна поляризація σ -зв'язку внаслідок +I-ефекту CH_3 -групи (показано прямими стрілками) веде до істотної деформації рухливішої π -електронної хмарки (показано зігнутою стрілкою) і відповідного розподілу зарядів на C-атомах пропілену. Полярна молекула HBr позитивним полюсом притягується до π -зв'язку з утворенням нестійкого π -комплексу. Під взаємним впливом відбуваються подальша поляризація і гетеролітичний розрив π -зв'язку та зв'язку в молекулі HBr , протон H^+ приєднується до негативно поляризованого C-атома і утворюється нестійкий σ -комплекс, який, приєднуючи бромід-аніон, перетворюється в стабільний продукт реакції – 2-бромпропан.

Наведений напрям приєднання зумовлюють два фактори: 1) поляризація молекули в nereагуючому стані (статичний фактор); 2) відносно вища стійкість катіона $\text{H}_3\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{H} \leftarrow \text{CH}_3$ (I) порівняно з $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \rightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ (II) (динамічний фактор). Катіон (I) стабільніший від (II) за рахунок +I-ефекту двох CH_3 -груп, в ньому позитивний заряд розподілений (делокалізований) між трьома C-атомами та зв'язаними з ними H-атомами, тоді як в катіоні (II) цей заряд компенсується тільки +I-ефектом єдиної алкільної групи – етилу.

Наведений механізм пояснює правило Марковникова (рос. В.В. Марковников, 1869р.), яке в сучасних термінах можна сформулювати так:

приєднання речовин типу HX до несиметричних алкенів за іонним механізмом відбувається так, що Гідроген приєднується до більш гідрогенізованого атома Карбону.

Ще один приклад такої реакції – гідратація алкенів за участю концентрованої сульфатної (сірчаної) кислоти:



За цією схемою етилен реагує з кислотою, концентрація якої перевищує 96%, пропілен поглинається вже 75-80%-ною H_2SO_4 , тоді як для реакції з

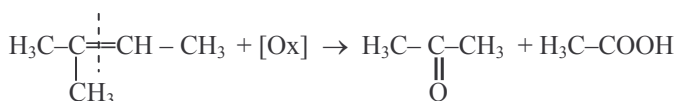
ізобутиленом достатньо **34-50%**-ної кислоти. Цією різницею користуються для розділення сумішей названих алкенів.

Окиснення алкенів. Розведені водні розчини окисників, напр., KMnO_4 легко окиснюють алкени вже при звичайній температурі з утворенням двоатомних спиртів (*гліколів*):

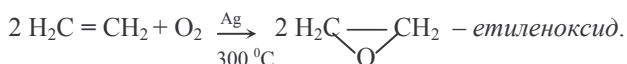


Реакція супроводжується *знебарвленням* розчину KMnO_4 , тому є *якісною* реакцією на кратні зв'язки.

Під дією *концентрованих* розчинів сильних окисників (в *схемах* рівнянь окисники умовно позначають $[\text{Ox}]$) при нагріванні молекули алкенів розриваються за місцем подвійного зв'язку з утворенням карбонових кислот та кетонів:

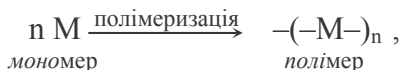


При нагріванні в присутності срібла алкени окиснюються киснем повітря до *епоксидів*:



При спалюванні алкени згорають до CO_2 та води з виділенням великої кількості тепла, але як паливо не використовуються, оскільки вони є цінною сировиною для виробництва полімерів та інших речовин.

Полімеризація алкенів. **Полімеризацією** називають процес утворення **високомолекулярних сполук (полімерів)** в результаті сполучення між собою молекул **низькомолекулярних речовин (мономерів)** шляхом їх послідовного приєднання до активного центру **без виділення побічних продуктів** за схемою :



де **n** – *ступінь полімеризації*, тобто число мономерних ланок **M**, сполучених в одну *макромолекулу*.

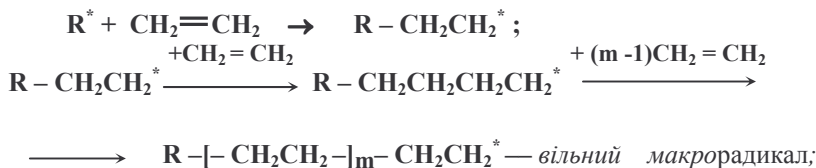
Етилен та його похідні, які полімеризуються за рахунок розриву π -зв'язків між C-атомами, називають **вінільними мономерами** (від назви *одновалентного залишку етилену – радикала вінілу $\text{CH}_2 = \text{CH}-$*).

Першим промисловим способом виробництва поліетилену була полімеризація етилену в присутності “слідів” O_2 як *ініціатора* полімеризації при високих ($190-300^\circ\text{C}$) температурах і тиску ($1300-2500\text{атм}$). За цих умов полімеризація відбувається за **вільнорадикальним** ланцюговим механізмом, за яким процес відбувається в *три основних етапи* :

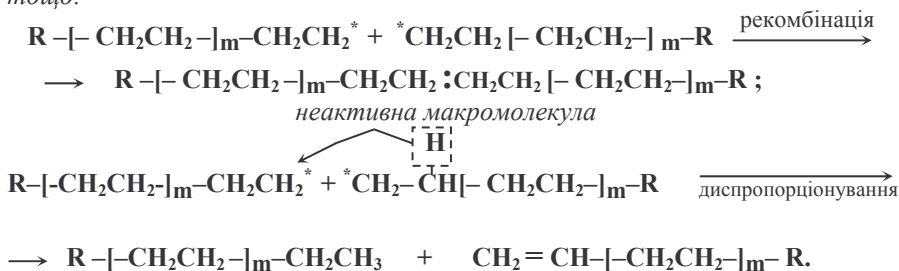
1. *зародження (ініціювання) ланцюга*



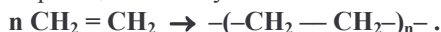
2. *ріст ланцюга – послідовне приєднання молекул мономера до поступово зростаючого активного центру*



3. *обрив ланцюга, тобто припинення його росту внаслідок перетворення вільних макрорадикалів в неактивні макромолекули шляхом їх рекомбінації, диспропорціонування, зв'язування інгібіторами полімеризації тощо:*



Спрощено полімеризацію етилену можна описати схемою:



Очевидно, що продукти полімеризації – це *полідисперсна суміш макромолекул однакового елементного складу, але з різними значеннями ступеня полімеризації та молекулярної маси*. Властивості полімерів як полідисперсних речовин залежать від *середніх* значень цих величин (табл. 5.5).

Згодом (50-60-і роки XX століття) були відкриті *комплексні металорганічні* катализатори (напр., $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$), в присутності яких етилен та інші вінільні мономери полімеризуються при *низьких* тиску (≈ 10 атм) та температурі ($70-80^\circ\text{C}$) за *координаційно-іонним* механізмом.

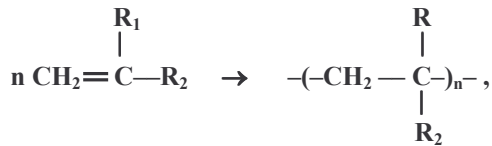
Розгляд цього механізму виходить за межі даного посібника.


Таблиця 5.5.

Залежність властивостей поліетилену від *середніх* значень ступеня полімеризації n та молекулярної маси M_r .

n	$M_r = 28n$, а.о.м.	Властивості
20 – 25	560 – 700	в'язке масло
100 – 150	2800 – 4200	воскоподібна речовина
1500 – 2000	42000 – 56000	м'яка еластична речовина
≥ 5000	≥ 140000	твердий матеріал

Полімеризацію інших *вінілових* мономерів можна описати загальною схемою



де R_1 та R_2 – це H , вуглеводневі радикали $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ () та різні *функціональні* групи.

5.2.3. Добування та застосування алкенів

В промисловості застосовуються головним чином перші члени гомологічного ряду алкенів – етилен, пропілен та бутілени, основним джерелом яких є *крекінг* нафти. Головний напрям застосування – сировина для виробництва полімерів та багатьох інших органічних речовин, які будуть розглянуті пізніше.

5.3. Алкіни (ацетиленові вуглеводні)

5.3.1. Номенклатура, ізомерія та загальна характеристика алкінів

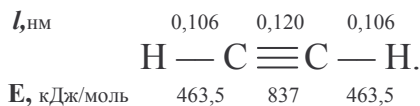
Алкінами називають аліфатичні вуглеводні $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, в молекулах яких є *потрійний Карбон-Карбоновий* ($\text{—C} \equiv \text{C —}$) зв'язок.

За систематичною номенклатурою алкіни називають за правилами найменування алканів, замінюючи суфікс *-ан* на *-ин* (*-ін*). За *фізичними властивостями* алкіни відрізняються від алкенів вищими температурами кипіння та густиною (Табл.5.6).

Хімічні властивості ацетилену та його гомологів визначаються параметрами зв'язків в їх молекулах, будова яких розглянута в розділі 4.3.

Розміри sp -гібридних орбіталей значно менші, ніж sp^2 -гібридних, тому $\text{C} \equiv \text{C}$ -зв'язок значно коротший, ніж $\text{C}=\text{C}$ -зв'язок, і ступінь взаємного

перекривання негібризованих 2p-орбіталей в ацетилені вищий, ніж в етилені:



Це є причиною меншої поляризованості π -зв'язків і меншої активності ацетилену в реакціях *електрофільного приєднання*. В той же час **sp**-гібризовані С-атомі в молекулі ацетилену доступніші для *нуклеофілів*, ніж С-атомі в молекулі етилену. Цими ж причинами, а також вищою електронегативністю Карбону в стані **sp**-гібридації, пояснюється вища

Таблиця 5.6.

Назви та фізичні властивості деяких алкінів

Формула	Назва за номенклатурою а) ІУРАС; б) <i>раціональною</i>	$T_{\text{пл}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип}},$ $^{\circ}\text{C}$	Густина $\rho, \text{ г/см}^3$
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$	Етин, <i>ацетилен</i>	-81,8	-83,6	0,565*
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	Пропін, <i>метилацетилен</i>	-102,7	-23,3	0,670*
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-Бутин, <i>етилацетилен</i>	-122,5	+8,5	0,678*
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	2-Бутин, <i>диметилацетилен</i>	-32,3	+27,0	0,691
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-Пентин, <i>н-пропілацетилен</i>	-98,0	+39,7	0,691
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Пентин, <i>етилметилацетилен</i>	-101,0	+56,1	0,710
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Метил-1-бутин, <i>ізопропілацетилен</i>	—	+28	0,665
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-Гексин	-132,0	+71,4	0,716
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	1-Октадецин	+28,0	—	0,870

*В зрідженому стані.

полярність $\equiv\text{C}-\text{H}$ -зв'язку порівняно з полярністю $=\text{C}-\text{H}$ та $\geq\text{C}-\text{H}$ -зв'язків, а також вища рухливість Н-атомів в ацетилені, ніж в алканах та алкенах (табл. 5.7).

Таблиця 5.7.

Константи дисоціації деяких речовин за схемою $\text{R}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$.

R^-	CH_3COO^-	HO^-	RO^-	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$
Речовина	ацетатна кислота	вода	спирти	ацетилен	етан
$K_{\text{д}}$	$\approx 2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$\approx 10^{-18}$	$\approx 10^{-22}$	$\approx 10^{-40}$

5.3.2. Найважливіші реакції алкінів

Характерні для *алкінів* реакції приєднання відбуваються ступінчасто, на першій стадії утворюються відповідні похідні алкенів, на другій – похідні алканів.

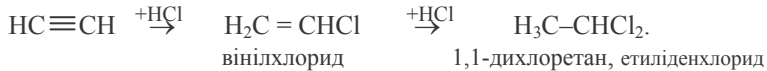
Гідратування алкінів, як і алкенів, відбувається в присутності каталізаторів – платини, паладію або спеціально приготованого нікелю:



Галогенування алкінів відбувається повільніше, ніж алкенів, з утворенням спочатку *транс*-дигалогеналкенів, а потім, ще повільніше – тетрагалогеналканів:

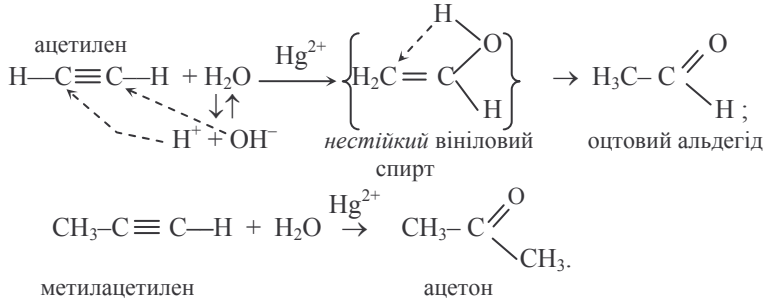


Гідрогалогенування відбувається в присутності каталізаторів CuCl , HgCl_2 :

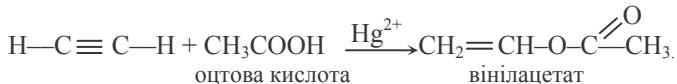


Електрофільне приєднання відбувається за *правилом Марковнікова*.

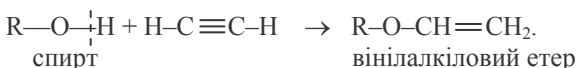
Гідратація алкінів відбувається дуже легко в присутності HgSO_4 (реакція Кучерова) за схемою:



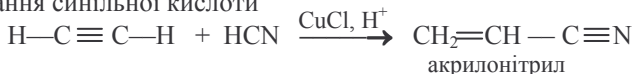
Аналогічно реагують з ацетиленом карбонові кислоти:



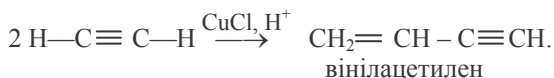
В присутності KOH, BF₃, HgO при 200 °C до ацетилену приєднуються спирти з утворенням *вінілових етерів*:



В присутності солей Cu⁺ та хлоридної (соляної) кислоти відбуваються приєднання синільної кислоти



та *димеризація* ацетилену:



При нагріванні над *активним вугіллям* ацетилен *тримеризується* в бензол:



Атоми Гідрогену, безпосередньо зв'язані з sp-гібридизованим C-атомом, легко заміщуються катіонами металів з утворенням *ацетиленідів*. При пропусканні ацетилену в аміачні розчини солей Ag⁺ або Cu⁺ в осад випадають білий аргентум ацетиленід **Ag—C≡C—Ag** або червоний **Cu—C≡C—Cu**. Обидві реакції є якісними реакціями на ацетилен. Ацетиленіди – нестійкі сполуки, в сухому стані вибухонебезпечні!

Ацетилен – *термодинамічно* нестійка сполука, стандартна ентальпія його утворення Δ_fH⁰(HC≡CH,г) = 227 кДж/моль, тобто >>0, тому при його згоранні виділяється значна кількість тепла, температура горіння ацетилену в чистому кисні сягає ≈3000 °C.

5.3.3. Добування та застосування ацетилену

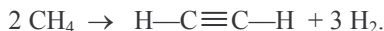
Традиційний спосіб добування ацетилену – *гідроліз* кальцій карбіду CaC₂:



Карбідний спосіб виробництва ацетилену відносно дорогий через високі затрати електроенергії при виробництві кальцій карбіду, який одержують нагріванням негашеного вапна з вугіллям в електропечах: до 2000 °C



Сучасні способи виробництва ацетилену ґрунтуються на *термічному розкладі (піролізі)* метану. Природний газ протягом *часток секунди* нагрівають до 1500 °С і *негайно* видаляють із зони високої температури. Головна реакція, яка при цьому відбувається, описується рівнянням:



При тривалішому нагріванні утворений ацетилен розкладається на вуглець і водень.

До 30% ацетилену, який виробляється, застосовується в ацетиленово-кисневих пальниках для різання та зварювання металів, решта – як сировина для виробництва оцтової кислоти, дигалогеналкенів та тетрагалогеналканів, а також численних *вінільних мономерів (вінілхлориду, вінілацетату, акрилонітрилу, вінілалкілових етерів, хлоропрену)* для цінних полімерних матеріалів. Рівняння реакцій, що описують виробництво деяких з цих речовин, наведені вище в розділі 5.3.2. .

5.4. Алкадієни

5.4.1. Загальна характеристика алкадієнів

Алкадієнами (дієновими вуглеводнями) називають вуглеводні загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, в молекулах яких є два подвійних Карбон-Карбонових зв'язки.

Назви найпростіших дієнів та їх поділ на *типи* показано в табл. 5.8.

Таблиця 5.8.

Назви та типи алкадієнів

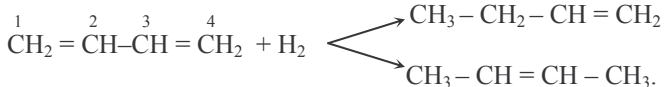
Формула	Назва	Тип
$\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$	пропадієн, <i>аллен</i>	Дієни з кумульованими $\text{C} = \text{C}$ -зв.язками
$\text{CH}_3-\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$	1,2-бутадієн, <i>метилаллен</i>	
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	1,3-бутадієн, <i>дивініл</i>	Дієни із спряженими $\text{C} = \text{C}$ -зв.язками
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_3$	1,3-пентадієн, <i>піперилєн</i>	
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	2-метил-1,3-бутадієн, <i>ізопрєн</i>	
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2,$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2,$ де $n > 1$	1,4-пентадієн, інші дієни з ізолюваними $\text{C} = \text{C}$ -зв.язками	

Найбільше практичне значення мають перші члени гомологічного ряду *спряжених дієнів – дивініл та ізопрєн*. За звичайних умов дивініл – газ,

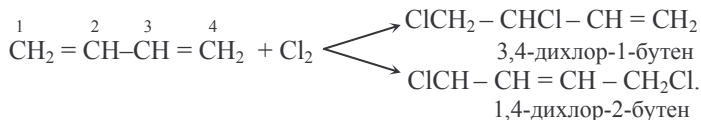
ізопрен – легколетка рідина. Спряжена система зв'язків є причиною їх високої реакційної здатності в реакціях приєднання (див розділ 4.1.1.), яке відбувається як в положення 1,2 (до сусідніх С-атомів), так і в положення 1,4.

5.4.2. Найважливіші реакції алкадієнів

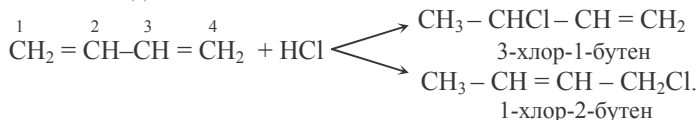
Гідрування дивінілу відбувається в присутності каталізаторів за схемою:



Аналогічно реагують з дивінілом галогени

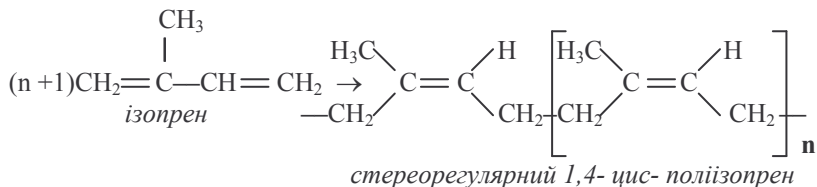
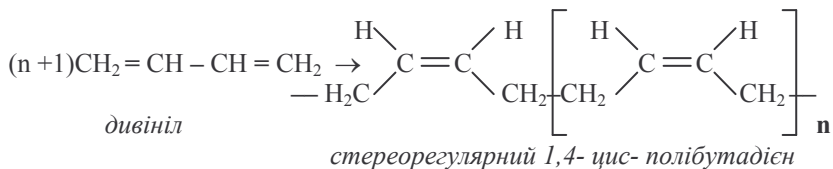


та галогеноводні:



Співвідношення продуктів приєднання в положення 1,2 та 1,4 залежить від будови дієна, природи галогена та умов реакції.

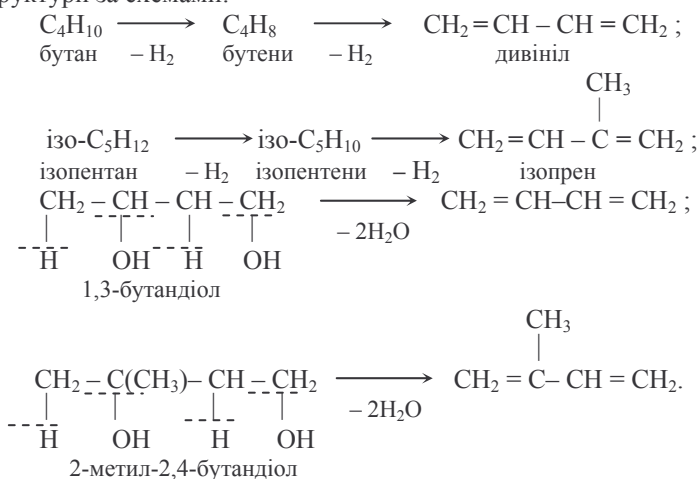
Найважливішою властивістю спряжених дієнів є їх здатність полімеризуватись з утворенням каучукоподібних полімерів (еластомерів). Особливо легко полімеризується ізопрен, повільніше дивініл і ще повільніше – піперилен. Молекули мономерів можуть сполучатися між собою як в положення 1,2, так і в положення 1,4:



Продукти *стереорегулярної* (просторово впорядкованої) полімеризації дивінілу та ізопрену за властивостями наближаються до натурального каучуку.

5.4.3. Добування та застосування спряжених дієнів

Найважливіші способи промислового виробництва дивінілу та ізопрену – це *каталітичне* (в присутності Cr_2O_3) *дегідрування* відповідних нафтових фракцій (C_4 та C_5) та *дегідратація* двоатомних спиртів відповідного складу та структури за схемами:



Головний напрям застосування дивінілу та ізопрену – полімеризація та кополімеризація з іншими вінільними мономерами для виробництва синтетичних каучуків.

5.5. Арени (ароматичні вуглеводні)

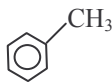
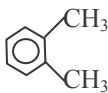
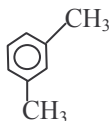
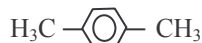
5.5.1. Загальна характеристика аренів

Ароматичними називають сполуки, в молекулах яких є замкнуті спряжені системи з числом π -електронів $4n+2$, де n має значення 0,1,2,3....(правило ароматичності Гюккеля).

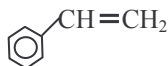
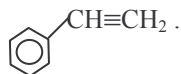
Найпоширенішим циклом такого типу є бензенове кільце (бензольне ядро), в якому $n = 1$. Бензен, будова молекули та ароматичність якого розглянута в розділі 4.6.2., є першим членом гомологічного ряду *одноядерних* ароматичних вуглеводнів формули $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Гомологи бензену – продукти заміщення Н-атомів в його молекулі на алкіл (боковий ланцюг):



бензен

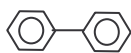
метилбензен,
толуен (толуол)1,2-(*орто*)-
диметилбензени1,3-(*мета*)-
диметилбензени1,4-(*пара*)-
диметилбензени (ксилени, ксилоли)

Боковий ланцюг може бути і *ненасиченим*:

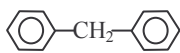
вінілбензен,
фенілетилен,
стирен (стирол)1,4-(*пара*)-дивінілбензен,
дивінілстирен

фенілацетилен

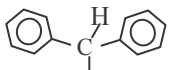
Ароматичні вуглеводні, в молекулах яких є два або більше бензенових кілець, називаються *багатоядерними*:



дифеніл



дифенілметан



трифенілметан



нафтален



антрацен



бензпірен

} *багатоядерні* ароматичні
вуглеводні:

з *неконденсованими* ядрами

} з *конденсованими* ядрами.

За звичайних умов бензен та його найближчі гомологи – безбарвні, практично нерозчинні в воді рідини, легші від води (Табл. 5.9).

Таблиця 5.9

Фізичні властивості найважливіших *аренів*

Речовина	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Густина, $\rho, г/см^3$
Бензен	+5,4	80,1	0,8790
Толуен	-93	110,6	0,8669
<i>орто</i> -Ксилен	-28	144,4	0,8802
<i>пара</i> -Ксилен	+13	138,4	0,8610
Етилбензен	-95	136,1	0,8669
Ізопропілбензен, <i>кумен (кумол)</i>	-96	152,4	0,8618
Вінілбензен, <i>стирен (стирол)</i>	-30,6	145,2	0,9060

Багатоядерні арили – кристалічні, а якщо в молекулі є *більше трьох конденсованих* бензенових ядер – яскраво забарвлені.

В розділі 4.6.2. на основі розгляду будови молекули бензену вже пояснювалась його низька реакційна здатність, особливо в реакціях приєднання. Реакційна здатність гомологів бензолу та багатоядерних аренив, особливо з конденсованими ядрами, зростає з ростом їх молекул.

5.5.2. Найважливіші реакції аренив

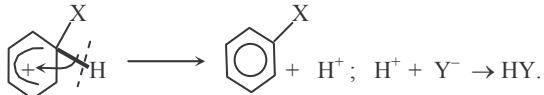
Основою виробництва різноманітних ароматичних сполук є реакції *електрофільного заміщення в бензольному ядрі*.

За цим механізмом з ариенами реагують речовини, які в умовах реакції можуть переходити в високополярний ($X^{\delta+}Y^{\delta-}$) або іонізований ($X^{\delta+}Y^{\delta-} \rightleftharpoons X^+ + Y^-$) стан. Перша стадія реакції – *швидко* утворення π -комплексу внаслідок притягання електрофіла X^+ або ($X^{\delta+}Y^{\delta-}$) до π -секстету електронів ароматичного ядра, який *повільно* через вивертання електрофілом пари електронів із π -секстету ядра переходить в нестійкий карбоній-іон (σ -комплекс):



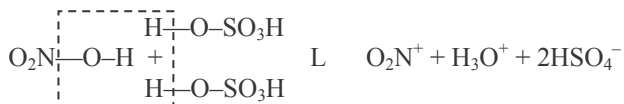
Утворення σ -комплексу потребує значної затрати енергії, адже при цьому розривається стабільна замкнута система спряження (див. розділ 4.1.2).

На другій стадії σ -комплекс втрачає протон і перетворюється в стійкий продукт реакції *заміщення*:

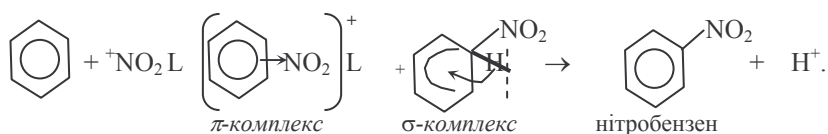


При цьому відтворюється *замкнута* система спряження, що супроводжується виділенням значної *енергії стабілізації*. Приєднання аніона до сусіднього С-атома, як це відбувається в реакціях електрофільного *приєднання до неароматичних ненасичених* сполук (див. розділ 5.2.2., ст. 32) в даному випадку енергетично менш вигідне, адже це привело б до утворення дуже нестійкої високоненасиченої сполуки з *відкритою* системою спряження (див. розділ 4.1.1.).

Типовий приклад електрофільного заміщення в бензольному ядрі – *нітрування* бензолу, тобто заміщення Н-атома в бензеновому ядрі на *нітрогрупу*. Для цього необхідне тривале нагрівання бензолу з *сумішшю концентрованих азотної (нітратної) та сірчаної (сульфатної) кислот*, яку називають *нітруючою сумішшю*. В нітруючій суміші встановлюється рівновага



Нітроній-катиони ${}^+\text{NO}_2$ по мірі утворення реагують з бензолом за схемою:

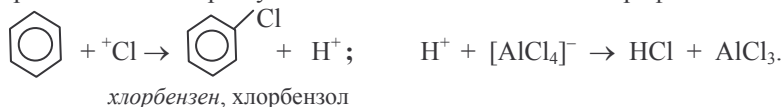


Продуктом реакції є *нітробензен*, а утворений на останньому етапі H^+ вступає в рівновагу $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$, тобто сульфатна кислота після реакції залишається незмінною.

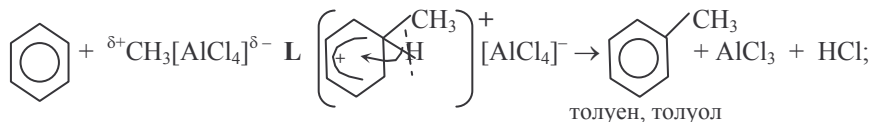
В присутності *безводного* AlCl_3 як каталізатора відбувається електрофільне заміщення H-атомів ядра галогенами. Атом Al в складі AlCl_3 має на зовнішньому рівні всього 6 електронів (одну *вакантну* валентну орбіталь), тому він сильно притягує електронну густину від молекули галогена і частково іонізує її за схемою:



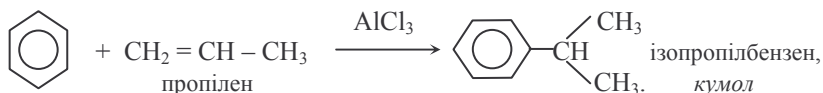
Утворені катиони ${}^+\text{Cl}$ реагують з бенzenом як сильні електрофіли:



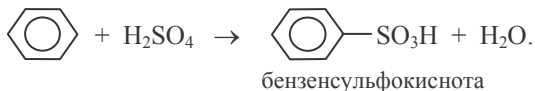
Аналогічно відбувається *алкілювання* аренів галогеналканами



або алкенами:

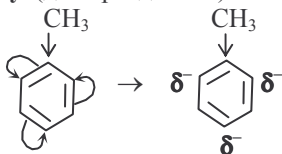


При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою відбувається *сульфування бензену*:

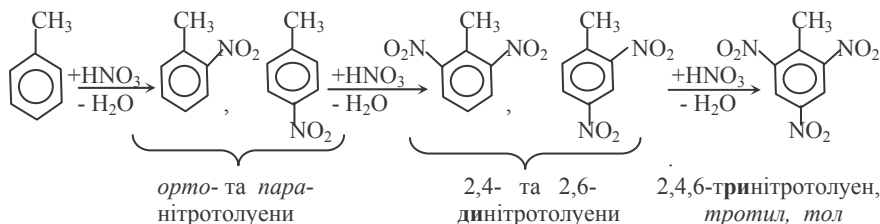


Значно легше, ніж з бенzenом, відбуваються реакції електрофільного заміщення з його гомологами та багатоядерними аренами. Напр., для нітрування толуену достатньо дії *розведеної* HNO_3 за *звичайної* температури, причому в результаті сильно екзотермічної реакції утворюється тринітротолуен, тоді як для одержання тринітробензену необхідно нагрівати бензен з нітруючою сумішшю протягом 5 діб. Це пояснюється порушенням

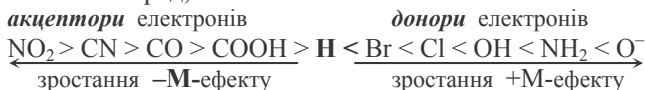
рівномірності розподілу π -електронної густини в бензенових циклах гомологів внаслідок **+I-ефекту** (див. розділ 4.5) замісників, як показано на схемі,



що полегшує електрофільну атаку та заміщення саме в положення 2-, 4- та 6- (орто-, мета- і пара-) по відношенню до алкіла:

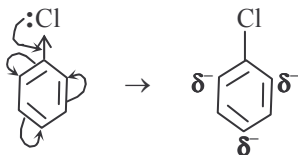


На реакційну здатність бензену впливають також замісники, які виявляють **мезомерний ефект** (М-ефект). Суть мезомерного ефекту полягає в тому, що π -електрони кратних зв'язків в заміснику (або неподілені пари р-електронів) вступають в **спряження** з π -секстетом електронів бензенового ядра, що приводить до **зростання** (+М-ефект) або **зниження** (-М-ефект) π -електронної густини в ядрі. За знаком і силою ефекту спряження замісники можна розмістити в ряд,

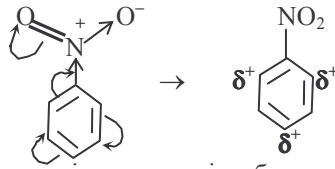


де точкою відліку є атом Н, М-ефект якого приймається рівним нулю.

Завдяки сильнішому +М-ефекту такі замісники, як атоми галогенів, гідроксо- та аміногрупи, незважаючи на негативний індукційний ефект (-I-ефект), орієнтують подальше електрофільне заміщення в орто-і пара-положення:



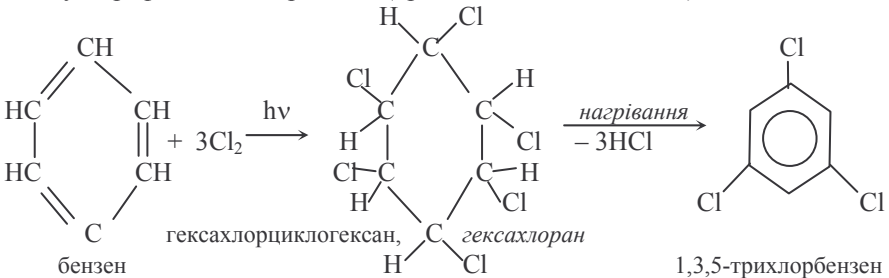
Особливо різко знижують електронну густину в бензеновому ядрі (і здатність до реакцій електрофільного заміщення) замісники, **-I-ефект** яких підсилюється негативним мезомерним ефектом (-М-ефект), напр, нітрогрупа:



Саме тому подальше нітрування нітробензолу відбувається дуже важко і саме в мета-положення відносно першої нітрогрупи.

Детальніший розгляд правил орієнтації заміщення в аренах виходить за межі даного посібника.

Із реакцій приєднання найважливіше значення має реакція з хлором під дією ультрафіолетових променів (прямого сонячного світла):



5.5.3. Найважливіші ацени, їх промислове виробництво та застосування

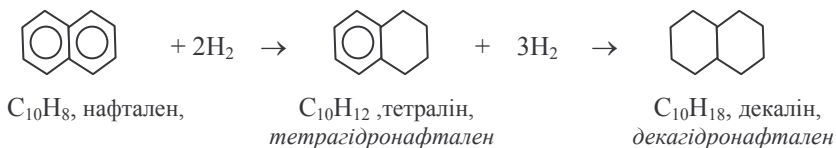
Основним сировинним джерелом аренив тривалий час залишалася кам'яновугільна смола, яка утворюється при коксуванні вугілля.

Органічна частина кам'яного вугілля представляє собою складну суміш поліциклічних сполук, до складу яких, крім Карбону, входять Н, О, N, S. Коксування – нагрівання вугілля до 1000-1200 °С без доступу повітря для одержання *металургійного коксу та хімічних продуктів коксування – коксового газу, надсмольної води та кам'яновугільної смоли*. Вихід коксового газу становить $\approx 14\%$. Коксовий газ – висококалорійне паливо та цінна сировина для хімічної промисловості, до його складу входять, $\%_{\text{мас}}$: водень – 55-60; метан – 24-28; CO – 6-7; аліфатичні насичені та ненасичені вуглеводні C₂-C₃ – до 6,5. Кам'яновугільна смола, вихід якої становить $\approx 4\%$ від маси вугілля – це суміш *ароматичних та гетероциклічних* сполук, головним чином бензену, толуену, ксиленів, нафталену, антрацену, фенолу тощо.

Останнім часом розроблені методи виробництва аренив із аліфатичних та циклоаліфатичних компонентів нафти.

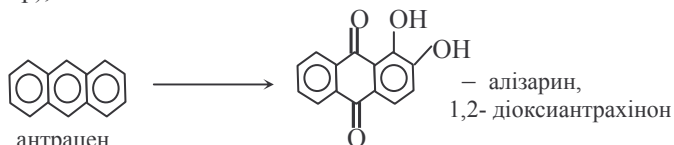
Ацени є сировинною базою для виробництва численних органічних сполук – барвників, ліків, вибухових речовин, мономерів для виробництва як полімеризаційних, так і поліконденсаційних полімерних матеріалів.

Бензен, толуен, ксилени та продукти каталітичного (в присутності Ni, Pt) гідрування нафталену за схемою



широко застосовуються в техніці як розчинники.

Нафтаген, антрацен та їх функціональні (гідрокси-, аміно-, сульфо-) похідні – сировина у виробництві цінних барвників. Так, переверотом в цій галузі став синтез із антрацену оранжевого барвника *алізарину* (Гребне, Ліберман, 1868р),



який до того добували із екзотичної рослини *марени*.

Деякі багатоядерні ариени з конденсованими ядрами, напр., *бензпірен* (див. с.41), небезпечні як сильні *канцерогени*. Бензпірен утворюється при неповному згоранні найрізноманітніших органічних речовин – вугілля, нафтопродуктів тощо. *Бензпірен, який завжди присутній в тютюновому диму, є причиною раку легенів у курців!* 6. ГАЛОГЕНО- ТА ГІДРОКСИПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ЕТЕРИ

6.1 Загальна характеристика галогенопохідних

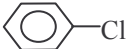
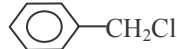
Галогенопохідними називають продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулах вуглеводнів атомами Галогенів (F, Cl, Br, I).

В залежності від природи вуглеводневого залишку галогенопохідні можуть бути аліфатичними, аліциклічними (насиченими та ненасиченими), та ароматичними. За числом атомів галогенів в молекулі розрізняють *моно-, ди-, три-* та *полі-*галогенопохідні. Крім ізомерії вуглеводневих радикалів для галогенопохідних властива ізомерія положення атомів галогенів. В табл. 6.1. наведені будова та назви найважливіших галогенопохідних.

Таблиця 6.1.

Номенклатура деяких галогенопохідних

Формула	Назва за номенклатурою	
	IUPAC	раціональною та ін.
CH ₃ Cl	<i>хлорметан</i>	метилхлорид
CH ₂ Cl ₂	<i>дихлорметан</i>	метиленхлорид
CHCl ₃	<i>трихлорметан</i>	хлороформ
CCl ₄	<i>тетрахлорметан</i>	4-хлористий вуглець
CH ₃ -CH ₂ Cl	<i>хлоретан</i>	етилхлорид
CH ₃ -CHCl ₂	<i>1,1-дихлоретан</i>	етиліденхлорид

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	<i>1,2-дихлоретан</i>	дихлоретан
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	<i>1-хлорпропан</i>	пропілхлорид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<i>2-хлорпропан</i>	<i>ізо</i> пропілхлорид
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	<i>1-хлорбутан</i>	<i>н</i> -бутилхлорид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<i>2-хлорбутан</i>	<i>втор</i> -бутилхлорид
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>2-метил-1-хлорпропан</i>	<i>первинний</i> <i>ізо</i> бутилхлорид
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Cl} \end{array}$	<i>2-метил-2-хлорпропан</i>	<i>трет</i> -бутилхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	<i>хлоретен</i>	вінілхлорид
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	<i>3-хлор-1-пропен</i>	аллілхлорид
	<i>хлорбензен</i>	хлорбензол
	<i>фенілхлорметан,</i> <i>хлорметилбензен</i>	бензилхлорид

Вище було показано, що галогенопохідні можна одержати: *галогенуванням* алканів (розділ 5.1.3, с. 24-25), циклоalkanів (розділ 5.1.4, с.28), алкенів (розділ 5.2.2, с. 32), алкінів (розділ 5.3.2, с.37), аренів (розділ 5.5.2, с. 43 та с.45); *гідрогалогенуванням* (приєднанням галогеноводнів до) алкенів (розділ 5.2.2, с.32), алкінів (розділ 5.3.2, с.37), алкадієнів (розділ 5.4.2, с. 40).

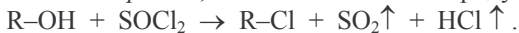
Поширеним способом добування галогенопохідних є заміщення гідроксилу на галоген при нагріванні спиртів з *безводними* галогеноводнями



або з сумішшю неорганічних галогенідів та сульфатної кислоти :



Зручним способом добування галогенопохідних є екзотермічна реакція спиртів з *тіонілхлоридом*, оскільки всі побічні продукти – водорозчинні гази:

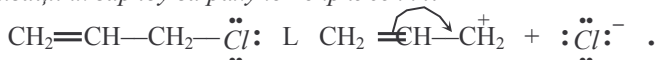


Властивості галогенопохідних в першу чергу залежать від природи та числа атомів галогенів в їх молекулах, а також від складу та будови вуглеводневих радикалів. За звичайних умов монофторалкани C_1-C_4 , монохлорметан, монохлоретан та моноброметан – гази, інші галогенопохідні – важкі, практично нерозчинні в воді, але легко розчинні в органічних речовинах рідини або кристалічні речовини. Густина та температура кипіння галогенопохідних зростають з ростом атомної маси галогенів та числа їх атомів в молекулах.

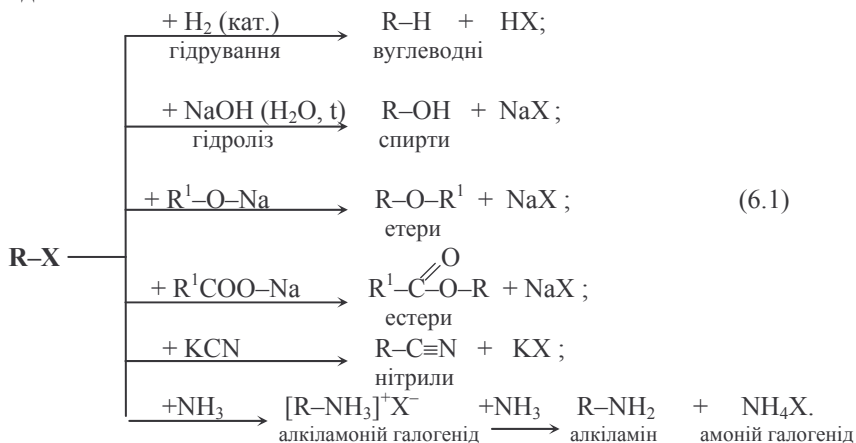
Зв'язки між атомами Карбону та атомами всіх галогенів *високополярні*, але зв'язки C-F (через маленькі розміри атома Флуору) мають незначну *поляризованість* і тому дуже міцні (див. таблицю 4.2). *Поляризованість* зв'язків C-Hal і, як наслідок, реакційна здатність галогенопохідних зростають з ростом розмірів атомів Hal. Реакційна здатність ненасичених та ароматичних галогенопохідних залежить від положення атома галогена відносно подвійного зв'язку або бензольного ядра. Реакційна здатність галогенопохідних, в яких атом галогена безпосередньо зв'язаний з бензольним ядром або з C-атомом, що бере участь в утворенні подвійного зв'язку, дуже *низька*. В обох випадках внаслідок спряження р-електронів атома галогена з π-електронами (р,π-спряження) *зменшуються полярність і довжина зв'язку C-Hal та зростає його енергія*:



Навпаки, сполуки, в яких між галогеном та подвійним зв'язком або бензеновим кільцем є *один* C-атом, проявляють *підвищену* (порівняно з галогеналканами) *активність*. Це пояснюється *підвищеною стабільністю карбоній-іонів*, які утворюються при дисоціації таких сполук, *внаслідок делокалізації їх заряду за рахунок спряження*:

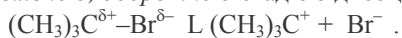


Схеми найважливіших реакцій галогенопохідних **R-X** (де X- Cl, Br, I) наведені нижче:

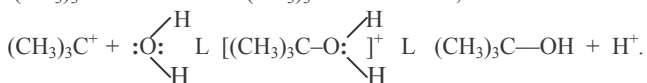
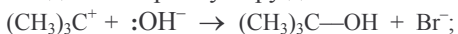


Наведені реакції (крім гідрування) відбуваються в рідкій фазі (в розчинах) за механізмом *нуклеофільного заміщення* (Substitution nucleophylic) першого (S_N1) або другого (S_N2) порядку.

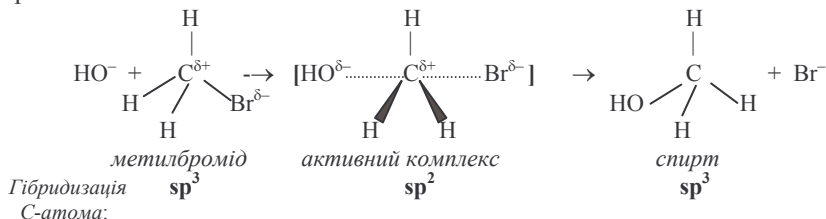
Так, швидкість гідролізу *трет.*-алкілгалогенідів пропорційна їх концентрації і не залежить від концентрації лугу (ОН⁻-іонів), що свідчить про перебіг реакції за механізмом S_N1. Швидкість такої реакції визначається першою, *повільною, оборотною* стадією дисоціації напр., за схемою :



Утворений карбокатион *швидко* приєднує нуклеофіл (:ОН⁻ або H₂O☺), який надає електронну пару для заповнення вакантної орбіталі С-атома:

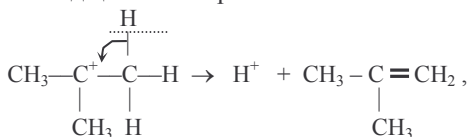


При гідролізі *первинних* алкілгалогенідів, напр., CH₃Br, в момент атаки ОН⁻-іона на позитивно поляризований С-атом, *одночасно* з утворенням С-О - зв'язку і *частково за рахунок енергії його утворення* послаблюється і розривається зв'язок С-Br:



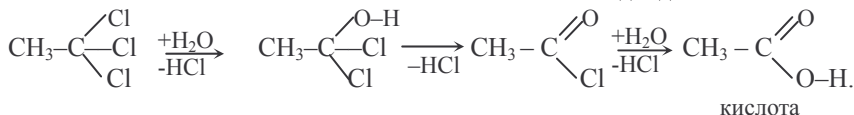
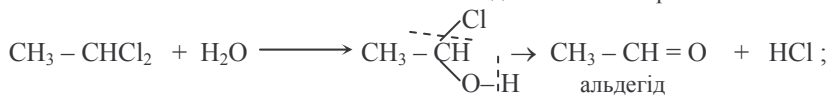
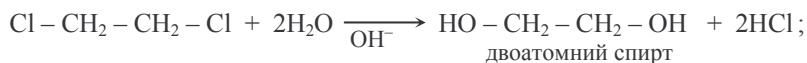
Швидкість гідролізу CH₃Br описується кінетичним рівнянням другого порядку $V = k \cdot [CH_3Br] \cdot [OH^-]$, тобто реакція відбувається за механізмом S_N2.

Карбокатиони, особливо розгалужені, можуть також стабілізуватися за рахунок відщеплення протона

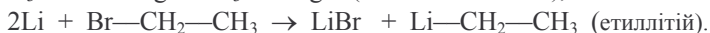


тому одночасно з гідролізом галогеналканів відбувається *побічна* реакція – їх *дегідрогалогенування* (відщеплення галогеноводнів) з утворенням алкенів. Дегідрогалогенування є головною реакцією, яка відбувається при нагріванні галогеналканів з неводними (напр., спиртовими) розчинами лугів.

Гідроліз ди- та полігалогенопохідних відбувається аналогічно, але, в залежності від положення атомів галогенів, утворюються різні продукти:



Реакції абсолютно сухих галогеналканів з активними металами є основним способом синтезу *металорганічних* сполук:

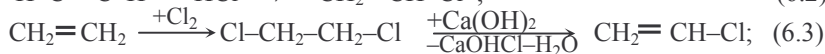


Реакція галогеналканів з металічним натрієм – класичний спосіб добування алканів з більшим числом С-атомів в молекулі (реакція Вюрца, див. розділ 5.1.5, с.29).

6.2. Промислове виробництво та застосування галогенопохідних

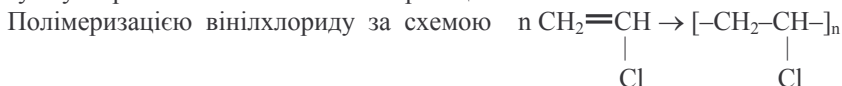
В промисловості широко застосовуються лише хлорпохідні метану, етану та етилену, в значно менших масштабах застосовуються флуорпохідні, що мають специфічні дуже цінні властивості. Монохлорметан та монохлоретан виробляють хлоруванням алканів і застосовують в хімічній промисловості як *алкільючі реагенти* (тобто речовини, за допомогою яких до складу різних речовин вводять алкільні радикали (див. схему 6.1, с. 49)). Дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан та 1,2-дихлоретан застосовуються як негорючі, нерозчинні в воді розчинники для органічних речовин. Гексахлоретан, а також гексахлорциклогексан (див. с. 45), застосовуються як інсектициди. Змішані полі-флуорхлорпохідні метану та етану (*фреони*), маючи необхідні фізичні властивості та завдяки високій хімічній стійкості (інертності) застосовуються як робоча речовина в холодильних машинах (напр., фреон-12 CCl_2F_2). В медицині широко застосовуються трифлуорхлорбромметан $\text{CF}_3-\text{CHClBr}$ (*флуотан*) як один з найефективніших засобів для загального наркозу, та етилхлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ для місцевої анестезії (знеболювання).

З ненасичених галогенопохідних найбільше практичне значення має *вінілхлорид*, найважливіші методи виробництва якого описуються рівняннями:



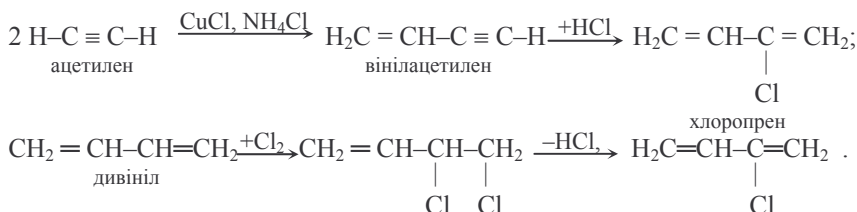


Економічно найефективнішим є останній метод (6.5), який базується на дешевій сировині, весь хлор входить в склад цільового продукту, а відходи можуть утворитися тільки в побічних реакціях.



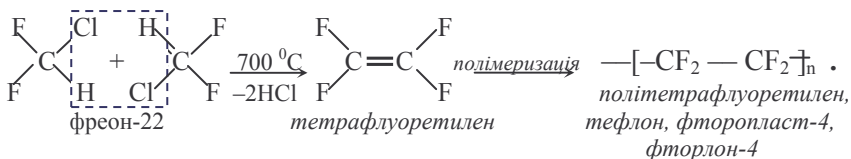
одержують *полівінілхлорид (ПВХ)*. За масштабами виробництва цей полімер поступається тільки поліетилену. З нього виготовляють спеціальні плівки, волокна, штучну шкіру, декоративну плитку, електроізоляцію, водопровідні труби, предмети домашнього вжитку, іграшки тощо. Непластифікований ПВХ застосовують як замітник свинцю та неіржавіючої сталі при виготовленні хімічної апаратури. Завдяки високому вмісту хлору полівінілхлорид не підтримує горіння (самозатухає), але небезпечний тим, що *при високій температурі розкладається з виділенням отруйних газів*.

Важливим хлоровмісним мономером є 2-хлор-1,3- бутадієн або *хлоропрен*. Найважливіші способи його виробництва описуються рівняннями:



Хлоропрен легко полімеризується, з нього виробляють цінні синтетичні каучуки з високими вогнестійкістю, газонепроникністю та стійкістю до стирання.

Унікальною хімічною та високою термічною стійкістю відзначається *політетрафлуоретилен*, який виробляють за схемою:



6.3. Гідроксипохідні вуглеводнів (спирти та феноли)

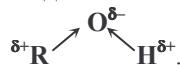
6.3.1. Загальна характеристика спиртів

Сpirтами називають гідроксипохідні аліфатичних або аліциклічних вуглеводнів.

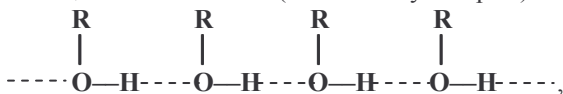
За числом ОН-груп в молекулі спирти можуть бути *одно-, дво-* або *багатоатомні*, за складом та будовою вуглеводневого залишку – ненасичені, насичені первинні, вторинні або третинні. Назви найважливіших спиртів наведені в табл. 6.2.

В лабораторії спирти можна одержати багатьма способами: *гідратацією алкенів* (див. розділ 5.2.2., с.33), *гідролізом галогенопхідних* (див. розділ 6.1., с.49-50), відновленням альдегідів та кетонів (див. розділ 7) тощо.

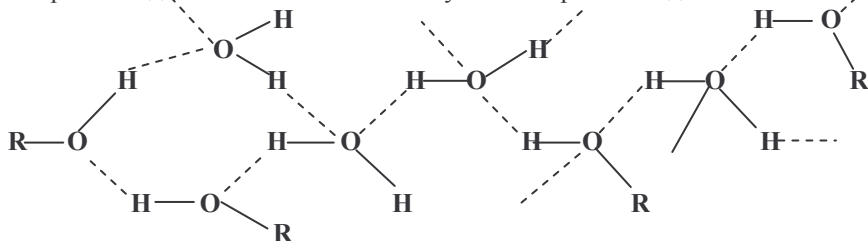
Високополярні гідрокси-групи —ОН, які входять до складу молекул спиртів R—OH, визначають їх хімічні та, значною мірою, фізичні властивості. Спирти можна вважати продуктами заміщення одного з атомів Гідрогену в молекулі води на вуглеводневий радикал:



Між позитивно поляризованими атомами Гідрогену одних гідроксильних груп та негативно поляризованими атомами Оксигену інших ОН-груп утворюються міцні *водневі зв'язки* (показані пунктиром)



що є причиною *завищених* температур кипіння та плавлення спиртів. Утворення водневих зв'язків між молекулами спиртів та води



є причиною необмеженої розчинності в воді *нижчих* (з числом С-атомів від 1 до 3) спиртів. З ростом розмірів *неполярної* частини молекули (числа атомів Карбону в радикалі R) розчинність *одноатомних* спиртів в воді різко знижується, і навпаки, при збільшенні числа ОН-груп в молекулі (*атомності спиртів*) їх температури кипіння та розчинність в воді різко зростають.

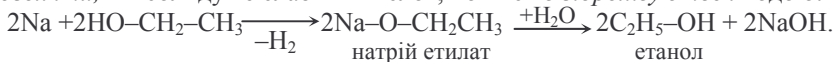
Таблиця 6.2.

Номенклатура спиртів

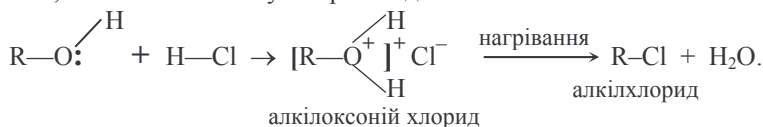
Формула	Назва за номенклатурою	
	IUPAC	раціональною та ін.
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	<i>метанол</i>	карбінол, метиловий (деревний) спирт
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>етанол</i>	мети́лкарбінол, етиловий (винний) спирт
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>1-пропанол</i>	ети́лкарбінол, пропіло-вий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	<i>2-пропанол</i>	дими́лкарбінол, ізопропіловий спирт
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>1-бутанол</i>	пропі́лкарбінол, перв.- бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	<i>2-бутанол</i>	мети́лети́лкарбінол, втор.- бутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>2-метил-1-пропанол</i>	ізопропі́лкарбінол, ізобутиловий спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>2-метил-2-пропанол</i>	трими́лети́лкарбінол, втор.- бутиловий спирт
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>пропенол</i>	віні́лкарбінол, аліловий спирт
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>пропінол</i>	етині́лкарбінол, пропаргіловий спирт
$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>етандіол</i>	ети́ленгліко́ль
$\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>1,3-пропандіол</i>	1,3-пропі́ленгліко́ль
$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>1,2-пропандіол</i>	1,2-пропі́ленгліко́ль
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	<i>1,2,3-пропантріол</i>	гліце́рин

Хімічні властивості спиртів в першу чергу обумовлені високою полярністю зв'язків $\text{O} \leftarrow \text{H}$ та $\text{C} \rightarrow \text{O}$ та наявністю неподілених електронних пар у атома Оксигену.

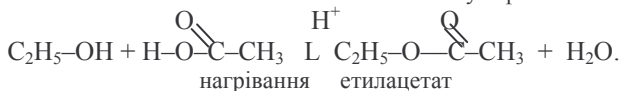
Спирти як і вода, – *амфотерні* сполуки, але константи їх дисоціації на два порядки менші, ніж води (див. табл. 5.7, с.36). Їх незначна *кислотність* проявляється в реакціях з активними металами. Утворені при цьому *алкоголяти*, як солі дуже слабких кислот, повністю *гідролізуються* водою:



Ще слабкіша *основність* спиртів, яка проявляється в їх здатності реагувати на холод з сильними кислотами з утворенням нестійких *солей алкілоксонію*, які за звичайних умов розкладаються:

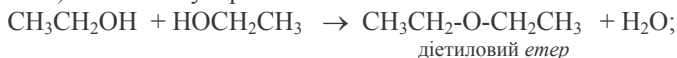


З неорганічними, а при нагріванні і з органічними кислотами спирти вступають в оборотну реакцію *естерифікації*:

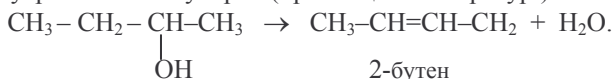


При нагріванні спиртів з речовинами, які відщеплюють від них воду (Al_2O_3 , концентрованими H_2SO_4 , H_3PO_4 тощо), відбувається їх *дегідратація* :

а) Міжмолекулярна:

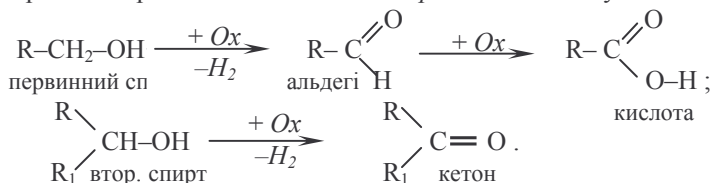


б) Внутрішньомолекулярна (при вищій температурі):



В таких реакціях *Гідроген відщеплюється від найменше гідрогенізованого С-атома (правило Зайцева)*.

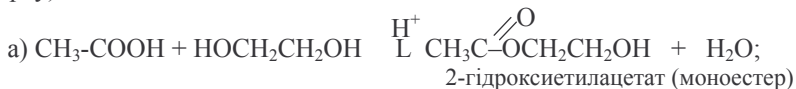
При слабкому нагріванні з кислими розчинами сильних окисників (*Ox*), напр., калій перманганату KMnO_4 , калій дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо, первинні та вторинні спирти *окиснюються до карбонільних* сполук:



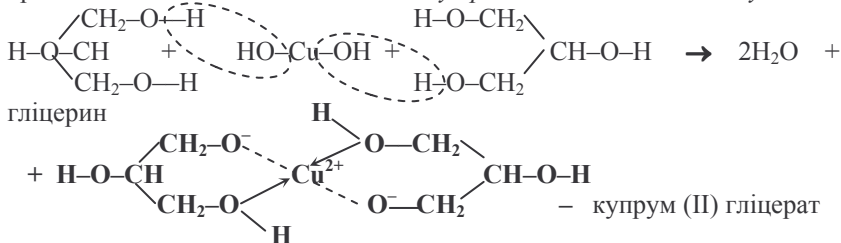
Утворені альдегіди в тих самих умовах окиснюються далі до кислот з тим же числом С-атомів в молекулі, тоді як подальше окиснення кетонів, так само

як і третинних спиртів, потребує жорсткіших умов, відбувається з розривом С-С-зв'язків і веде до утворення суміші кислот та кетонів.

Багатоатомні спирти реагують аналогічно, але з більшими кількостями реагентів (відповідно до числа ОН-груп в молекулі, тобто *атомності* спирту):



Завдяки кільком ОН-групам в одній молекулі, *багатоатомні* спирти розчиняють практично нерозчинні в воді гідроксиди важких металів з утворенням їх алкохолатів — стійких *внутрішньокомплексних сполук*:

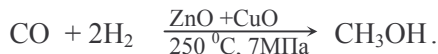


Пунктиром показані *іонні* зв'язки, а стрілками – *координаційні*, тобто зв'язки, утворені за донорно - акцепторним механізмом.

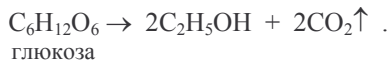
6.3.2. Промислове виробництво та застосування найважливіших спиртів

Найширше застосування знаходять *нижчі* (від 1 до 4 С-атомів в молекулі) одно- та двоатомні спирти. Для кожного з них існує по декілька спеціальних способів виробництва.

Один із найефективніших способів виробництва метанолу описується схемою:



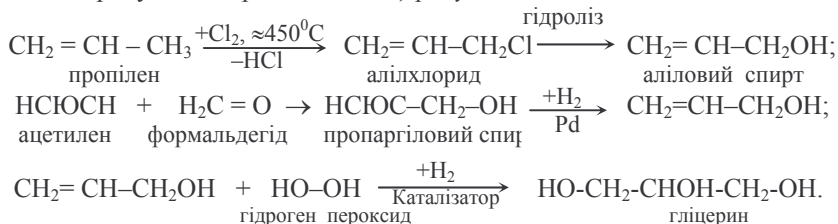
Найстаріший спосіб виробництва етанолу – бродіння продуктів, що містять вуглеводи (картоплі, зерна, фруктів, а також глюкози, яку одержують гідролізом целюлози, що міститься в відходах деревини) під дією біокатализаторів. Цей складний багатостадійний процес описується сумарним рівнянням:



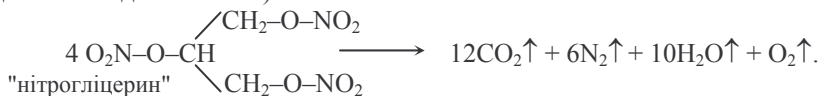
Сучасний спосіб виробництва етанолу – гідратація етилену (див. 5.2.2., с.32). Гідратацією алкенів одержують також пропілові та бутилові спирти.

Насичені одноатомні спирти C₁-C₄ та їх естери в великих кількостях застосовуються як розчинники. Метанол та етанол – сировина для виробництва багатьох інших органічних речовин.

Із ненасичених спиртів найважливіші аліловий CH₂=CH-CH₂OH та пропаргіловий HCЮС-CH₂-OH спирти, переважне їх застосування – проміжні продукти в виробництві гліцерину за схемами:



Із багатоатомних спиртів найважливіші – етиленгліколь HOCH₂CH₂OH та гліцерин HO-CH₂CH(OH)CH₂-OH – в'язкі, безбарвні, гігроскопічні, солодкі на смак рідини. Найголовніші напрями їх застосування – сировина для виробництва антифрізів, ліків, та полімерних матеріалів – поліестерів (поліетилентерефталату), поліуретанів та алкідних (гліфталевих) смол. Повні естери багатоатомних спиртів та нітратної кислоти – вибухові речовини, вибухова сила яких зростає з ростом числа залишків нітратної кислоти в молекулі. Так, гліцериннітрат (технічна назва нітрогліцерин), який застосовується для приготування динаміту, амонітів та інших вибухових композицій, вибухає від найменшого струшування або тертя. При цьому він розкладається з виділенням великої кількості газів та тепла (температура піднімається до ≈ 3000 °C):



6.3.3. Ароматичні гідроксипохідні (феноли)

Сполуки, в молекулах яких гідроксигрупи зв'язані безпосередньо з бензеновим кільцем, називаються фенолами

Феноли – кристалічні, малорозчинні в воді отруйні речовини. В молекулах фенолів внаслідок взаємного впливу як гідроксил, так і бензольне ядро мають підвищену реакційну здатність:



р,π-спряження неподіленої електронної пари О-атома з π-електронами ядра приводить до підвищення поляризації та послаблення О-Н-зв'язку, стабілізації фенолят-іонів, зміцнення зв'язку ОН-групи з ядром, а також зростання електронної густини в орто- і пара-(2-, 4-, 6) положеннях бензенового ядра.

В результаті кислотність фенолів значно вища, ніж спиртів (табл. 6.3):

Таблиця 6.3.

Константи дисоціації деяких речовин

Назва, формула	Спирти, C ₂ H ₅ OH	Вода, H ₂ O	HCN	Фенол, C ₆ H ₅ OH	"H ₂ CO ₃ " (K ₁)	CH ₃ COOH
К _д	≈ 10 ⁻¹⁸	1,8·10 ⁻¹⁶	7,2·10 ⁻¹⁰	1,3·10 ⁻¹⁰	4,9·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁻⁵

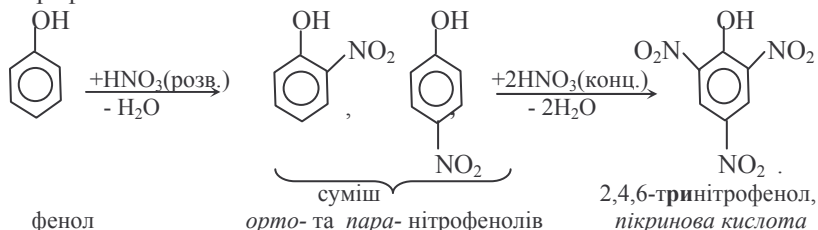
На відміну від спиртів, які утворюють алкоголяти тільки в реакціях з активними (лужними) металами *за відсутності води*, феноли реагують з *водними* розчинами лугів з утворенням *фенолятів*, які гідролізуються лише частково :



Як солі кислоти, *слабкішої* від карбонатної (див. табл. 6.3), феноляти повністю *розкладаються* вуглекислим газом – ангідридом карбонатної кислоти:

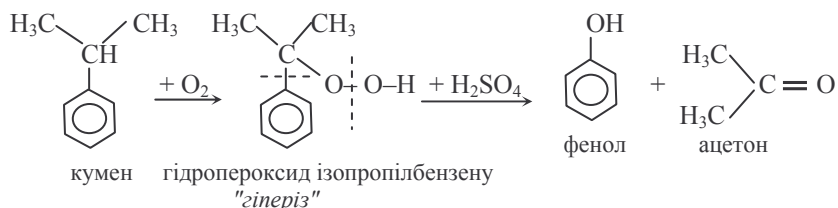


Підвищена електронна густина в *орто*- і *пара*-положеннях є причиною дуже високої реакційної здатності фенолів в реакціях *електрофільного заміщення* (галогенування, нітрування, сульфування, алкілування, див. розділ 5.5.2, с.42- 44). Напр., фенол легко нітрується *розведеною* нітратною кислотою вже при кімнатній температурі з утворенням *мононітрофенолів*, тоді як продуктом нітрування фенолу *концентрованою* HNO₃ є *тринітрофенол* :

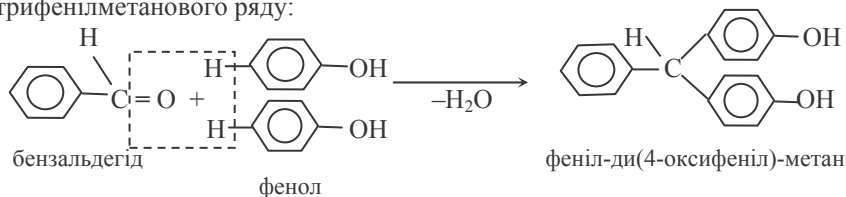


В результаті сильного електронвідтягуючого впливу трьох нітрогруп (–M-ефекту, див. розділ 5.5.2, с. 44-45) тринітрофенол за кислотністю наближається до сильних мінеральних кислот (K_д= 4,2·10⁻¹).

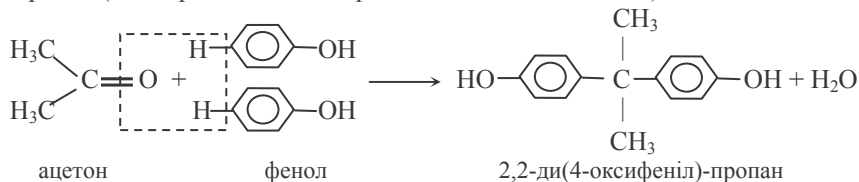
Найбільше значення має найпростіший з фенолів – *оксibenzen* C₆H₅–OH, або просто *фенол*. З другої половини XIXст. його добувають із кам'яновугільної смоли. З ростом потреб в фенолі було розроблено ряд способів його промислового виробництва із бензену, найефективнішим з яких є "кумольний процес". За цим способом алкілуванням бензену пропіленом (див. розділ 5.5.2., с.43-44) одержують ізопропілбензен (кумол), кумол окиснюють киснем повітря в гідропероксид, а останній під дією сульфатної кислоти розкладається на два цінних продукти – фенол та ацетон:



Велике практичне значення має здатність фенолів вступати в реакції *конденсації* та *поліконденсації* з карбонільними сполуками. Конденсація фенолів з ароматичними альдегідами лежить в основі виробництва барвників трифенілметанового ряду:



Конденсацією фенолу з ацетоном одержують 2,2-ди(4-оксифеніл)-пропан (*дифенілолпропан, діан*) – напівпродукт у виробництві цінних полімерних матеріалів (*полікарбонатів, поліарилатів, епоксидних смол*):

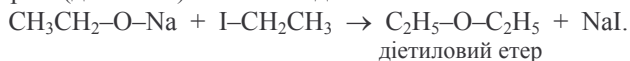


Поліконденсація фенолу з формальдегідом (див. 7.2, с.65) лежить в основі виробництва *фенол-формальдегідних смол (ФФС)* та полімерних матеріалів на їх основі (*фенопластів*).

6.4. Етери та епоксидні сполуки

Етери називають речовини загальної формули $\text{R}_1\text{--O--R}_2$, які можна вважати продуктами заміщення обох Н-атомів в молекулі води вуглеводневими радикалами.

Етери можна одержати в результаті *міжмолекулярної дегідратації* спиртів (див. с. 54) або взаємодії алкоголятів з галогеналканами:



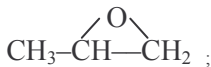
Етери, в молекулах яких є до трьох С-атомів – гази, всі інші – рідини.

Етери легші за воду, малорозчинні в воді, хімічно малоактивні речовини.

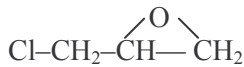
Діетиловий етер застосовується як розчинник, а також в медицині.

Велике практичне значення мають *циклічні етери* з тричленним циклом, які називають *епоксидними сполуками*.

Серед них найважливіші: $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ етиленоксид, епоксидетан;

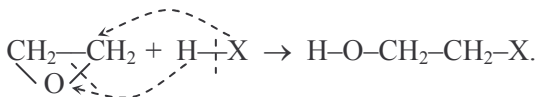


1,2-пропіленоксид (1,2-епоксипропан)

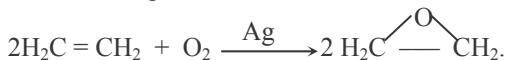


3-хлор-1,2-епоксипропан (епіхлоргідрин).

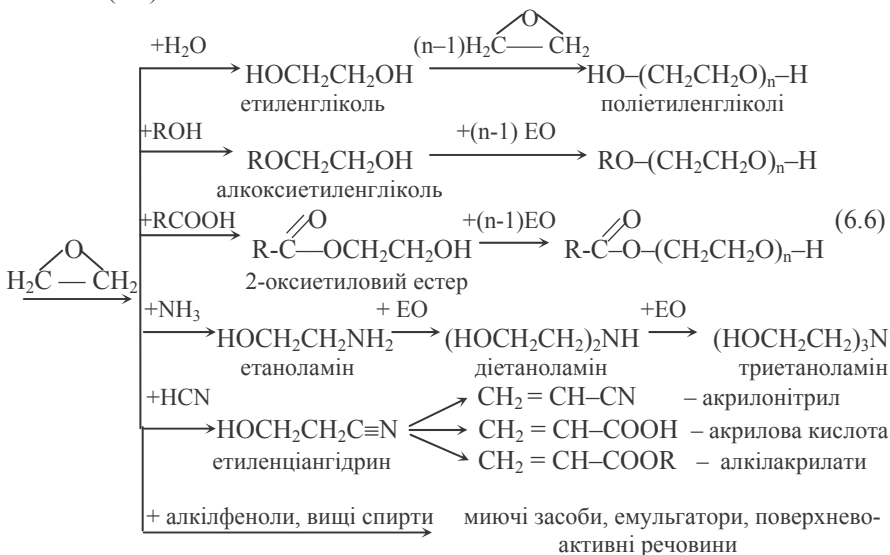
Внаслідок "внутрішнього напруження" в 3-членному циклі (див. 5.1.4, с.28) епокси-сполуки легко приєднують речовини з *активним* H-атомом (спирти, аміни, кислоти, феноли) з розривом циклу за схемою:



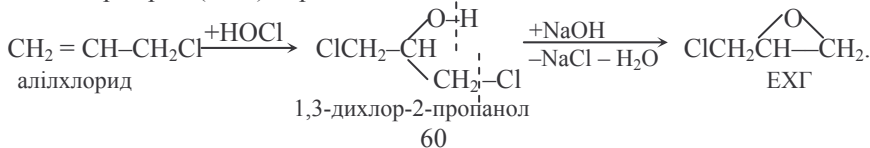
Одним з найважливіших способів промислового виробництва етиленоксиду є окиснення етилену киснем повітря в присутності металічного срібла як каталізатора:



Найважливіші реакції та напрями застосування етиленоксиду (ЕО) вказані на схемі (6.6):

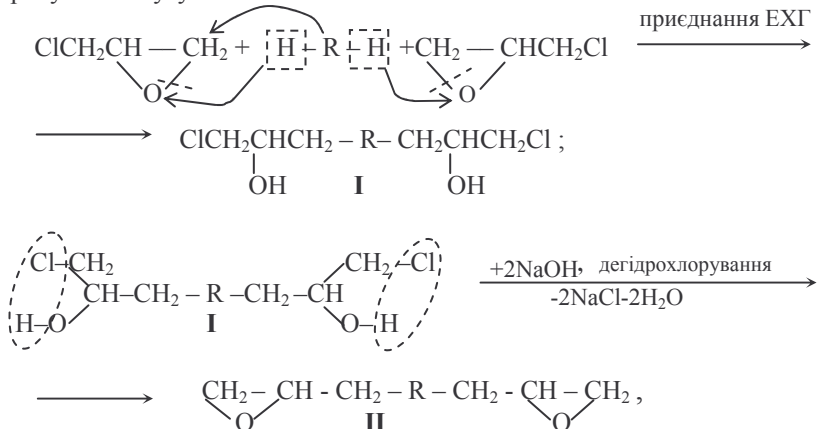


Епіхлоргідрин (ЕХГ) виробляють за схемою:



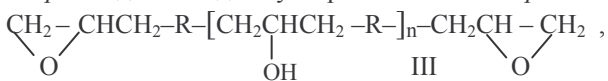
Головним напрямом застосування ЕХГ є виробництво *епоксидних смол* (ЕС) – речовин, в молекулах яких міститься не менше двох епоксигруп, здатних реагувати з речовинами-*отверджувачами*, в результаті чого *смоли* перетворюються в *неплавкі нерозчинні* полімери.

ЕС утворюються при нагріванні суміші *епіхлоргідрину* (ЕХГ) з речовинами, в молекулах яких є не менше двох *активних* атомів водню, в присутності лугу за схемою:



де **H-R-H** – двоатомні спирти або феноли, діаміни, фенолформальдегідні смоли тощо.

При зменшенні кількості ЕХГ та лугу відносно H-R-H замість *мономерного* діепоксида **II** утворюються *олігомерні* епоксидні смоли **III**



де **n** залежить від співвідношення реагентів.

7. КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ (АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ)

7.1. Загальна характеристика карбонільних сполук

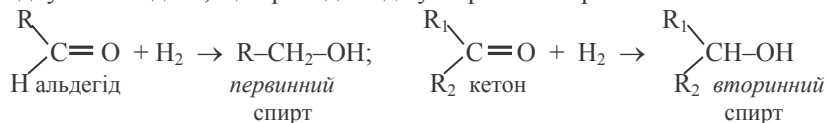
Карбонільними називають сполуки, в молекулах яких є *карбонільна група* (*карбоніл*) >C=O . Сполуки, в молекулах яких карбоніл зв'язаний хоча б з одним Н-атомом, називаються *альдегідами*, а ті, в молекулах яких карбоніл зв'язаний з двома вуглеводневими радикалами, називаються *кетонами*. Альдегіди та кетони з однаковим числом С-атомів в молекулі є ізомерами.

Номенклатура та ізомерія карбонільних сполук з числом С-атомів в молекулі від 1 до 5 показані в таблиці 7.1.

Фізичні та хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються в першу чергу *високими полярністю та поляризованістю ненасиченого C=O-зв'язку*.

Карбонільні сполуки, особливо низькомолекулярні, легко розчинні в воді, мають температури кипіння вищі, ніж у вуглеводнів, але нижчі, ніж у спиртів з таким же числом С-атомів.

В присутності каталізаторів гідрування (Ni, Co, Cu, Pt, Pd) до С=О-групи приєднується водень, що приводить до утворення спиртів:



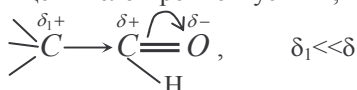
Таблиця 7.1

Номенклатура альдегідів та кетонів

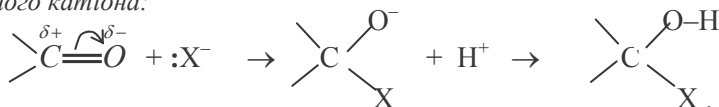
Альдегіди <i>Алканали</i> *			Кетони <i>Алканони</i> *
Формальдегід <i>Метаналь</i>		—	—
Оцтовий альдегід <i>Етаналь</i>		—	—
Пропіоновий <i>Пропаналь</i>			Ацетон <i>Пропанон</i>
Масляний <i>Бутаналь</i>			Метилетил-кетон <i>Бутанон</i>
Ізомасляний <i>2-Метил-пропаналь</i>			
Валеріановий <i>Пентаналь</i>			Метилпропілкетон <i>2-пентанон</i>
Ізовалеріановий <i>3-Метил-бутаналь</i>			Діетилкетон <i>3-пентанон</i>
Триметилоцтовий <i>2,2-Диметил-пропаналь</i>			<i>3-Метил-2-бутанон</i>

* Курсивом вказані назви за номенклатурою IUPAC.

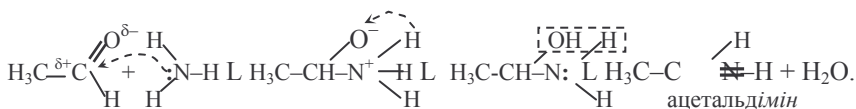
Внаслідок зміщення електронної густини, як показано на схемі,



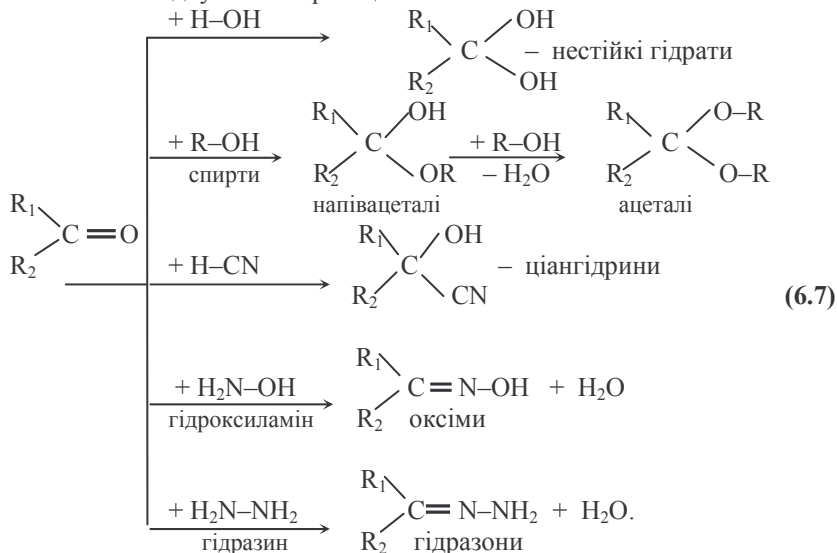
карбонільні сполуки легко вступають в реакції нуклеофільного приєднання. Такі реакції починаються з нуклеофільної атаки позитивно поляризованого С-атома карбонільної групи (притягання до нього неподіленої електронної пари нуклеофільного реагента), після чого утворений нестійкий аніон стабілізується приєднанням до негативно поляризованого О-атома протона або іншого катіона:



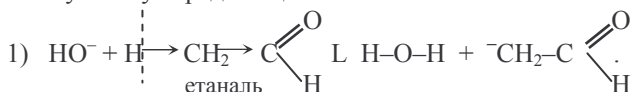
Продукти приєднання часто теж нестійкі і розкладаються. Напр., аміак та його похідні реагують за схемою:



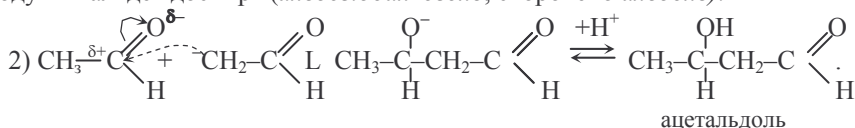
Аналогічно відбуваються реакції:



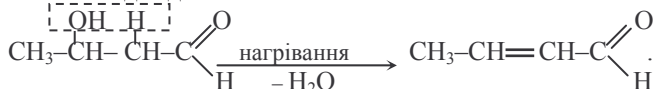
Атом Карбону, безпосередньо зв'язаний з карбонільною групою (α -карбоневий атом), теж має незначний позитивний заряд, внаслідок чого карбонільні сполуки вступають в реакції заміщення по α -карбоневому атому. Найважливіша з них – реакція альдольної конденсації, яка відбувається в слабко лужному середовищі за схемою:



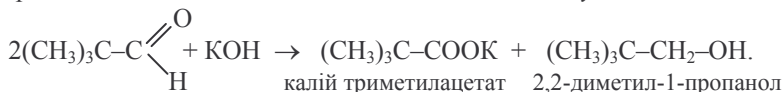
Утворений на 1-ій стадії аніон як *сильний нуклеофіл* приєднується до позитивно поляризованого С-атома другої молекули альдегіду, а нестійкий продукт приєднання, приєднуючи протон, перетворюється в кінцевий продукт – альдегідоспирт (*альдегідоалкоголь*, скорочено *альдоль*):



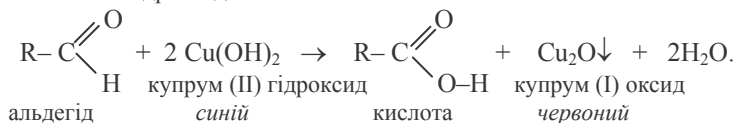
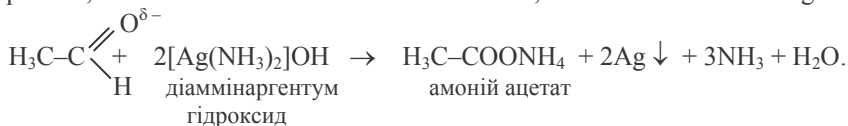
При нагріванні ацетальдоль втрачає воду і перетворюється в ненасичений *кротоновий альдегід*:



Такий перехід від насичених альдегідів до ненасичених називається *кротоною конденсацією*. При нагріванні альдегідів з *сильними* лугами в результаті альдольної *поліконденсації* та полімеризації утворених в результаті подальшої кротонової конденсації ненасичених альдегідів утворюються високомолекулярні смоли. З альдегідами, в молекулах яких при α -С-атомі немає атомів Гідрогену, в таких умовах відбувається реакція Канніццаро – *самоокиснення-самовідновлення альдегіду* до кислоти та спирту:



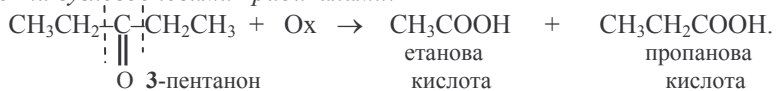
Реакційна здатність кетонів значно нижча, ніж альдегідів внаслідок того, що *другий* вуглеводневий радикал (якого нема в молекулах альдегідів) знижує ефективний позитивний заряд на С-атомі карбонільної групи кетонів та утруднює доступ до неї реагентів. Особливо це проявляється в *реакціях окиснення*. Альдегіди дуже легко окиснюються киснем повітря вже при зберіганні, а також такими слабкими окисниками, як катіони Cu^{2+} та Ag^+ :



Металічне срібло, яке виділяється в першій реакції, на чистій скляній поверхні утворює *дзеркальну плівку*, в другій змінюється колір реакційної суміші, тому обидві реакції є *якісними реакціями* на альдегіди.

На відміну від альдегідів, окиснення кетонів потребує жорстких умов – нагрівання з *концентрованими* розчинами сильних окисників (KMnO_4 ,

K₂Cr₂O₇ тощо). При цьому *розриваються С-С-зв'язки між карбонільною групою та вуглеводневими радикалами:*



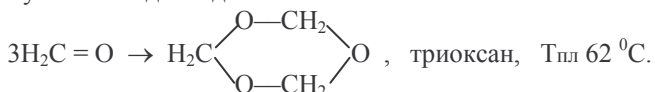
При окисненні ж ізомерного кетона – 2-пентанону CH₃–CO–CH₂CH₂CH₃ утворюється суміш чотирьох кислот: HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH та CH₃(CH₂)₂COOH. Таким чином, за складом суміші кислот, що утворюються при окисненні кетона, можна встановити місце С=О-групи в його молекулі.

7.2. Найважливіші альдегіди та кетони, їх промислове виробництво та застосування

Із альдегідів найбільше практичне значення має *формальдегід* – безбарвний, отруйний, легко розчинний в воді газ (Т_{кип} –21 °С) з різким запахом. Основний спосіб його виробництва – окиснення метанолу киснем повітря в присутності Ag або Cu, Fe, Mo:



При зберіганні формальдегід самовільно полімеризується, особливо в присутності слідів води та кислот



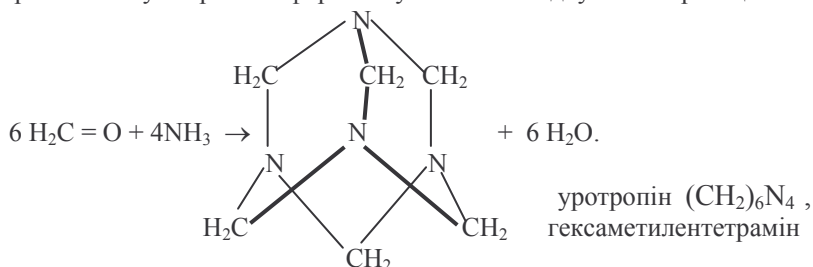
тому переважно застосовується у вигляді ≈37-40-ного водного розчину, який називають *формаліном*, де він перебуває у вигляді рівноважної суміші



При зберіганні формаліну при $t < 10 \text{ } ^\circ\text{C}$ з нього випадає білий осад – *параформ*, склад якого відповідає формулі HO–(CH₂–O–CH₂)_n–H, де 8 ≤ n ≤ 100.

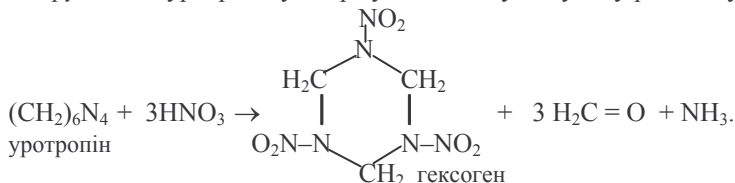
В присутності розведеної H₂SO₄ при нагріванні триоксан і параформ повністю *деполімеризуються*, тому ці речовини є зручною формою зберігання та транспортування формальдегіду.

При слабкому нагріванні формаліну з аміаком відбувається реакція:



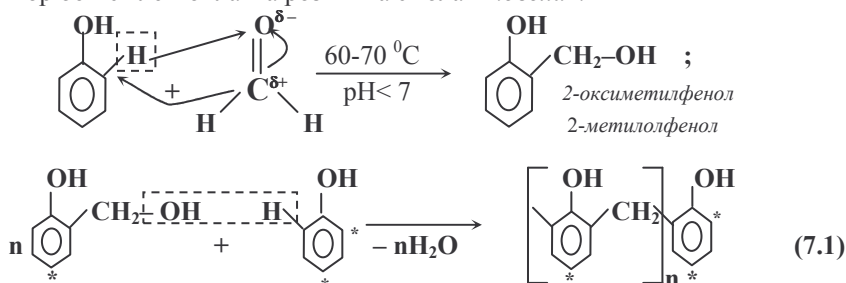
Уротропін в великих кількостях застосовується у виробництві фенолформальдегідних смол, а також в медицині.

Нітруванням уротропіну одержують сильну вибухову речовину *гексоген*:



Формалін застосовується як консервант, як дубильна речовина при обробці шкір, для протруювання насіння та як дезинфікуючий засіб.

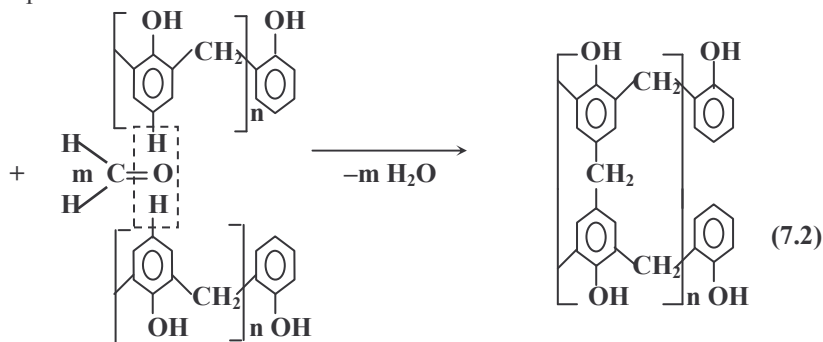
Формальдегід дуже легко вступає в реакції *конденсації* та *поліконденсації* з речовинами, в молекулах яких є *активні* атоми водню. Вже при слабкому нагріванні формаліну з фенолом в *слабкокислому* середовищі за схемою (7.1) утворюється легкоплавка розчинна смола – *новолак*.



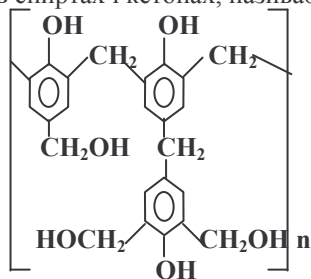
Зірочками * позначені ‘активні центри’

новолак, $3 \leq n \leq 7$

При нагріванні новолаку з добавкою параформу або уротропіну, формальдегід, який утворюється при термічному розпаді останніх, ‘зшиває’ лінійні олігомери за схемою (7.2) в неплавкий нерозчинний просторовий полімер:



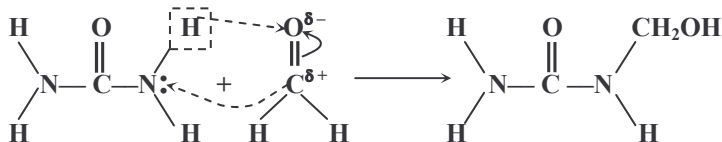
При нагріванні фенолу з формаліном в лужному середовищі утворюється суміш олігомерів, в молекулах яких міститься від 4 до 10 фенольних і від 2 до 5 оксиметильних (метилольних) груп. Ця склоподібна плавка смола, розчинна в спиртах і кетонах, називається **резолом**. При нагріванні до 150 °С внаслідок



резол

подальшої поліконденсації резол перетворюється в неплавкий і нерозчинний **резит**. Новолаци і резולי під назвою фенол-формальдегідні смоли (ФФС) в сполученні з різними наповнювачами (дерев'яна мука та стружка, мінеральні порошки, скляне та азбестове волокно, склотканини) широко застосовують для виготовлення деталей машин, лаків, клеїв, будівельних виробів і конструкцій тощо.

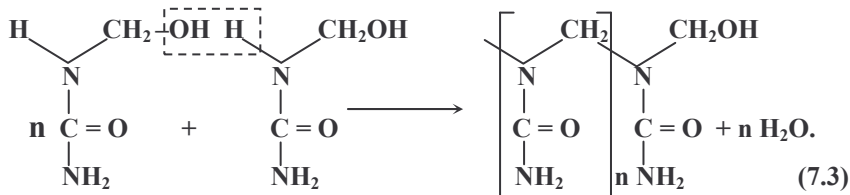
При нагріванні формаліну з карбамідом (сечовиною) $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ в присутності *аміачної води* відбувається реакція за схемою:



карбамід

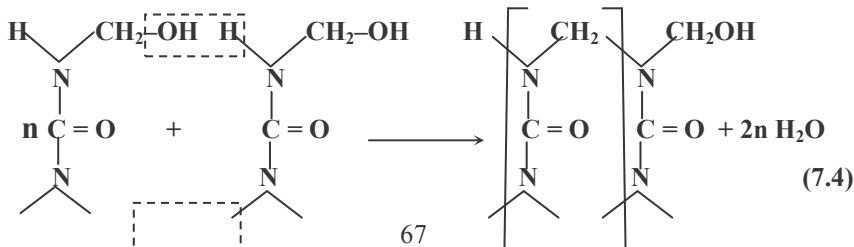
N-оксиметилкарбамід, метилкарбамід

В результаті поліконденсації утвореного *N*-оксиметилкарбаміду за схемою (7.3) утворюються *лінійні розчинні олігомери*:



лінійний олігомер

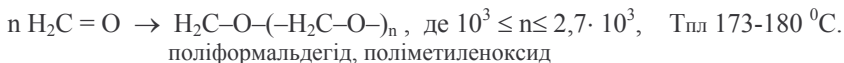
За подвійного надлишку формаліну спочатку утворюється *N,N*-ди-(оксиметил)-карбамід $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, в результаті поліконденсації якого за схемою (7.4) утворюються *циклолінійні олігомери*:





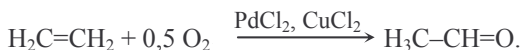
Одержані за схемами (7.3) і (7.4) *карбамід-формальдегідні смоли (КФС)* – легкоплавкі водорозчинні реактопласти, які при нагріванні до 100 - 110 °С в присутності каталізаторів (HCl, H₃PO₄, NH₄Cl, оксалатної кислоти H₂C₂O₄) перетворюються в тверді, прозорі, неплавкі, нерозчинні полімери. При спільних напрямках застосування КФС мають ряд переваг над ФФС.

Абсолютно сухий формальдегід в присутності спеціальних каталізаторів утворює лінійний високомолекулярний полімер за схемою:

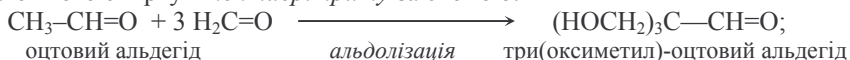


За звичайних умов цей полімер не розчиняється в жодному розчиннику, і завдяки високій міцності застосовується для заміни кольорових металів та сплавів в машинобудуванні, а також для виготовлення волокон, труб, контейнерів тощо.

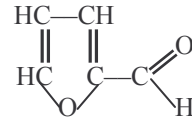
Оцтовий альдегід, ацетальдегід CH₃-CH=O (T_{кип} +21 °С) в значних масштабах застосовується як напівпродукт у виробництві багатьох органічних речовин. Його можна виробляти гідратацією ацетилену (реакція Кучерова, див. 5.3.2., с. 37), окисненням етанолу, але найсучасніший спосіб виробництва – окиснення етилену киснем повітря в присутності солей Купруму і Паладію:



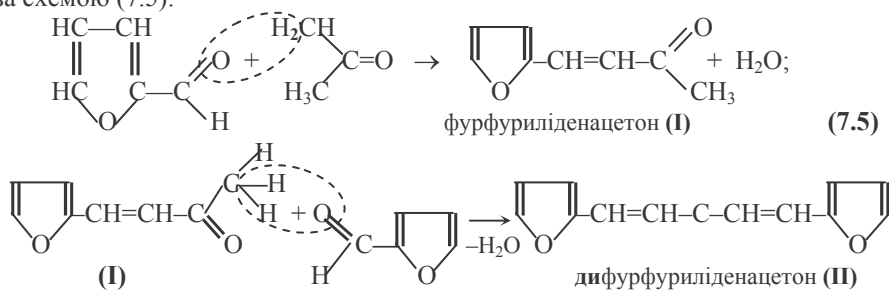
Спільне застосування *формальдегіду* та *оцтового альдегіду* – виробництво 4-атомного спирту – *пентаерітриту* за схемою:



Пентаерітрит застосовується для виробництва *пентафталевих алкідних смол* – основи високоякісних атмосферостійких лакофарбових матеріалів. Повний естер нітратної кислоти та пентаерітриту C(CH₂ONO₂)₄ – сильна вибухова речовина "ТЕН".

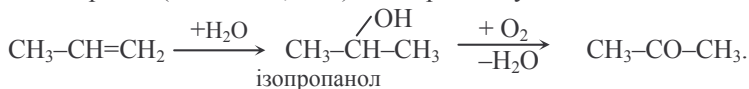
Фурфурол  – мало розчинна в воді рідина з запахом печеного хліба, T_{кип} 162 °С. Виробляється із рослинних відходів (деревини, соломи, кукурудзяних качанів, соняшникового лущиння тощо) і служить сировиною для виробництва

самого фурану та його похідних. Фурфурол легко конденсується з ацетоном за схемою (7.5):



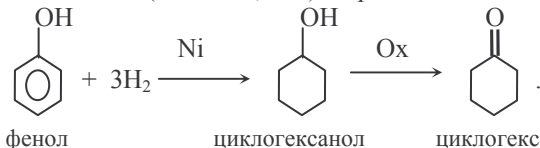
Суміш продуктів I і II полімеризується при кімнатній та підвищених температурах і, під назвою "фуранові смоли" в комбінації з наповнювачами, застосовується для виготовлення *преспорошків*. Найважливіші матеріали на основі фуранових смол – *полімербетони та полімерні замазки* з підвищеними міцністю та хімічною стійкістю, які застосовуються для виготовлення та захисту бетонних конструкцій в хімічних цехах.

Найважливіший із кетонів *ацетон* $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, $T_{\text{кип}} 56^\circ\text{C}$, змішується з водою, розчиняє органічні речовини. Основні способи виробництва – кумольний процес (див. 6.3.3., с.56) та із пропілену за схемою:

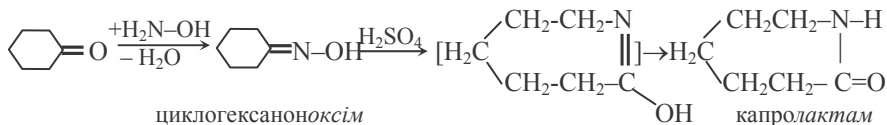


В дуже великих кількостях ацетон застосовується як розчинник у виробництвах лакофарбових матеріалів, ацетатного шовку, кіноплівки, для розчинення ацетилену, а також як проміжний продукт у виробництві багатьох органічних речовин.

Циклогексанон ($T_{\text{кип}} 156,5^\circ\text{C}$) виробляють за схемою:



Основний напрям застосування циклогексанону – виробництво *капролактаму* за схемою:



Перетворення циклогексаноноксіма в капролактама під дією кислот називається *перегрупуванням Бекмана*. Перегрупуваннями називають реакції, в ході яких змінюється будова, але не змінюється склад органічних сполук.

Полімеризацією капролактама виробляють цінний полімер *капрон*.

8. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ

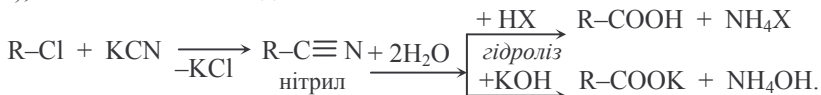
8.1. Загальна характеристика карбонових кислот

Карбовими кислотами називають органічні сполуки, в молекулах яких є карбоксильні групи —COOH.

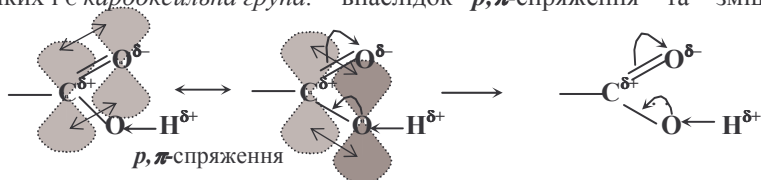
В залежності від числа *карбоксилів* в одній молекулі, а також від складу та будови вуглеводневих радикалів карбонові кислоти відносяться до різних *гомологічних рядів* (Табл. 8.1).

Аніони R-COO^- , що утворюються в результаті електролітичної дисоціації карбонових кислот, називають, додаючи до кореня назви кислоти суфікс *-ат*. Залишки R-CO- , що утворюються в результаті відриву від молекул кислот **ОН-груп**, називають *ацилами*. Назви конкретних ацилів утворюють додаванням до кореня назви кислоти суфікса *-ил (іл)* (Табл.8.2).

Карбові кислоти – продукти передостанньої стадії окиснення органічних речовин (на останній стадії утворюються CO_2 та вода), в лабораторії їх легко одержати окисненням первинних спиртів (див. 6.1, с. 53), альдегідів (див. 7.1, с.62), або із галогенопохідних за схемою:

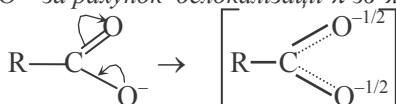


Фізичні та хімічні властивості карбонових кислот визначаються в першу чергу взаємним впливом *карбонілу* >C=O та *гідроксилу* -OH , комбінацією яких і є *карбоксильна група*: внаслідок *p,π-спряження* та зміщення



електронної густини до високоелектронегативного карбонільного O-атома полярність O-H -зв'язку в карбоксилі і кислотність -COOH , значно вищі, ніж спиртів або фенолів (див. табл. 6.3).

Важливою причиною підвищеної кислотності карбонових кислот порівняно з спиртами є *підвищена стабільність* карбоксилат-аніонів RCOO^- за рахунок *делокалізації π-зв'язку*:

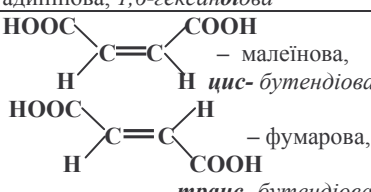
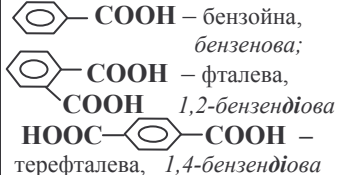


– пунктиром показано
делокалізований π -зв'язок

Монокарбонові кислоти C₁-C₃ (з числом С-атомів в молекулі від 1 до 3) – рухливі *рідини* з різким запахом, необмежено змішуються з водою; кислоти C₄-C₉– *оліїсті* рідини, розчинність яких в воді падає з ростом числа С-атомів

Таблиця 8.1

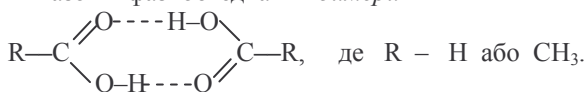
Найважливіші карбонові кислоти та їх номенклатура

Загальна формула	Назва гомологічного ряду	Приклади
$C_nH_{2n+1}COOH$	Аліфатичні (жирні) <i>насичені</i> одно-основні (монокарбонові), <i>алканові*</i> кислоти	H-COOH – мурашина, форміатна, <i>метанова*</i> ; CH₃-COOH – оцтова, ацетатна, <i>етанова</i> ; CH₃-(CH₂)₁₆-COOH – стеаринова, <i>октадеканова</i>
$C_nH_{2n-1}COOH$	Аліфатичні (жирні) <i>ненасичені</i> одно-основні (монокарбонові), <i>алкенові</i> кислоти	CH₂ = CH-COOH – акрилова, <i>пропенова</i> ; CH₂=C(CH₃)-COOH – метакрилова, <i>2-метил- пропенова</i> ; CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH – олеїнова, <i>9-октадеценова</i>
$C_nH_{2n}(COOH)_2$	Аліфатичні (жирні) <i>насичені</i> дво-основні (дикарбонові), <i>алкандіові</i> кислоти	HOOC- COOH – щавлева, оксалатна, <i>етандіова</i> ; HOOC- (CH₂)₂- COOH – бурштинова, <i>1,4-бутандіова</i> ; HOOC- (CH₂)₄- COOH – адипінова, <i>1,6-гександіова</i>
$C_nH_{2n-4}(COOH)_2$	Аліфатичні (жирні) <i>ненасичені</i> дво-основні (дикарбонові), <i>алкєндіові</i> кислоти	 HOOC-CH=CH-COOH – малєїнова, <i>цис- бутєндіова</i> HOOC-CH=CH-COOH – фумарова, <i>транс- бутєндіова</i>
Ar(COOH)_n (Ar – <i>арил</i> , залишок арена)	Ароматичні моно- та полі-карбонові кислоти	 Ar-COOH – бензойна, <i>бензєнова</i> ; Ar-COOH – фталєва, <i>1,2-бензєндіова</i> HOOC-Ar-COOH – терєфталєва, <i>1,4-бензєндіова</i>

* *Курсивом надруковані назви за номенклатурою ІЮПАК.*




в молекулі; *вищі* (від C₁₀ і більше) *жирні кислоти* – *тверді*, практично нерозчинні в воді. Температури кипіння кислот *вищі*, ніж у спиртів з таким же числом С-атомів, що свідчить про вищу енергію міжмолекулярних

водневих зв'язків. За рахунок водневих зв'язків молекули мурашиної та оцтової кислот навіть в газовій фазі об'єднані в *димери*



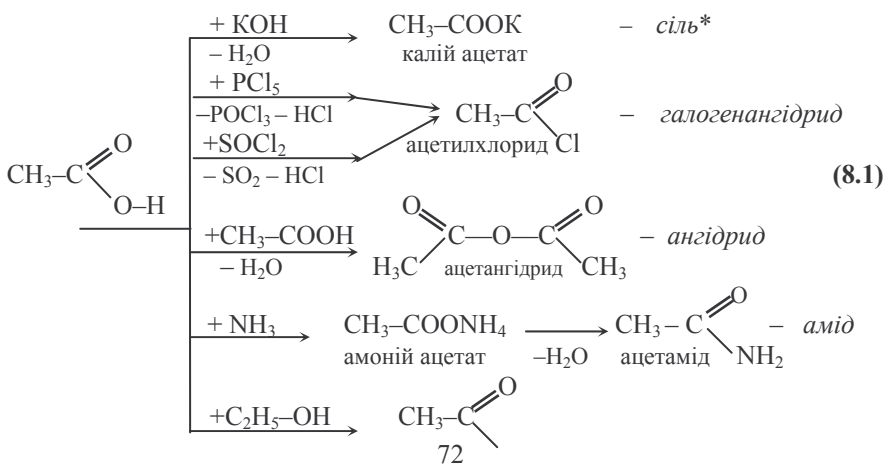
Таблиця 8.2.

Назви деяких аніонів карбонових кислот та їх ацилів

Кислота	Аніон		Ацил	
	Формула	Назва	Формула	Назва
R-COOH	R-COO ⁻		R-C(=O)	ацил
C _n H _{2n+1} COOH	C _n H _{2n+1} COO ⁻	<i>алканоат</i>	C _n H _{2n+1} C(=O)	<i>алканоїл</i>
C _n H _{2n-1} COOH	C _n H _{2n-1} COO ⁻	<i>алкеноат</i>	C _n H _{2n-1} C(=O)	<i>алкеноїл</i>
HCOOH	H-COO ⁻	форміат <i>метаноат</i>	H-C(=O)	форміл <i>метаноїл</i>
CH ₃ -COOH	CH ₃ -COO ⁻	ацетат <i>етаноат</i>	CH ₃ -C(=O)	ацетил <i>етаноїл</i>
CH ₂ =CH-COOH	CH ₂ =CH-COO ⁻	акрилат <i>пропеноат</i>	CH ₂ =CH-C(=O)	акрилоїл <i>пропеноїл</i>
 -COOH	 -COO ⁻	бензоат <i>бензоат</i>	 -C(=O)	бензоїл <i>бензеноїл</i>

* Курсивом надруковані назви за номенклатурою IUPAC.

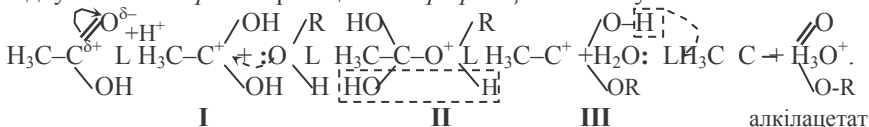
Найважливіші реакції кислот та утворення їх *функціональних похідних* наведені в схемі (8.1) на прикладі ацетатної кислоти:



етилацетат $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – естер

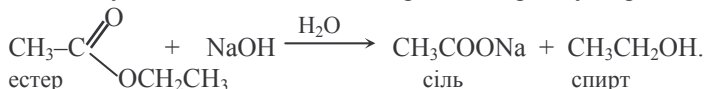
* Курсивом надруковані загальні назви видів функціональних похідних кислот.

При нагріванні кислот із спиртами в присутності сильних кислот відбувається *оборотна* реакція *естерифікації* за наступним механізмом:

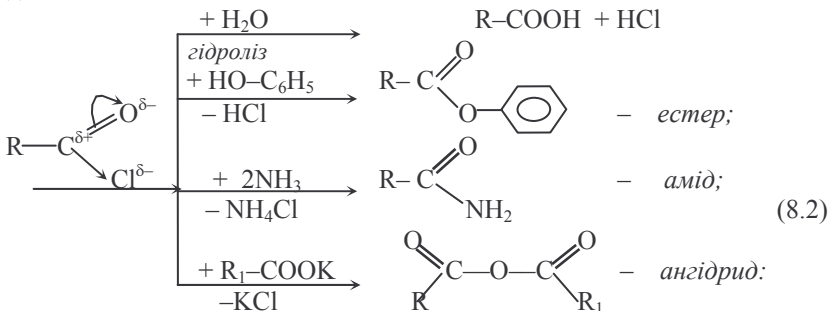


Реакція починається з приєднання *каталізатора* – іона H^+ (*протона*) до карбонільного O-атома кислоти. Утворений при цьому карбокатион **I**, приєднавши молекулу спирту за рахунок неподіленої електронної пари атома Оксигену, перетворюється в комплекс **II**, який, втрачаючи молекулу води, перетворюється в карбокатион **III**. В результаті розпаду останнього утворюється естер і виділяється *каталізатор* – *протон* H^+ . Всі названі елементарні акти реакції, а, отже, і реакція в цілому, *оборотні*. При взаємодії *еквімолярних* кількостей кислоти та спирту рівновага настає: у випадку *первинного* спирту – після утворення $\approx 70\%$ естеру; у випадку *вторинного* спирту – 20% , і у випадку *третинного* – після утворення $\approx 3\%$ естеру.

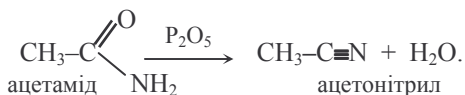
При нагріванні естерів з водою в присутності кислот відбувається їх *кислотний* гідроліз, тобто реакція, повністю зворотна естерифікації. В лужному середовищі відбувається *необоротний* гідроліз естерів з утворенням спирту та солі:



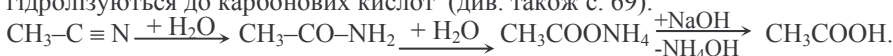
Естерифікацію можна розглядати як *ацилювання* спиртів, тобто заміщення H-атома на *ацил*. Значно сильнішими *ацилюючими засобами*, ніж карбонові кислоти, є їх ангідриди, а найсильнішими – галогенангідриди. Внаслідок ряду причин (високий $-I$ -ефект атомів Галогенів, більше значення *довжини, полярності та поляризованості зв'язків C--Hal порівняно із зв'язками C–O*) реакційна здатність галогенангідридів в реакціях *ацилювання* набагато вища. Наведені нижче *екзотермічні* реакції відбуваються дуже швидко навіть на холоді:



При нагріванні в присутності *дегідратуючих* реагентів (P_2O_5 , Al_2O_3) амід перетворюються в *нітрили*:

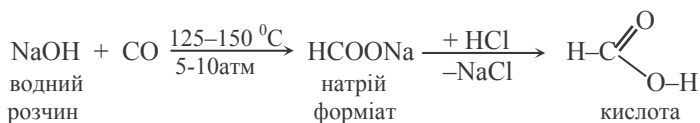


Нітрили, які можна одержати і з галогеноалканів (див. схему 6.1, с. 48), при нагріванні з водними розчинами лугів або неорганічних кислот гідролізуються до карбонових кислот (див. також с. 69):



8.3. Найважливіші карбонові кислоти та їх похідні, їх промислове виробництво та застосування

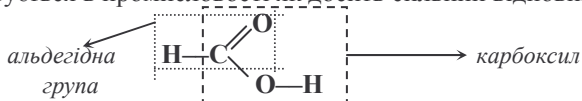
Мурашина (форміатна) кислота HCOOH – виробляється за схемою:



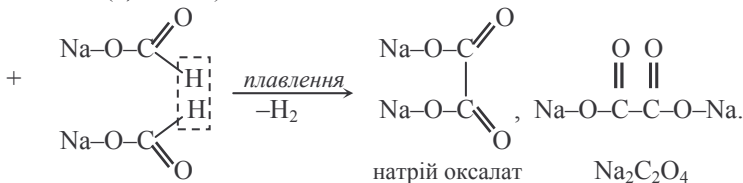
Мурашина – *єдина* із карбонових кислот, в молекулах якої *карбоксил зв'язаний* не з вуглеводневим радикалом, а з *H-атомом*. Цим пояснюються її *особливі* властивості.

1. Константа дисоціації мурашиної кислоти \approx в 10 разів більша, ніж інших алканових кислот.

2. Молекулу HCOOH можна розглядати як метаналь, в молекулі якого один з H-атомів заміщений на OH-групу (тобто як *оксигальдегід*), тому ця кислота, подібно альдегідам, дає реакцію "срібного дзеркала", і використовується в промисловості як досить сильний відновник:



3. Форміати лужних металів при плавленні розпадаються на солі *оксалатної (щавлевої) кислоти*:

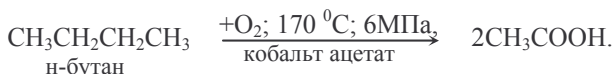


Мурашина кислота застосовується для обробки шкір, при фарбуванні тканин, як відновник тощо. Велике значення має диметиламід цієї кислоти



високополярний *апротонний* розчинник, $T_{\text{кип}} 153 \text{ } ^\circ\text{C}$. Широко застосовується як розчинник в різних технологічних процесах, зокрема в виробництві синтетичного волокна *нітрон*.

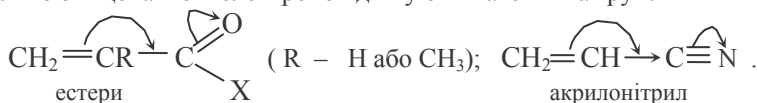
Оцтова (ацетатна) кислота CH_3COOH , $T_{\text{пл}} +16,6 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} 118,5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Утворюється при бродінні вуглеводів на повітрі, в чистому вигляді виділена в 1700р. Водні розчини (3-6%-ний під назвою "оцет" та 70-80%-ний під назвою "оцтова есенція") застосовуються при приготуванні їжі. В промисловості оцтову кислоту виробляють каталітичним окисненням киснем повітря альдегіду, одержаного із ацетилену (див. 5.3.2., с.37), та окисненням етанолу (див.6.3.1., с.53). Новий ефективний спосіб виробництва оцтової кислоти – каталітичне окиснення н-бутану за схемою:



Із 100кг н-бутану $\geq 99,9\%$ -ної чистоти одержують 80-100кг оцтової кислоти та до 60кг інших цінних продуктів окиснення.

Ацетати Al, Cr, Fe застосовуються для протравлювання тканин при їх фарбуванні, суміш *купрум (II) ацетату* з *купрум (II) арсенітом* – засіб для захисту рослин, оцтова кислота та її естери – розчинники. Ангідрид та хлорангідрид оцтової кислоти в великих кількостях застосовуються як *ацетилюючі реагенти*, зокрема для ацетилювання целюлози в виробництві ацетатного волокна та негорючої кіноплівки.

Акрилова $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ (АК) та *метакрилова* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ (МАК) *кислоти* та їх функціональні похідні (*естери, амідн, солі, акрилонітрил*) – мономери для виробництва цінних полімерів та кополімерів. Розгляд численних методів їх виробництва та застосування виходить за межі даного посібника. Всі наведені сполуки дуже легко полімеризуються вже при зберіганні за звичайних умов. В їх молекулах електронна густина спряжених систем сильно зміщена в бік електроновідтягуючих атомів та груп:

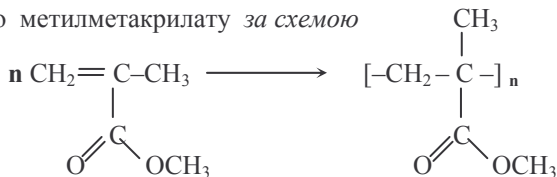


де R – H, CH_3 , а X – $-\text{OH}$, $-\text{OAlk}$, $-\text{NH}_2$.

В результаті різко зростає реакційна здатність таких речовин в реакціях *присєднання*, в тому числі і *полімеризації*.

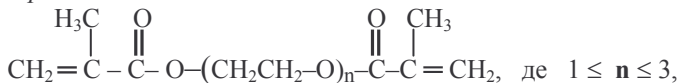
Із естерів акрилової та метакрилової кислот найважливіші *метилметакрилат ММА* та *метакрилові естери багатоатомних спиртів*.

Полімеризацією метилметакрилату за схемою



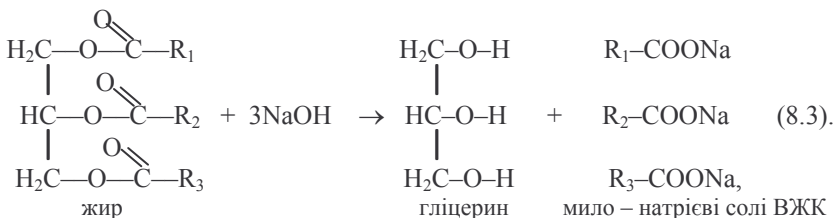
одержують поліметилметакрилат – *твердий, безбарвний, прозорий для видимих та ультрафіолетових променів полімер з високою ударною в'язкістю, широко застосовується під назвою "органічне скло"*.

Добавки повних метакрилових естерів багатоатомних спиртів, напр., диметакрилатів етиленгліколів

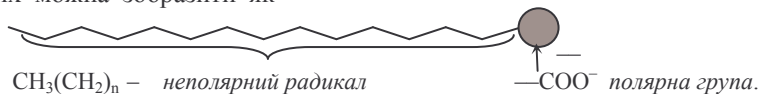


до мономерів, в молекулі яких є лише один здатний до полімеризації подвійний зв'язок, застосовуються як 'зшивачі агенти' для одержання просторових кополімерів.

Пальмітинова $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, олеїнова $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ та інші вищі жирні кислоти (ВЖК) утворюються в результаті гідролізу природних жирів, які є повними естерами цих кислот та гліцерину (тригліцеридами ВЖК). Лужний гідроліз жирів за схемою (8.3), називають омиленням, а солі ВЖК, які при цьому утворюються, – милами.



В воді мила' дисоціюють за схемою $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COONa} \rightleftharpoons \text{L} + \text{Na}^+ + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, де $10 \leq n \leq 18$, з утворенням дифільних аніонів, будову яких можна зобразити як



На поверхні розділу полярної та неполярної фаз, наприклад, в системах жир/вода або вода/повітря, неполярна частина такого аніона прагне до неполярного (жиру, повітря), а заряджена група COO^- – до полярного середовища, тобто до води (рис.8.1).

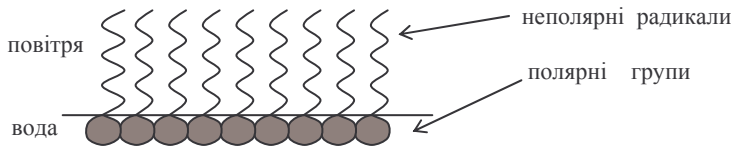
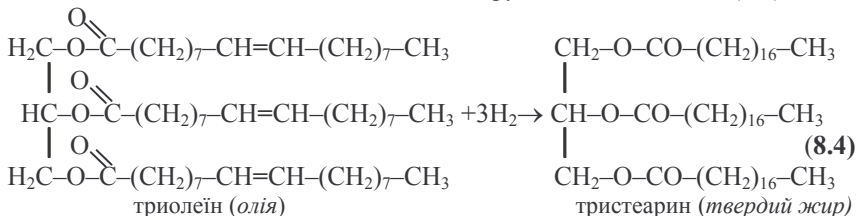


Рис.8.1. Мономолекулярний шар аніонів ВЖК на поверхні розділу вода/повітря.

Утворений на поверхні розділу фаз *мономолекулярний шар* таких аніонів знижує поверхневий натяг, сприяє взаємному розчиненню жиру і води (підвищує *миючий ефект*), стабілізує піни та емульсії.

За звичайних умов тваринні жири, які є гліцеридами *насичених* ВЖК, тверді, тоді як рослинні жири (*олії*) – *рідкі*, до їх складу входять переважно *ацили ненасичених* кислот. Каталітичним *гідруванням* за схемою (8.4)



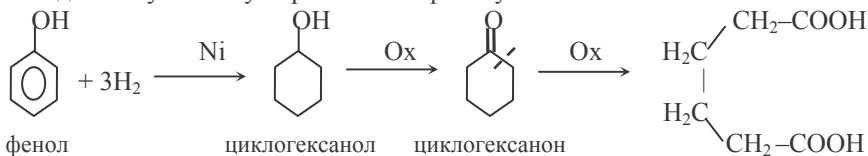
олії перетворюють в *тверді жири*, які застосовують для виробництва мила та *маргаринів*.

Гліцериди *ди-* та *полі-*ненасичених ВЖК (напр., *лінолевої* $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ або *лінолевої* $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) називають *висихаючими оліями*. Тонкі шари таких олій в результаті реакції з атмосферним киснем "*висихають*", тобто поступово перетворюються в тверді прозорі плівки. З добавками каталізаторів висихання (оксидів та солей Pb та Mn) висихаючі олії служать основою лакофарбових матеріалів.

Поліненасичені кислоти синтезуються тільки рослинами, тому рослинні олії є *незамінними* компонентами їжі. Їх недостача в харчуванні сповільнює ріст і спричиняє цілий ряд порушень розвитку людського організму.

Серед аліфатичних дикарбонових кислот найбільше значення мають *адипінова* $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ та *малеїнова* $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (*цис-бутендіова*) кислоти.

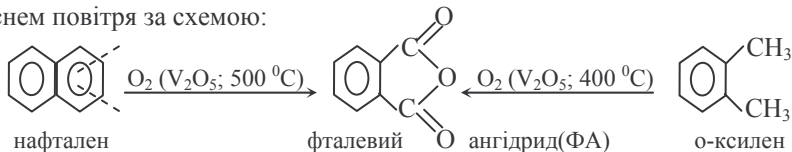
Адипінову кислоту виробляють з фенолу за схемою:



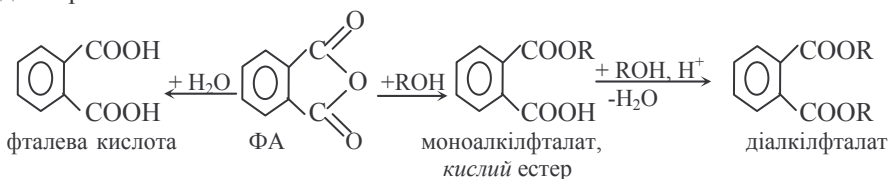
Основний напрям застосування адипінової кислоти – виробництво *поліестерів та поліамідів* за схемами (8.5) та (8.6):

Бензойна кислота застосовується як консервант харчових продуктів, антисептик, а також у виробництві бензоїлхлориду тощо. Натрій та амоній бензоати - консерванти харчових продуктів, стабілізатори полімерів, інгібітори корозії.

Фталева (1,2-бензендіова) кислота виробляється (у вигляді її ангідриду) каталітичним окисненням нафталену або о-ксилену (1,2-диметилбензену) киснем повітря за схемою:



ФА легко гідролізується і реагує із спиртами з утворенням моно- та діестерів.



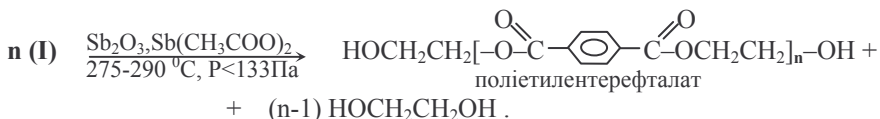
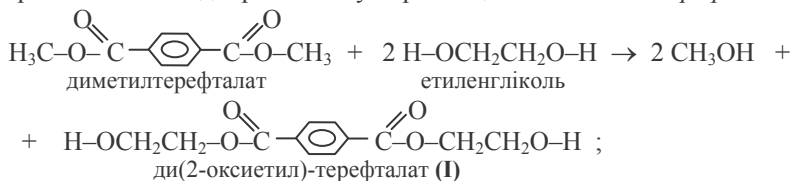
Діалкілфталати вищих спиртів – *рідини* з високими Ткип – застосовуються як пластифікатори полімерних матеріалів, диметилфталат – як *репелент*.

Значні кількості ФА витрачаються на виробництво *алкідних смол* – продуктів поліконденсації багатоатомних спиртів з полікарбонowymi кислотами або їх ангідридами в присутності домішок жирів або вищих жирних кислот. Продукти поліконденсації ФА з гліцерином (*гліфталеві смоли*) та пентаерітрином (*пентафталеві смоли*) – високов’язкі липкі смоли від світложовтого до коричневого кольору, розчини яких в органічних розчинниках застосовуються як *атмосферостійкі лаки та емалі*.

Терефталева (1,4-бензендіова) кислота (ТФК) виробляється окисненням п-ксилолу киснем повітря в присутності солей Кобальту:



Велике практичне значення мають *повні* метиловий та 2-оксиетиловий естери ТФК як вихідні речовини у виробництві *поліетилентерефталату*:



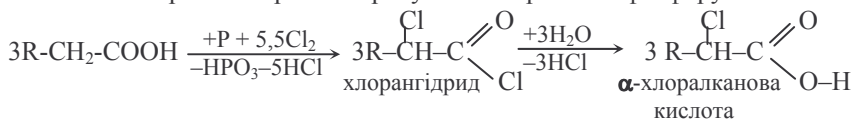
Поліетилентерефталат відзначається високими міцністю, термо-, тепло-, водо- та хімічною стійкістю. З нього виготовляють плівки, волокна (лавсан, терилен, дакрон), деталі машин тощо.

8.3. Галогено- та оксикислоти

8.2.1. Галогенозаміщені кислоти

Галогенозаміщеними називають карбонові кислоти, в молекулах яких один або більше Н-атомів *вуглеводневого радикала* заміщені атомами галогенів.

Загальний спосіб одержання α -хлорозаміщених кислот – хлорування кислот елементарним хлором в присутності червоного фосфору:



Чим вища електронегативність галогена, чим ближче його атоми до карбоксила і чим більше їх число в молекулі, тим сильніша галогенозаміщена кислота (табл.8.3):

Таблиця 8.3

Константи дисоціації деяких галогенозаміщених кислот

Кислота	CH ₃ COOH	Cl(CH ₂) ₄ COOH	ClCH ₂ COOH	FCH ₂ COOH	F ₃ CCOOH
K _д · 10 ⁻⁵	1,75	3	150	200	50 000

Найбільше практичне значення має *хлорацетатна (хлоретанова)* кислота, яка в великих кількостях застосовується в виробництві гербіцидів, карбоксиметилцелюлози та багатьох інших речовин.

8.2.2. Оксикислоти

Оксикислотами називають карбонові кислоти, в молекулах яких крім карбоксильних містяться одна або більше *гідроксильних груп*.

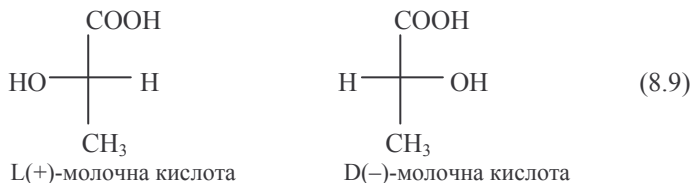
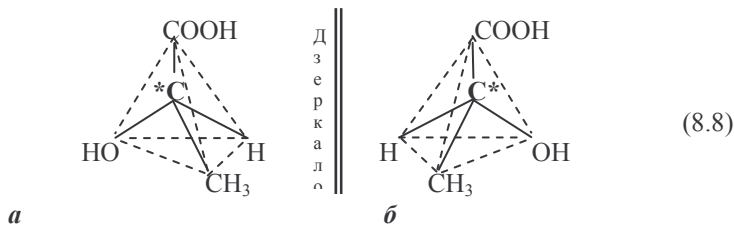
Число –COOH-груп в одній молекулі визначає *основність*, а загальне число –ОН-груп (включаючи і ті, що входять до складу –COOH-груп) – *атомність оксикислот*. Найчастіше вживають назви оксикислот, утворені додаванням префікса "окси" до назви відповідної кислоти, а положення –ОН по відношенню до –COOH-груп вказують буквами грецького алфавіту або, за систематичною номенклатурою, номером С-атома:



Якщо площина поляризації світла співпадає з кутом його падіння на прозору пластинку, то інтенсивність відбитого світла максимальна, якщо ж вони взаємно перпендикулярні, то світло практично не відбивається. Оптично активна речовина, розміщена на шляху такого променя, повертає площину його поляризації, і чим більший кут цього повороту, тим більшою буде інтенсивність відбитого світла.

Оптична активність була відкрита у речовин, які утворюють *асиметричні* кристали. Такі кристали не співпадають з їх відображенням в дзеркалі, як права рука не може співпасти з лівою. Неідентичність (несумісність) об'єкта з його дзеркальним відображенням називається *хіральністю* (тобто "рукоподібністю", від грецького *cheir* - рука). Згодом з'ясувалося, що багато органічних речовин зберігають оптичну активність і в рідкому стані та в розчинах. Це означає, що причиною їх оптичної активності є *асиметричність* будови вже не їх кристалів, а *молекул*. В 1874р. Вант-Гофф і Лебель звернули увагу, що в молекулах таких сполук є принаймні один *асиметричний* (тобто зв'язаний з чотирма *різними* замісниками) *C*-атом*, чим і пояснюється їх оптична активність.

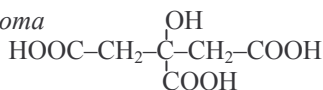
В молекулі молочної кислоти α -C-атом перебуває в центрі тетраедра, в вершинах якого *чотири різні* замісники можуть бути розміщені так, як показано на (8.8a) або на (8.8б). Очевидно, що, як би ми не переміщували правий та лівий тетраедри в просторі, сумістити їх неможливо, тобто вони зображають *ізомерні* молекули, *одна з яких є дзеркальним відображенням іншої*. Було показано, що ізомер, молекули якого мають будову *a*, обертає площину поляризації вправо, а *б* – вліво. На практиці для зображення структури оптичних ізомерів користуються як *перспективними* (8.8), так і спрощеними *проекційними* (8.9) формулами.



В назвах оптичних ізомерів знаком (+) позначають правообертаючий, а знаком (-) – лівообертаючий ізомер, букви D та L означають належність до певної *конфігурації*.

Оптична активність властива органічним речовинам *біологічного походження* – природним окси- та амінокислотам, білкам, вуглеводам, нуклеїновим кислотам тощо. *Речовини, синтезовані штучно*, навіть якщо в їх молекулах є асиметричні центри, *оптично неактивні*, бо вони є *сумішами еквімолярних кількостей оптичних антиподів (рацематами)*. Всі властивості оптичних ізомерів, крім *напрямку* обертання площини поляризації світла, співпадають, тоді як рацемати відрізняються від них за фізичними властивостями. З ростом числа асиметричних C*-атомів в молекулі число її оптичних ізомерів зростає і в загальному випадку дорівнює 2^n , де n – число асиметричних C*-атомів.

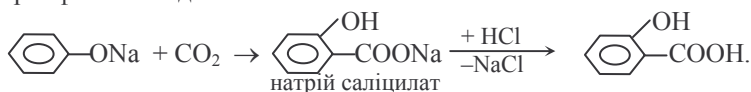
Лимонна кислота



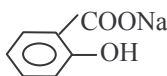
міститься в ягодах, плодах (в лимонах 6-7%). В техніці виробляється бродінням

глюкози, широко застосовується в харчовій промисловості, медицині тощо.

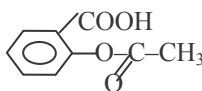
Саліцилова (2-оксибензойна) кислота виробляється дією карбон (IV) оксиду на натрій фенолят під тиском:



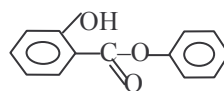
Похідні саліцилової кислоти широко застосовуються в медицині. Серед них: *натрій саліцилат (I), ацетилсаліцилова кислота або аспірин (II) та феноловий естер саліцилової кислоти (салол) (III)*:



(I)



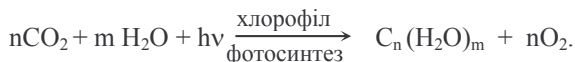
(II)



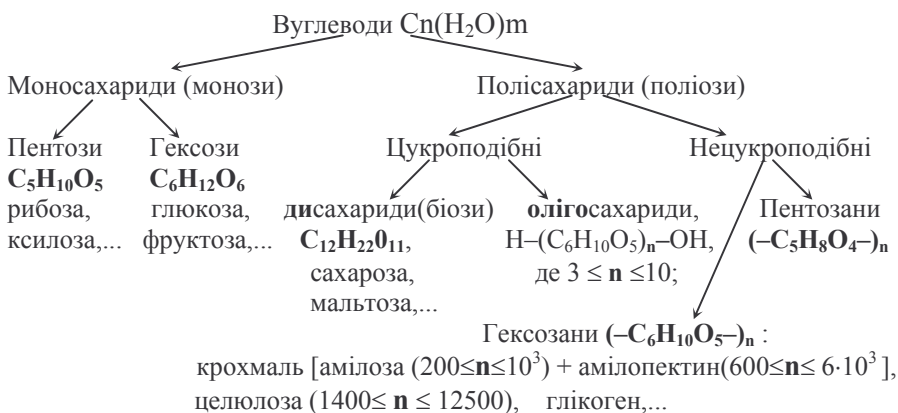
(III)

9. ВУГЛЕВОДИ

Вуглеводами називають клас дуже поширених в природі органічних речовин, склад переважної більшості з яких відповідає загальній формулі $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (звідки і походить їх назва). Вуглеводи синтезуються в *рослинних організмах* із вуглекислого газу та води під дією сонячного світла за схемою:



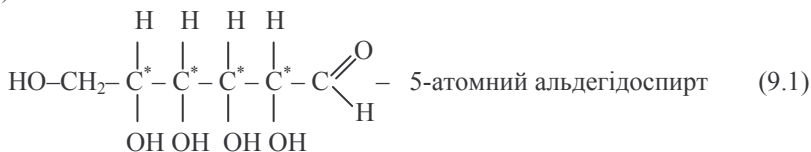
Вуглеводи становлять до 80% сухої маси рослинних і до 20% маси тваринних організмів. За *складом найважливіші* вуглеводи діляться, як показано на схемі :



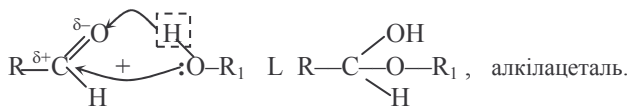
9.1. Моносахариди

Найважливішим з моносахаридів є *глюкоза*. Глюкоза входить до складу рослин, особливо багато її в стиглих плодах і ягодах, бджолиному меді. В зв'язаному стані глюкоза входить до складу крохмалю, целюлози, сахарози та багатьох інших ди-, оліго- та полісахаридів. Глюкоза та інші моносахариди – білі, солодкі, легко розчинні в воді і малорозчинні в неполярних органічних розчинниках кристали, які при нагріванні розкладаються. Такі властивості моносахаридів пояснюються присутністю в їх молекулах кількох ОН-груп та утворенням численних водневих зв'язків між їх молекулами та молекулами води.

Докладне вивчення глюкози показало, що в її молекулі є *нерозгалужений* ланцюг із шести С-атомів, п'ять спиртових та одна альдегідна група, чому відповідає формула (9.1):

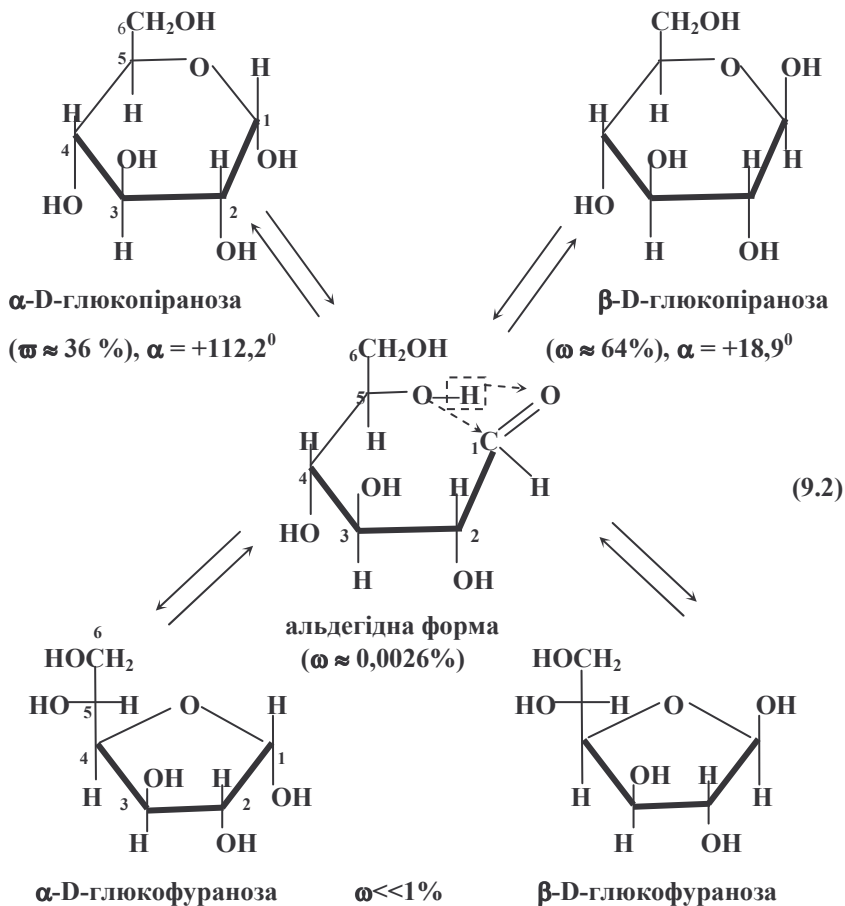


Проте глюкоза вступає не в усі реакції, характерні для альдегідів, а одна з п'ятих гідроксильних груп *набагато активніша* за інші. Це пояснюється тим, що в чистому стані глюкоза існує у формі внутрішнього *циклічного напівацеталу*. Напівацеталі – нестійкі продукти нуклеофільного приєднання спиртів до карбонільних сполук (див. 7.1, с.61). В водних розчинах напівацеталі перебувають в рівновазі з вихідними речовинами, з яких вони утворені:

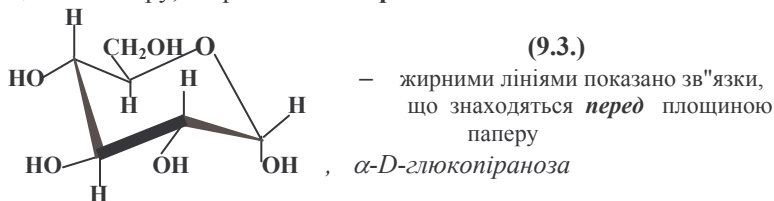


У випадку моносахаридів може утворитися *внутрішній* напівацеталь за рахунок приєднання до карбонільної групи однієї з наявних в молекулі ОН-груп (4-ої або 5-ої), тому в водних розчинах глюкози встановлюється рівновага (9.2). Таким чином, в водних розчинах глюкоза існує у вигляді рівноважної суміші *альдегідної* (лінійної) та *напівацетальної* (циклічних) форм. *Явище існування певної речовини у вигляді рівноважної суміші ізомерів, здатних легко перетворюватись одні в інших, називається таутомерією.* П'ятичленна гетероциклічна сполука з одним О-атомом в кільці називається *фураном*, шестичленна – *піраном*, відповідно 5-членні монози називають *фуранозами*, а 6-членні – *піранозами*. Гідроксил, який утворюється із карбонільної групи при переході вуглеводів із лінійної форми в циклічну, називається *глікозидним*. *Етери, утворені за участю такого гідроксила, називаються глікозидами.*

В графічній формулі (9.1), яка описує *послідовність зв'язків в молекулі глюкози*, є 4 асиметричних С*-атоми. Це означає, що можуть існувати $2^4 = 16$ лінійних оптичних ізомерів з такою послідовністю зв'язків. *При циклізації* кожного з таких ізомерів глікозидний гідроксил рівноймовірно може опинитися по різні боки утвореного циклу, тобто при цьому *число ізомерів подвоюється*: $16 \times 2 = 32$. Ізомери, в молекулах яких глікозидний гідроксил знаходиться з того ж боку кільця, що і сусідній, називаються *α-ізомерами*, якщо з протилежного – то *β-ізомерами*. Природна глюкоза з водних розчинів кристалізується у вигляді *α-D-глюкопіранози*. Її молекула (9.3), як і молекула циклогексану (див.5.1.4, с.28), має *конформацію "крісла"*.



Для зображення будови *циклічних форм* вуглеводів користуються *перспективними* (як на схемі 9.2), а для *лінійних форм* – *проєкційними* (див. 8.8, с.80) формулами. В перспективних формулах *цикл* вважається *перпендикулярним площині паперу*, причому та його частина, яка знаходиться *перед* площиною паперу, зображається **жирними лініями**.



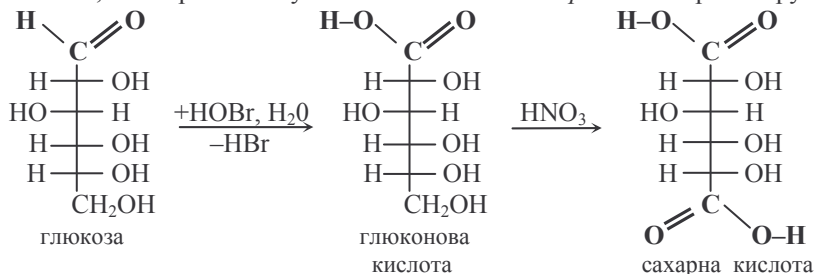
Питоме обертання площини поляризації світла свіжо приготованим розчином глюкози становить $+112,2^{\circ}$, проте ця величина поступово зменшується, і через кілька годин, після встановлення *таутомерної рівноваги* (9.2), досягає сталого значення $+52,3^{\circ}$. Це пояснюється тим, що в розчині майже третина вихідної α -форми перетворюється в β -форму, питоме обертання якої значно менше ($+18,9^{\circ}$).

Явище зміни **величини кута** обертання площини поляризації розчинами оптично активних речовин називається **мутаротацією**.

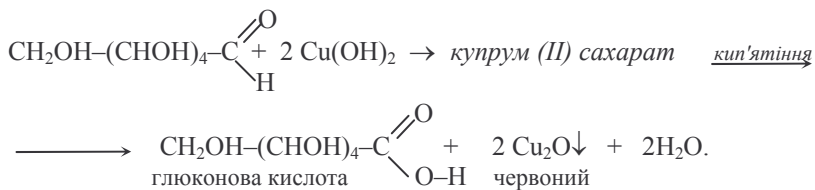
Слово "мутаротація" утворене від слів "мутація", що означає "зміна", та "ротація" – "обертання".

Глюкоза має властивості напівцеталів, альдегідів та багатоатомних спиртів. Частка альдегідної форми глюкози в рівноважній суміші (9.2) незначна, але в реакціях **окиснення** глюкоза реагує в *альдегідній* формі, в бік утворення якої по мірі її окиснення зміщується таутомерна рівновага.

Глюкоза, як вуглевод, який може переходити в *альдегідну форму*, відноситься до *відновлюючих вуглеводів*. Під дією *слабких окисників* $[(Ag(NH_3)_2]OH$, бромної води) в молекулах таких вуглеводів окиснюється *альдегідна*, а в жорсткіших умовах окиснюється і *первинна спиртова група*:

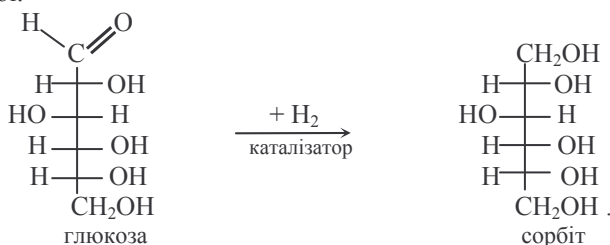


Як багатоатомний спирт, глюкоза реагує з практично нерозчинними в воді основами з утворенням розчинних в воді *внутрішньокмплєксних сполук* (див. 6.3.1., с. 54). При додаванні розчину глюкози до свіжоутвореного осаду *купрум (II) гідроксиду* останній розчиняється з утворенням інтенсивно синьої внутрішньокмплєксної сполуки – *купрум (II) сахарату*. При подальшому нагріванні глюкоза *відновлює* Cu^{2+} до Cu^+ , окиснюючись до *глюконової кислоти*:



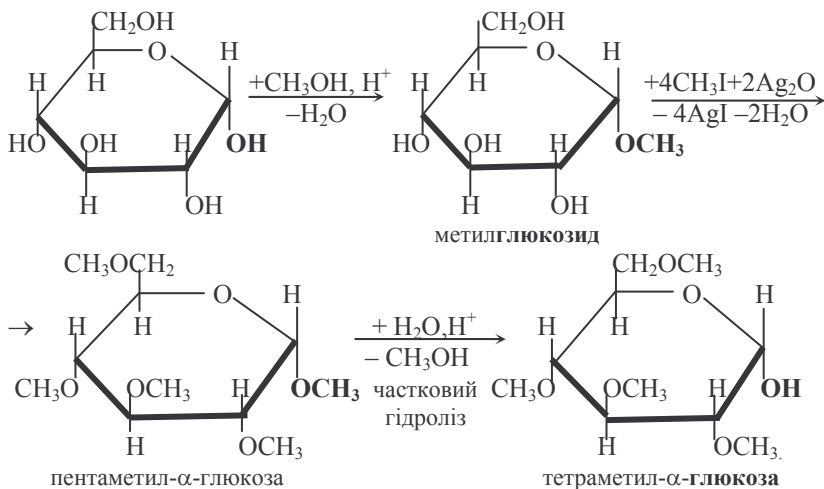
Остання реакція, як і реакція "срібного дзеркала" (див. 7.1., с. 62), служить *якісною реакцією* на відновлюючі вуглеводи.

При **відновленні** моносахаридів їх карбонільна група відновлюється до гідроксильної:

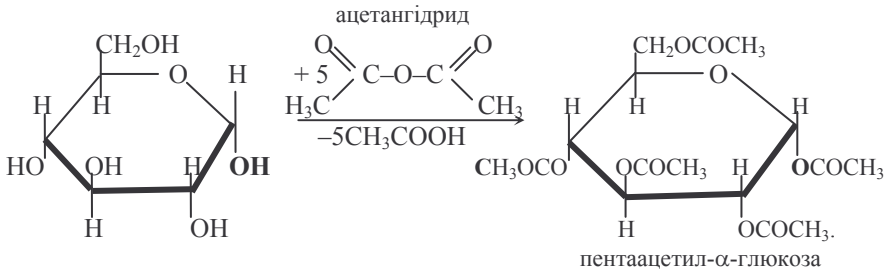


При цьому із *гексоз* утворюються 6-атомні спирти – *гексити*, із *пентоз* – 5-атомні спирти – *пентити*. Завдяки наявності в їх молекулах кількох OH-груп, ці речовини, як і моно- та дисахариди, солодкі і легко розчинні в воді. Сорбіт є сировиною для синтезу вітаміну С (аскорбінової кислоти) та заміником цукру для хворих на цукровий діабет.

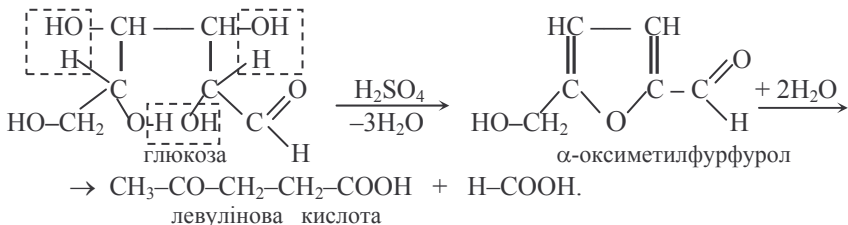
В реакціях **естерифікації** (алкілування) та **естерифікації** (ацилювання) глюкоза реагує в циклічній (напівацетальній) таутомерній формі, причому глікозидний гідроксил в таких реакціях значно активніший від інших:



Під дією ацетилхлориду або ацетатного (оцтового) ангідриду можна здійснити *повну естерифікацію* глюкози:



При нагріванні з розведеною H_2SO_4 відбувається *дегідратація* моноз:

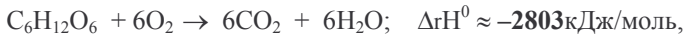


Оксиметилфурфурол, який утворюється при дегідратації *гексоз*, нестійкий, і в умовах реакції перетворюється в левулінову та мурашину кислоти, тоді як дегідратація *пентоз*, які добувають гідролізом *полісахаридів пентозанів*, є промисловим способом виробництва *фурфуролу* (див. розділ 7.2, с.66).

Велике практичне значення мають біохімічні процеси розщеплення глюкози та інших вуглеводів під дією біокатализаторів (*ферментів*) з виділенням вуглекислого газу, які називають *бродинням*. В залежності від умов основними продуктами бродиння, крім CO_2 , можуть бути: етанол, оцтова, лимонна, масляна кислоти, бутанол + ацетон тощо. Найвідоміше – *спиртове бродиння* – відбувається в присутності дріжджових бактерій за схемою:



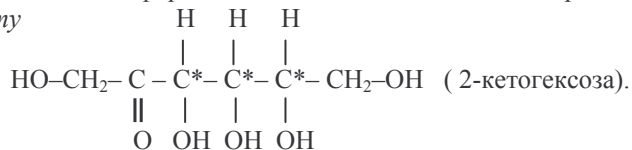
Глюкоза займає центральне місце в процесах обміну в людському організмі: крохмаль, який поступає з їжею, в організмі гідролізується до глюкози, яка розчиняється в крові і розноситься нею по всьому організму. Окиснення глюкози за схемою



є основним джерелом енергії для життєвих процесів.

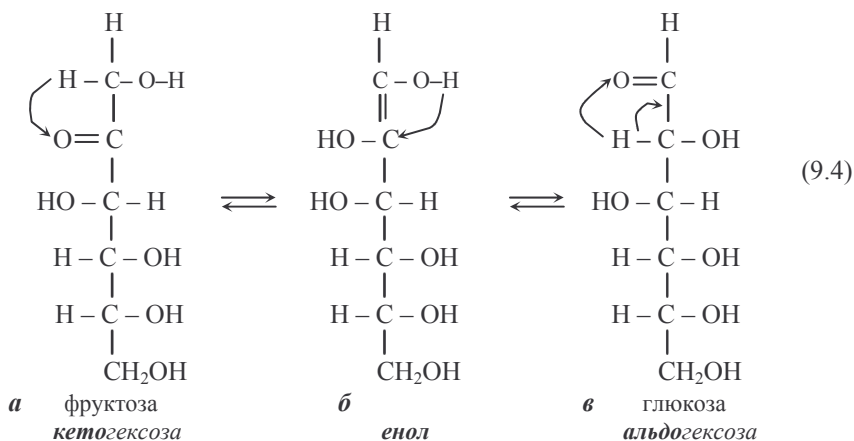
В промисловості глюкозу виробляють гідролізом крохмалю та відходів деревини, що містять целюлозу. Глюкоза застосовується в медицині, харчовій промисловості (як дешевий замітник цукру), з неї виробляють аскорбінову кислоту (вітамін С) та інші ліки.

Фруктоза в лінійній формі – це один із 2^3 ізомерів 5-атомного кетонспирту



Чиста фруктоза перебуває у вигляді 6-членного циклічного напівацеталю (піранози), а в розчинах, як і глюкоза (див. 9.1), існує у вигляді рівноважної суміші циклічних та лінійного таутомерів. В вільному стані фруктоза знаходиться в фруктах, плодах та бджолиному меді, в зв'язаному входить до складу сахарози та інших ди- та полісахаридів. Фруктоза в три рази солодша від глюкози і в півтора раза – від сахарози (звичайного цукру).

В слабколужних водних розчинах кетонна форма фруктози (9.4a) внаслідок **кетенольної таутомерії** легко переходить в енольну форму (9.4б), яка рівномірно може переходити як в кето-, так і в альдогексозу (9.4в), тому розчини фруктози теж відновлюють $[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)\text{OH}]$ до Ag.

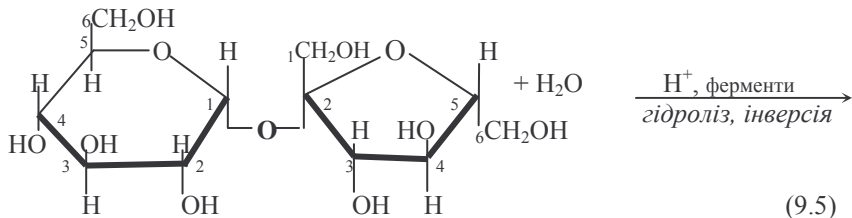


9.2. Дисахариди

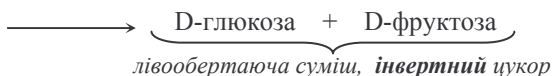
Дисахаридами називають вуглеводи, з одної молекули яких при гідролізі утворюються дві молекули одного або різних моносахаридів. Дисахариди є глікозидами, утвореними з двох моносахаридів.

Найбільше практичне значення має найпоширеніший в природі дисахарид – сахароза, буряковий або тростинний цукор. Вміст сахарози в буряках сягає 28%, в цукровій тростині ще вищий. Молекула сахарози – це глікозид, утворений із молекул глюкози та фруктози за рахунок їх глікозидних гідроксилів, тому сахароза не може переходити в альдегідну форму і відноситься до невідновлюючих вуглеводів. В результаті гідролізу (9.5)

правообертаюча сахароза перетворюється в еквімолярну суміш глюкози та фруктози, яка повертає площину поляризації світла *вліво*:



сахароза, α -D-глюкопіранозил- β -D-фруктофуранозид (*правообертаюча*)



Зміна напрямку (знаку) обертання площини поляризації світла на протилежний називається **інверсією**. В даному випадку інверсія пояснюється тим, що фруктоза значно сильніше обертає поляризований промінь *вліво*, ніж глюкоза *вправо*.

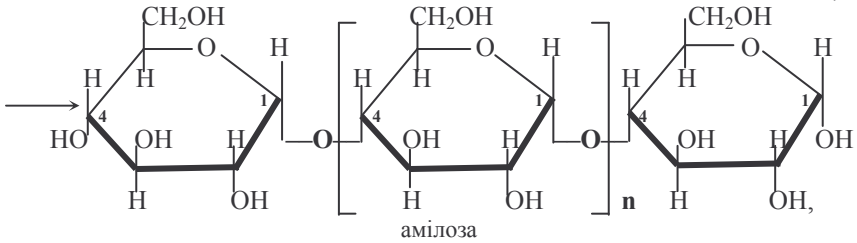
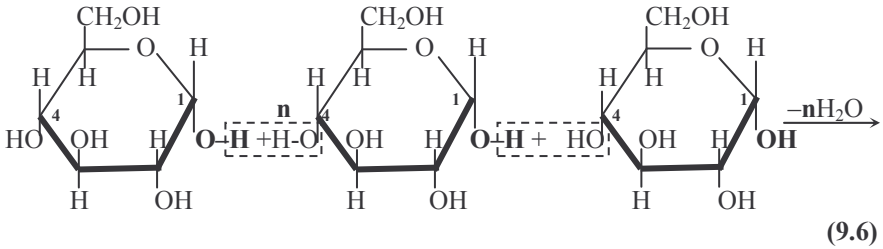
Сахароза виробляється із цукрових буряків та цукрової тростини і використовується як харчовий продукт. Численні функціональні похідні сахарози застосовуються у виробництві пластмас, лаків, клеїв, екологічно безпечних миючих засобів тощо.

9.3. Нецукроподібні полісахариди

9.3.1. Крохмаль

Крохмаль – природний *полімер*, який нагромаджується в рослинах (головним чином в насінні) як резервна поживна речовина. Крохмаль є сумішшю двох полісахаридів: 20-30% *амілози* та 70-80% *амілопектину*. За складом обидва полісахариди є продуктами *поліконденсації* α -глюкопіранози.

Макромолекули *амілози* – нерозгалужені ланцюги із кількох сотень залишків глюкози, зв'язаних 1,4- α -глюкозидними зв'язками, тобто *амілоза* – це продукт *поліконденсації* α -глюкози за схемою (9.6):



де $200 \leq n \leq 1000$, $150\,000 \leq M_r \leq 500\,000$ а.о.м. .

Макромолекули амілопектину – високорозгалужені, побудовані із декількох сотень ланцюгів, кожен з яких складається з 20-25 залишків глюкози, зв'язаних 1,4-глюкозидними зв'язками. Окремі ланцюги зв'язані за рахунок утворення деякими залишками глюкози ще і 1,6-глюкозидних зв'язків (рис. 9.1).

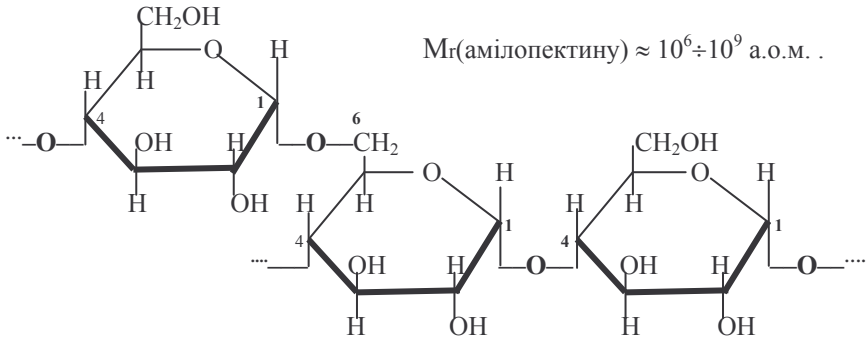
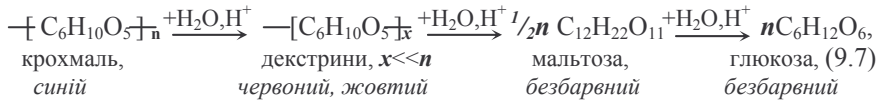


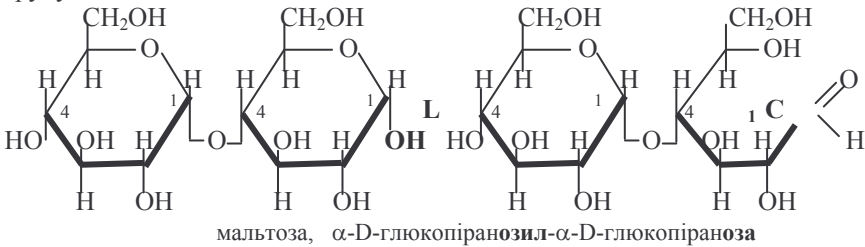
Рис. 9.1. Місце розгалуження в макромолекулі амілопектину.

Крохмаль – білий зернистий порошок, нерозчинний в холодній воді та в органічних розчинниках. В гарячій воді ($55 \div 80^\circ\text{C}$) відбувається його *клейстеризація* – розбухання і розрив зерен крохмалю з утворенням більш-менш однорідної суміші (колоїдного розчину) – *крохмального клейстеру*. Крохмаль – невідновлюючий полісахарид, проявляє хімічні властивості *багатоатомних спиртів* та *глікозидів*. З йодом крохмаль утворює інтенсивно

забарвлені молекулярні комплекси: *синій* з амілозою та *червоний* з амілопектином. Завдяки цій реакції крохмальний клейстер використовується як *індикатор* для виявлення в розчинах елементарного йоду. Практичне значення має *гідроліз* крохмалю, який відбувається під дією ферментів, кислот або (частково) при нагріванні. При нагріванні з водою в присутності H_2SO_4 крохмаль поступово гідролізується за схемою (9.7) ; про перебіг гідролізу можна судити за зміною кольору продуктів взаємодії проб реакційної суміші з розчином йоду (кольори вказані під назвами речовин):



Продукт передостанньої стадії гідролізу крохмалю – *мальтоза*, є *відновлюючим* дисахаридом, в її молекулі в одному з залишків глюкози зберігається напівацетальний гідроксил, здатний переходити в альдегідну групу:



Саме частковий гідроліз крохмалю, який полегшує його засвоєння (тобто повний гідроліз до глюкози) в організмі, є метою термічної обробки харчових продуктів рослинного походження при приготуванні їжі.

В промисловості крохмаль виробляють головним чином із картоплі, кукурудзи, рідше із рису або пшениці. Крохмаль застосовується як загущувач та желеутворювач в харчовій промисловості, як сировина в процесах бродіння (див. с.86), виробництва клеїв, декстринів, глюкози, а також в біотехнологічних виробництвах антибіотиків, ферментів, вітамінів тощо. Обсяг світового виробництва крохмалю становить ≈ 20 млн т/рік.

9.3.2. Целюлоза

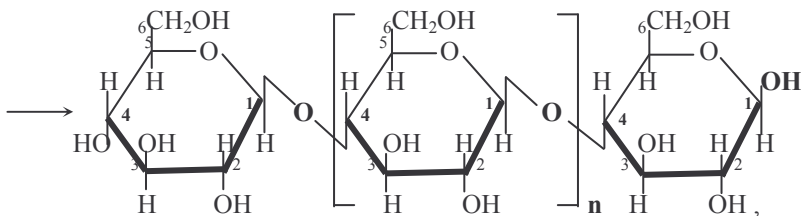
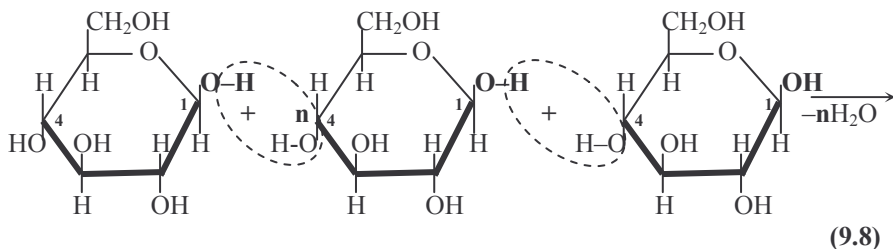
Целюлоза – один з якнайпоширеніших природних полімерів, головна складова стінок рослинних клітин. Вміст целюлози в волокнах вати – $95 \div 98\%$, в волокнах льону – $60 \div 85\%$. Деревина представляє собою каркас із волокон целюлози ($40 \div 55\%$), заповнений *лігніном* ($19 \div 28\%$).

Лігнін – *аморфна* високомолекулярна речовина, продукт полімеризації та поліконденсації відносно простих ароматичних сполук. Штучний лігнін, практично тотожний природному, був синтезований одночасною полімеризацією та поліконденсацією коніферилового спирту



Деревину можна вважати *композитним матеріалом*, в якому *аморфний полімер лігнін* ("зв'язуюча речовина") скріплює каркас із волокон целюлози ("арматуру") в суцільний матеріал, чим і пояснюються фізико-механічні властивості деревини.

За складом целюлоза є продуктом *поліконденсації* β -глюкопіранози за схемою(9.8), її *макромолекули*– *нерозгалужені* ланцюги із залишків глюкози, зв'язаних 1,4- β -глюкозидними зв'язками.



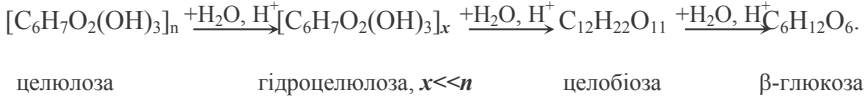
де $1400 \leq n \leq 12\,500$.

Очищена від лігніну, смол, жирів та інших полісахаридів целюлоза – тверда волокниста, нерозчинна в воді та органічних розчинниках речовина, при нагріванні вище $150 \div 170$ °С розкладається, в вологому повітрі набухає, поглинаючи до $22 \div 24\%$ води. Такі властивості, а також висока механічна міцність целюлози на розрив пояснюються будовою її макромолекул – довгих нерозгалужених ланцюгів із глюкозних ланок, в кожній з яких є по **3** *ОН-групи*. Такі макромолекули міцно *зв'язані між собою як силами Ван-дер-Ваальса, так і численними водневими зв'язками, поперечними до осі волокон.*

Целюлоза розчинна тільки в водних розчинах комплексних сполук деяких важких металів з аміаком та амінами, а також в концентрований (80-95%) ортофосфатній кислоті. В промисловості для розчинення целюлози

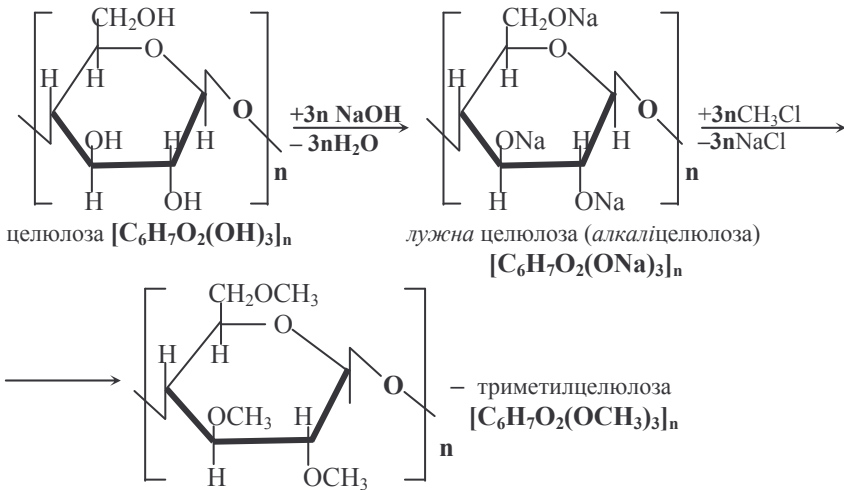
користуються *мідноаміачним комплексом* – розчином *гексаммінкупрум (II) гідроксиду* $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ в концентрованому водному розчині аміаку.

Під дією кислот глюкозидні зв'язки в целюлозі легко гідролізуються за схемою:



Виділення целюлози із рослинних тканин завжди супроводжується зниженням її молекулярної маси внаслідок часткового гідролізу. Гідроліз целюлози до глюкози є першою стадією виробництва етанолу ("гідролізного спирту") із рослинних відходів (дерев'яних стружок, тирси тощо, див. с.86). В організмах травоядних тварин є фермент, під дією якого гідролізуються **β -глюкозидні зв'язки**. Через відсутність такого фермента целюлоза, на відміну від крохмалю, не засвоюється людським організмом.

В кожній елементарній ланці макромолекул целюлози є по 3 ОН-групи, за рахунок яких одержують функціональні похідні целюлози – *етери, естери* тощо. Для підвищення швидкості реакцій целюлозу "активують". Напр., для етерифікації целюлозу спочатку витримують в концентрованому розчині натрій гідроксиду, в якому целюлоза набухає, частково розчиняється і перетворюється в *лужну целюлозу* (алкоголят або молекулярну сполуку з NaOH), яку потім обробляють алкілюючим агентом:



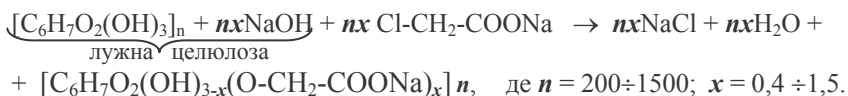
Найбільше значення серед *етерів* целюлози має *метилцелюлоза* $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_3)_x]_n$, де $x = 1,4 \div 2$. Метилцелюлоза плавиться (з

розкладом) при $t > 290^{\circ}\text{C}$, розчинна в холодній ($\approx 0^{\circ}\text{C}$) воді та в органічних розчинниках, нерозчинна в гарячій воді, суміщається з водорозчинними полімерами. Метилцелюлоза широко застосовується для виробництва клеїв, як пластифікатор, загущувач, емульгатор, регулятор стабільності керамічних мас та бетонних сумішей.

При взаємодії лужної целюлози з етиленоксидом (див. розділ 6.3.4, с.58) при $25\div 50^{\circ}\text{C}$ під тиском $93\div 96\text{кПа}$ протягом $3\div 8$ год утворюється оксиетилцелюлоза (ОЕЦ) $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(O-CH_2-CH_2)_y-OH]_x\}_n$.

Оксиетилцелюлоза, в молекулах якої $x = 0,85\div 1,2$, а $y = 1,5\div 3$, водорозчинна, утворює міцні термо- та морозостійкі плівки, застосовується в тих самих напрямках, що і метилцелюлоза. Її переваги перед метилцелюлозою – розчинність не тільки в холодній, але і в теплій воді, а також відсутність піни при її розчиненні.

При взаємодії лужної целюлози з натрій монохлорацетатом (при $20\div 70^{\circ}\text{C}$ протягом $1\div 5$ год одержують натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (технічна назва "карбоксиметилцелюлоза", КМЦ):

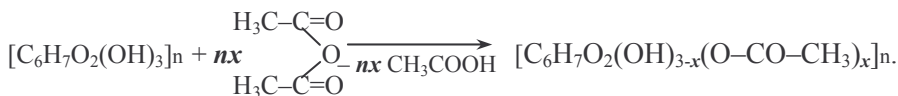


КМЦ нерозчинна в воді, органічних розчинниках, але розчиняється в водних розчинах гідроксидів лужних металів та амонію. КМЦ широко застосовується в багатьох напрямках. В будівельному виробництві КМЦ використовується як клеюча речовина, а також як добавка для регулювання тривалості "схоплювання" та реологічних властивостей цементних будівельних розчинів

Одними з перших естерів целюлози, які набули широкого застосування, були естери нітратної та ацетатної кислот. Нітруванням целюлози сумішню нітратної та сульфатної кислот виробляють нітратні естери целюлози $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(O-NO_2)_x]_n$, де $1 \leq x \leq 3$ (технічна назва "нітроцелюлоза"). Нітроцелюлоза, в молекулах якої $x = 1,9\div 2,3$, називається колоксиліном, і застосовується для виробництва целулоїду, нітролаквів, емалей, клеїв. Із виробництва кіно- фото- та магнітних плівок колоксилін витіснений ацетилцелюлозою, плівки з якої, на відміну від плівок з колоксиліну, негорючі і мають ряд інших переваг.

Нітроцелюлоза, в молекулах якої $x = 2,58\div 2,76$, називається піроксиліном і застосовується для виробництва бездимного пороху.

В процесі промислового виробництва ацетилцелюлози вихідну целюлозу для активації витримують в 95-100%-ній ацетатній кислоті, після чого ацетилують ацетатним ангідридом в присутності $HClO_4$ за схемою:



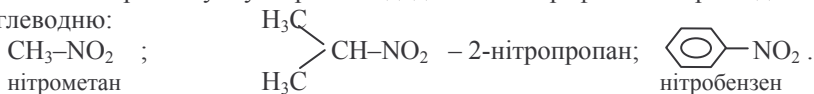
Ацетилцелюлоза, в якій $x = 2,4 \div 2,6$, має оптимальні властивості для застосування в промисловості. Для виробництва негорючої кіно-, фото- та магнітної плівки використовується ацетилцелюлоза з $n = 400 \div 500$, для ацетатного волокна – з $n = 250 \div 300$, для лаків – з $n < 250$.

10. НАЙВАЖЛИВІШІ НІТРОГЕНОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

10.1. Нітросполуки

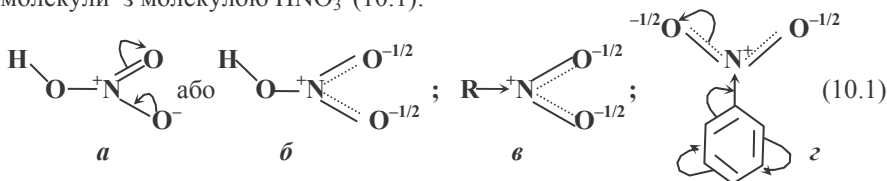
Нітросполуками називають органічні речовини, в молекулах яких є *нітрогрупи* $-NO_2$, безпосередньо зв'язані з *C-атомами*.

Назви нітросполук утворюють додаванням префікса "нітро-" до назви вуглеводню:



Добування нітроалканів (див. 5.1.3, с.26) та нітроаренів (5.5.2, с.43) розглянуто вище.

Для пояснення властивостей нітросполук необхідно порівняти їх молекули з молекулою HNO_3 (10.1):

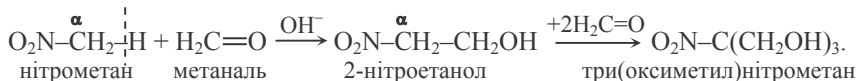


В цій молекулі (10.1.a) одна із зв'язуючих електронних пар утворена за донорно-акцепторним механізмом, в результаті чого *донор* електронної пари (атом Нітрогену) набуває позитивного, а *акцептор* (один з O-атомів) – негативного заряду. В дійсності обидва O-атоми *рівноцінні*, що є наслідком *делокалізації π-зв'язку*, як показано на 10.1б. Нітросполуки можна вважати похідними нітратної кислоти, в молекулі якої група $-OH$ замінена вуглеводневим радикалом (10.1в,г). Внаслідок сильної електроновідтягуючої дії (*I-ефекту*) нітрогрупи зв'язок між нею та вуглеводневим радикалом високополярний, тому нітроаліфатичні сполуки – рідини з $T_{кип}$, вищими, ніж у спиртів та карбонільних сполук, а нітроарени (крім нітробензолу) – кристалічні речовини. Полярність нітросполук навіть вища ($\mu \approx 3,5 - 4 D$), ніж води ($\mu(H_2O) = 1,86D$), проте вони малорозчинні в воді через відсутність міцних водневих зв'язків між їх молекулами та молекулами води.

Як і HNO_3 та її солі, *нітросполуки* – *окисники*, при їх *каталітичному відновленні* утворюються первинні аміни:



Під електронівідтягуючим впливом NO₂-групи зв'язки Н-атомів з α-С-атомом легко розриваються. Одною з найважливіших реакцій, що починаються з розриву цих зв'язків, є конденсація первинних та вторинних нітроалканів з альдегідами в присутності лугів з утворенням *нітроспиртів*:



Повний естер три(оксиметил)нітрометану та нітратної кислоти O₂N-C(CH₂ONO₂)₃ – високобризантна вибухова речовина.

Нітроалкани C₁-C₃ застосовуються як розчинники для синтетичних смол, каучуків, компоненти рідкого ракетного палива тощо. Набагато більше значення мають *ароматичні* нітросполуки. В великих кількостях нітруванням бензолу (див. 5.5.2, с.43) виробляється *нітробензол*, який майже виключно застосовується для виробництва *аніліну*. Нітруванням толуолу (див. 5.5.2, с.44) виробляється *тринітротолуол* – одна з найважливіших вибухових речовин, відома під назвами "тротил", "тол".

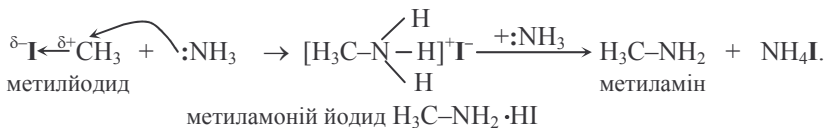
10.2. Аміни

10.2.1. Загальна характеристика амінів

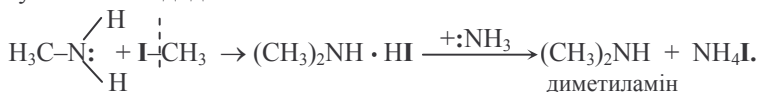
Аміни – це похідні аміаку, в молекулах якого атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами.

Класифікація та принципи номенклатури амінів показані в таблиці 10.1.

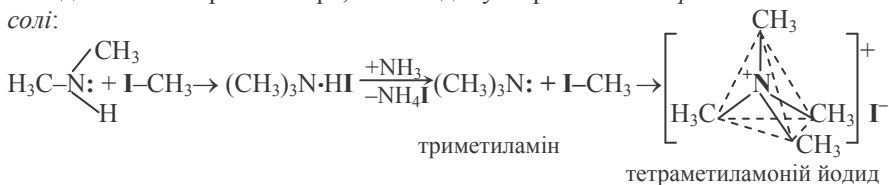
Класичний спосіб *добування аліфатичних амінів* – алкілування аміаку галогеноалканами. Екзотермічна реакція починається при нагріванні і відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення галогена аміногрупою за схемою:



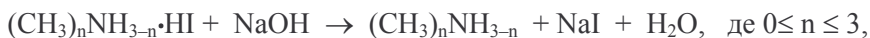
Частина утвореної на першому етапі реакції *амонійної солі* під дією аміаку перетворюється в *вільний* метиламін, який теж є сильним нуклеофілом і реагує з метилйодидом:



Алкілювання продовжується доти, доки на N-атомі продукту зберігається неподілена електронна пара, тобто до утворення *четвертинної амонійної солі*:

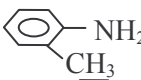


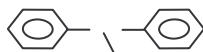
Суміш продуктів реакції обробляють розчином лугу. При цьому із *солей* амінів за рівнянням



Таблиця 10.1

Найважливіші аміни та їх номенклатура

Загальна формула	Гомологічний ряд	Приклади
$\text{R}-\text{NH}_2$ де $\text{R} = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Аліфатичні (жирні) насичені первинні аміни <i>аміноалкани*</i>	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ – метиламін, <i>амінометан*</i> ; $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$ – трет.-бутиламін, <i>2-метил-2-амінопропан.</i>
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$	Аліфатичні (жирні) насичені вторинні аміни <i>діалкіламіни</i>	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ – диметиламін, <i>метиламінометан</i> ; $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ – метилізопропіламін; <i>2-метиламінопропан</i>
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$	Аліфатичні (жирні) насичені третинні аміни <i>триалкіламіни</i>	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ — триметиламін, <i>диметиламінометан</i> ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ — н-бутилдиметиламін, <i>1-диметиламінобутан.</i>
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_2$	Аліфатичні (жирні) насичені первинні діаміни <i>діаміноалкани</i>	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – етилендіамін, <i>діамінометан</i> ; $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ – гексаметилендіамін, <i>1,6-діаміногексан.</i>
$\text{Ar}-\text{NH}_2$ (Ar – залишок арена)	Ароматичні первинні аміни	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ – анілін, феноламін, <i>бензенамін</i> ;  – орто-толуїдин, <i>о-толуенамін</i> ;  – пара-толуїдин, <i>п-толуенамін</i>



Ar-NH-R, Ar ₁ -NH-Ar ₂	Ароматичні вторинні аміни	C ₆ H ₅ -NH-CH ₃ – N-метиланілін; N H – дифеніламін.
R ₁ Ar-N R ₂	Жирноароматичні третинні аміни	C ₆ H ₅ -N(CH ₃) ₂ – N,N-диметиланілін
H ₂ N-Ar-NH ₂	Ароматичні діаміни	H ₂ N NH ₂ – п-фенілендіамін H ₂ N NH ₂ – бензидин, <i>p,p'</i> -діамінодифеніл

* Курсивом надруковані назви за систематичною номенклатурою .

виділяються аміни в вільному стані, а четвертинна амонійна сіль перетворюється в тетраметиламоній гідроксид:



Аміни з одержаного розчину виділяють перегонкою, тоді як гідроксиди тетраалкіламонію не переганяються, а при подальшому нагріванні – розкладаються.

Ароматичні аміни добувають відновленням нітроаренів.

Моно-, ди- та триметиламін – легкорозчинні в воді гази з запахом аміаку, інші аліфатичні та ароматичні аміни – рідини або тверді речовини, розчинність яких знижується з ростом числа С-атомів в молекулі. Ткип амінів нижчі, ніж гідроксипохідних з таким же числом С-атомів в молекулі, що пояснюється значно меншою енергією водневих зв'язків, які утворюються за участю аміногруп.

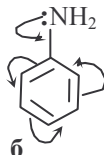
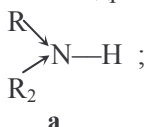
Аміни – органічні основи, причому основність первинних та вторинних аліфатичних амінів вища, а ароматичних – нижча, ніж аміаку (табл. 10.2).

Таблиця 10.2..

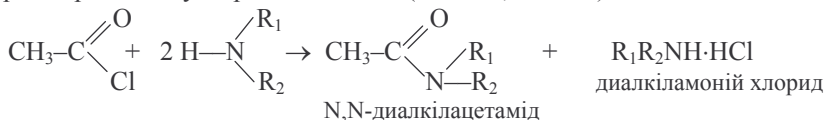
Константи дисоціації аміаку та деяких амінів

Речовина, формула	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N	C ₆ H ₅ NH ₂
K _д	≈1,8·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻³	5,4·10 ⁻⁴	6,5·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻¹⁰

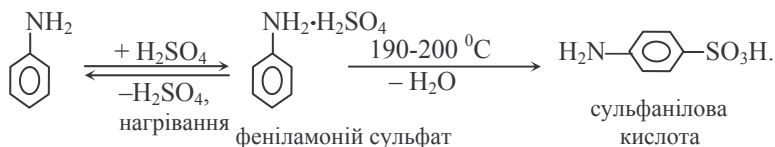
В аліфатичних амінах електронна густина на N-атомі вища за рахунок +I-ефекту алкілів (а), тоді як в ароматичних – нижча внаслідок р,л-спряження з бензольним ядром (б):



Найважливіші реакції амінів – утворення солей з кислотами, алкілювання (див. с. 80) та ацилювання амінів карбоновими кислотами, їх ангідридами та хлорангідридами з утворенням *амідів* (див. 8.1, с.70-71):

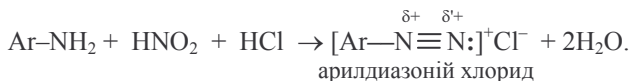


Взаємний вплив аміногрупи та ароматичного ядра різко підвищують електронну густину в *орто-* і *пара-*положеннях по відношенню до аміногрупи та реакційну здатність ароматичних амінів в реакціях електрофільного заміщення (див. 5.5.2, с.43-46). На холоді анілін з сульфатною кислотою утворює сіль, яка при нагріванні спочатку розпадається, а при достатньо високій температурі утворений вільний анілін сульфується з утворенням 4-амінобензенсульфокислоти:

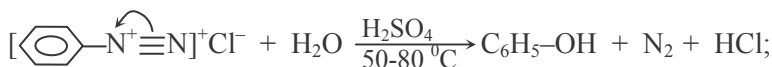


Сульфанілова кислота, а також *амінофеноли* та *нітроаніліни*, застосовуються у виробництві барвників. Амід сульфанілової кислоти $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH}_2$ – відомий лікарський препарат *стрептоцид*.

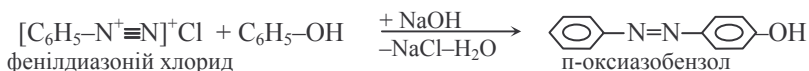
Особливо важливе значення має реакція *дiazотування* ароматичних амінів. Diazотування проводять, поступово додаючи при охолодженні ($t \leq 5^\circ\text{C}$) розчин натрій нітриту до розчину ароматичного аміну в надлишку хлоридної кислоти. При цьому спочатку виділяється нітритна кислота, яка далі реагує з аміном:



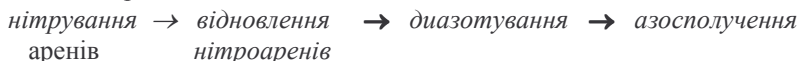
Солі арилдiazонію – дуже реакційноздатні речовини (в сухому стані навіть вибухонебезпечні). Їх численні реакції ділять на два типи: з виділенням та без виділення азоту. В реакціях першого типу diaзогрупа заміщується іншими атомами (F, Cl, Br, I) або групами (OH, CN, OR, Ar), напр.:



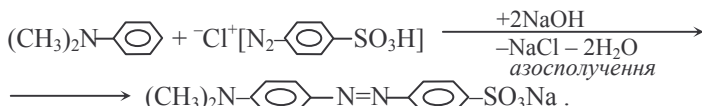
Найголовніша реакція другої групи – азосполучення, в ході якої відбувається заміщення Н-атомів ароматичного ядра в молекулах фенолів або ароматичних амінів групами Ar-N=N- :



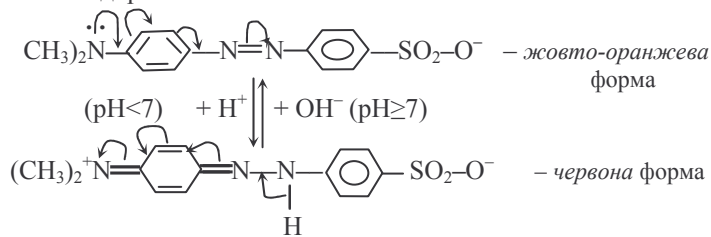
Диазокатіон $[\text{Ar-N}_2]^+$ – сильний електрофіл, тому азосполучення відбувається за механізмом *електрофільного* заміщення (див. с. 43-46). Азогрупи $-\text{N}=\text{N}-$ поглинають світло в видимій частині спектра, тому азосполуки – забарвлені речовини. Інтенсивність їх забарвлення підсилюється, якщо в ароматичних ядрах частина Н-атомів заміщена групами $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, аміно- або сульфо-групами. Крім того, вказані *полярні* групи надають азосполукам здатності закріплюватись на поверхні різних матеріалів, тому такі азосполуки широко застосовуються як *барвники*. Послідовність процесів –



стала основою цілої галузі промисловості – виробництва *азобарвників*. Прикладом азобарвника може бути один із *кисотно-основних індикаторів* – *метиловий оранжевий*:



В водних розчинах рівновага між забарвленими формами цієї речовини зміщується залежно від рН:



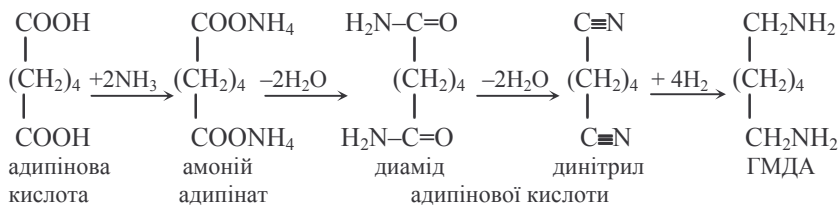
10.2.2. Найважливіші аміни, їх промислове виробництво та застосування

Алкіламіни, в яких алкіл містить від 1 до 3 С-атомів, в промисловості добувають алкілуванням аміаку за схемою:



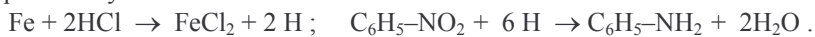
В залежності від співвідношення реагентів в суміші продуктів переважають моно-, ди- або три-алкіламіни. Нижчі алкіламіни застосовуються головним чином у виробництві ліків.

Гексаметилендіамін (ГМДА) в великих масштабах виробляється із адипінової кислоти за схемою:

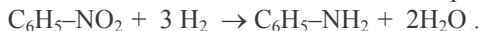


Поліконденсацією ГМДА з адипіновою кислотою виробляють цінний полімерний матеріал *найлон* (див. схему 8.6, с. 75-76).

Анілін виробляється відновленням нітробензолу. Вперше цим шляхом анілін одержав Н.Н. Зінін (1842р), чим поклав початок цілій галузі промисловості *аніліно-фарбових матеріалів*. За одним із промислових способів нітробензол відновлюють *атомарним Гідрогеном*, який виділяється при взаємодії залізних ошукрок з хлоридною кислотою в присутності нітробензолу:



Розроблений спосіб *каталітичного* відновлення нітробензолу в паровій фазі:



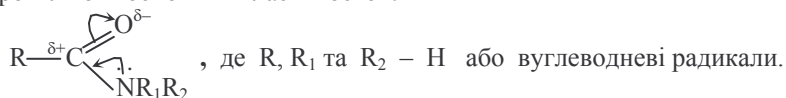
Анілін в великих кількостях застосовується для виробництва барвників, аніліноформальдегідних смол, ліків, добавок до гумових сумішей тощо.

10.3. Аміді

Аміді – похідні кислот, в молекулах яких *ОН-група* заміщена на *аміногрупу*.

Аміді утворюються в результаті *ацилювання* аміаку та амінів кислотами, їх ангідридами та хлорангідридами (див.: 8.1., с. 70-71; 10.1, с.81).

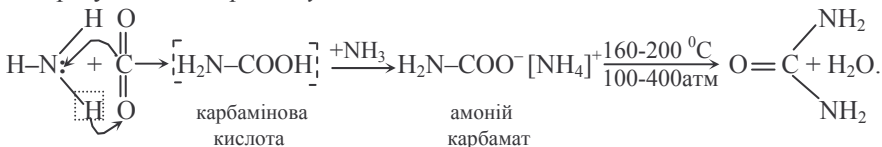
В результаті *р,п-спряження* електронна густина неподіленої пари електронів N-атома сильно зміщена до карбонільної групи, тому аміді майже не проявляють основних властивостей:



Велике практичне значення мають *диметиламід мурашиної кислоти* або N,N-диметилформамід, ДМФА (див. 8.1, с.72) та *діамід карбонатної кислоти* (*сечовина, карбамід*).

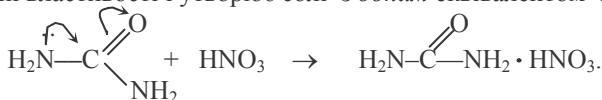
Карбамід в великих кількостях виробляють із вуглекислого газу та аміаку.

При їх взаємодії спочатку утворюється моноамід карбонатної кислоти (амонійна сіль карбамінової кислоти), який при високих тиску і температурі дегідратується до карбаміду:

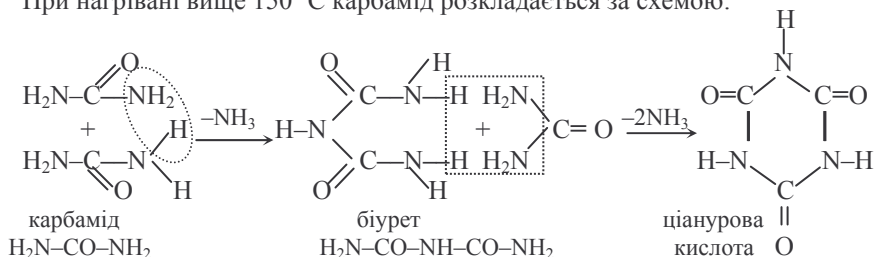


Карбамінова кислота в вільному стані не існує, але утворює стійкі солі (карбамати) та естери (уретани). Уретани застосовуються в медицині як снодійні препарати.

Карбамід – безбарвні, розчинні в воді кристали, має всі властивості амідів, а також специфічні, зумовлені тим, що в його молекулі з одним карбонілом зв'язані дві аміногрупи. За рахунок одної з двох NH₂-груп карбамід зберігає основні властивості і утворює солі з одним еквівалентом сильних кислот:



При нагріванні вище 150 °С карбамід розкладається за схемою:



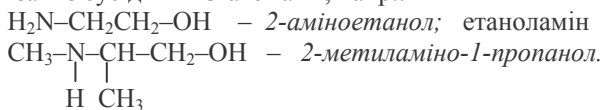
Карбамід вступає в численні реакції, за допомогою яких з нього виробляють різноманітні речовини, зокрема лікарські (напр., снодійні засоби люмінал, веронал та багато інших). В великих кількостях карбамід застосовується для виробництва карбамідоформальдегідних смол (див. розділ 7.2, схеми 7.3, 7.4, с.65). В сільському господарстві карбамід використовується як висококонцентроване азотне добриво (ω(N) = 46,5%) та як добавка до корму тварин (як замітник білкових компонентів). Карбамід – кінцевий продукт білкового обміну в тваринних організмах.

10.4. Аміноспирти

Аміноспиртами називають алифатичні органічні сполуки, в молекулах яких є як гідрокси-, так і аміногрупи

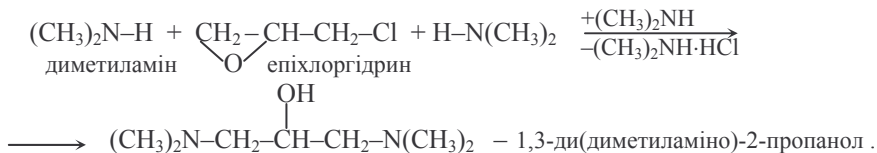
Сполуки, в яких обидві функціональні групи зв'язані з одним С-атомом, нестійкі і розкладаються в момент утворення. Найпростішими і

найважливішими є аміноспирти, в молекулах яких аміно- та гідрокси-групи зв'язані з сусідніми С-атомами, напр.:



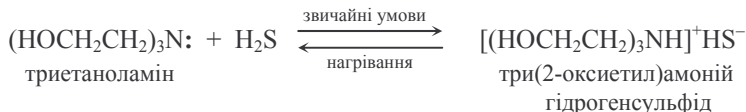
Основні способи добування аміноспиртів:

- 1) відновлення нітроспиртів, які одержують конденсацією нітросполук з альдегідами або кетонами (див. 10.1., с.95;
- 2) алкілування аміаку (див.6.3.,с.59, схема 6.6) та амінів епоксидами:

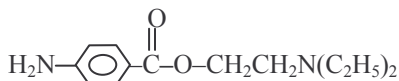


Етаноламіни – густі, легко розчинні в воді рідини з високими $T_{\text{кип}}$, які мають властивості як спиртів, так і амінів.

Аміноспирти застосовують для очищення газів від кислотних домішок (HCl , H_2S , SO_2 тощо). При пропусканні очищеного газу через аміноспирт останній утворює з кислотними домішками нестійкі амонійні солі, які при нагріванні розкладаються:

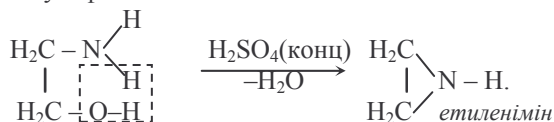


Похідні аміноспиртів використовуються в виробництві ліків. Напр, відомий анестетик *новокаїн* є 2-(діетиламіно)-етиловим естером пара-амінобензойної кислоти:

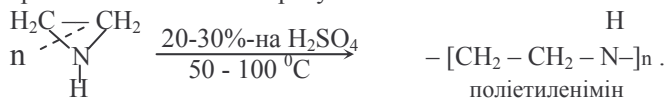


10.5. Найважливіші нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки.

Етиленімін – дуже отруйна рідина ($T_{\text{кип}} 56,7^\circ\text{C}$) з запахом аміаку, змішується з водою та органічними розчинниками, утворюється під дією концентрованої сульфатної кислоти на моноетаноламін:

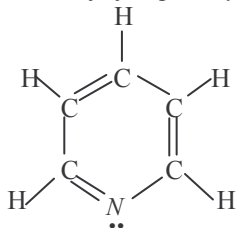


Як і всі 3-членні гетероциклічні сполуки, *етиленімін* легко вступає в реакції з розривом циклу, стійкий тільки в присутності безводного NaOH. В кислих водних розчинах легко полімеризується:

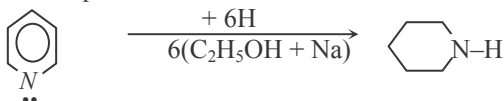


Поліетиленімін є ефективним отверджувачем епоксидних смол.

Молекулу *піридину* можна уявити як молекулу бензену, в якій одна з груп C–H заміщена атомом N. П'ять 2p-електронів C-атомів та 2p-електрон N-атома утворюють *замкнуту систему спряження (π-секстет)*, тому піридин теж має *ароматичний характер* (стійкий до окиснення, вступає в реакції електрофільного заміщення тощо). Проте



електронна густина спряженої системи в молекулі піридину розподілена *нерівномірно* внаслідок її зміщення до електронегативнішого N-атома, тому ароматичність піридину виражена менше, ніж у бензену. Піридин легше вступає в реакції приєднання, напр., на відміну від бензену, гідрується атомарним Гідрогеном в момент його виділення



піперидин

Піридин та піперидин – безбарвні, розчинні в воді отруйні рідини з неприємним запахом. Маючи неподілену пару електронів на атомі Нітрогену, вони проявляють властивості *слабких основ*:



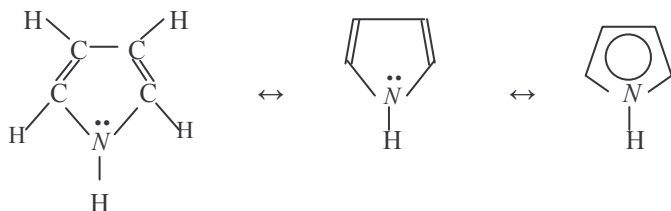
піридиній гідроксид (в розчині);



піридиній хлорид (крист.).

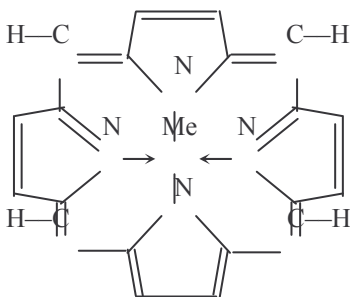
Піридин виділяють із кам'яновугільної смоли і застосовують як полярний органічний розчинник, а також як сировину для виробництва ліків, інсектицидів та барвників.

В молекулі *піролу* ароматичний *π-секстет електронів* утворюється за рахунок спряження 2p-електронів чотирьох C-атомів та *неподіленої електронної пари* N-атома:

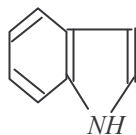


Через участь *неподіленої електронної пари* N-атома в спряженні електронна густина на ньому різко знижена, тому основність піролу дуже низька. За хімічними властивостями пірол нагадує анілін. Продукт повного відновлення піролу – *піролідин* за властивостями – типовий вторинний амін, його основність навіть вища, ніж аміаку.

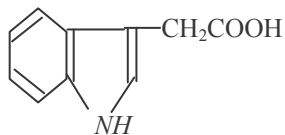
Пірольне та піролідинове кільце входять до складу багатьох біологічно активних природних речовин. Напр., наведений нижче фрагмент є основою значно складніших молекул *хлорофілу* (при $Me = Mg$) та *геміну* (при $Me = Fe$):



Конденсовані ядра бензену та піролу утворюють молекулу *індолу*, залишок якого входить до складу синього природного барвника *індіго* та багатьох біологічно активних речовин:

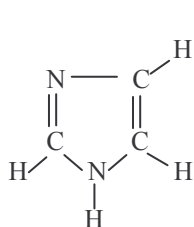


індол

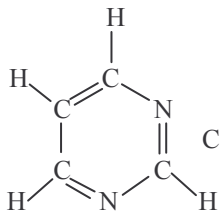


індоліацетатна кислота,
стимулятор росту рослин *гетероауксин*

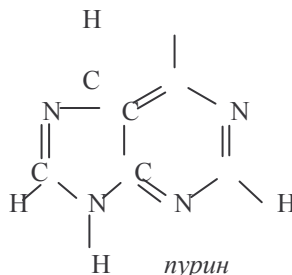
Серед численних гетероциклів з кількома гетероатомами найважливішими є *імідазол*, *піримідин* та *пурін*:



імідазол

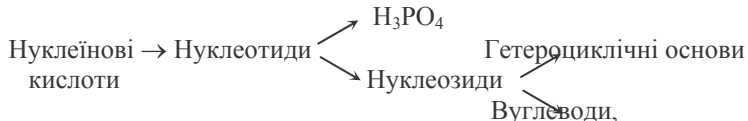


піримідин

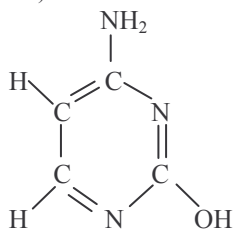


пурин

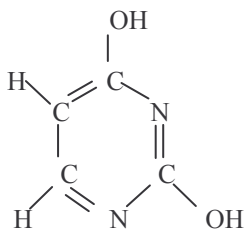
Функціональні похідні піримідину та пурину є основними структурними одиницями **нуклеїнових кислот**. Нуклеїнові кислоти – це високомолекулярні сполуки, які в живих організмах відіграють головну роль в процесах синтезу білків та передачі генетичної інформації. Гетероциклічні основи, що утворюються при їх *гідролізі* за схемою



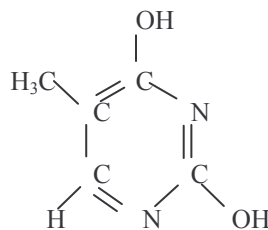
– це суміш *піримідинових* (цитозин, урацил, тимін) та *пуринових* (аденін, гуанін) основ:



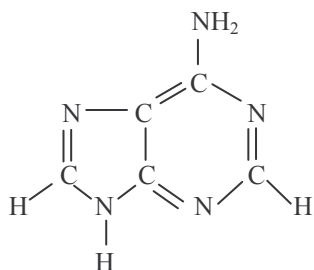
цитозин



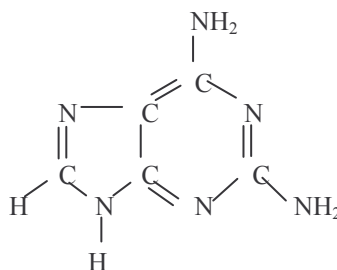
урацил



тимін

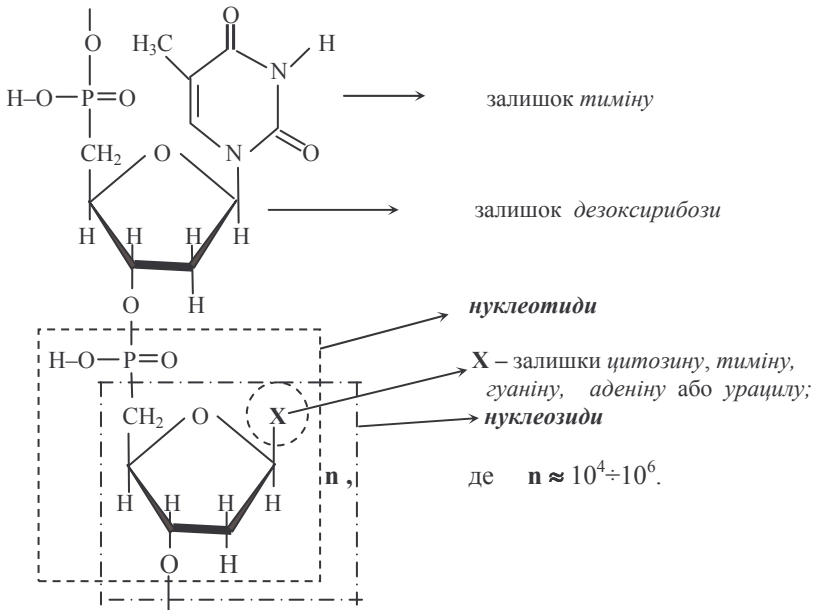


аденін



гуанін

Нижче наведена схема будови ділянки ланцюга *дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК)*.



Послідовністю нуклеотидів в молекулах *ДНК* закодowana спадкова інформація живих організмів. *Рибонуклеїнові кислоти (РНК)* відрізняються від *ДНК* тим, що в їх молекулах місце залишків дезоксирибози займають залишки рибози.

10.6. Амінокислоти

Амінокислотами називають органічні сполуки, в молекулах яких є як *аміно-*, так і *карбоксильні* групи.

Амінокислоти відрізняються між собою числом та взаємним положенням аміно- та карбоксильних груп в молекулі, а також складом та будовою їх вуглецевого скелету (Табл. 10.3).

Найважливіші способи добування α -амінокислот:

1. гідроліз білків;
2. амінування солей хлорзаміщених карбонових кислот аміаком

Таблиця 10.3

Деякі амінокислоти та їх номенклатура

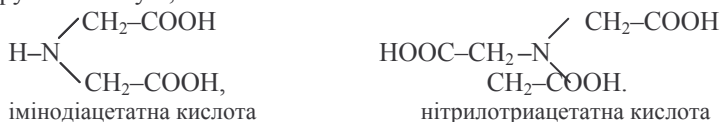
Формула	Назва за номенклатурою		
	раціональною	IUPAC	біохімічною*
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	аміно-ацетатна	аміно-етанова	гліцин
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -аміно-пропіонова	2-аміно-пропанова	аланін
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -аміно-ізомасляна	2-аміно-3-метил-бутанова	валін**
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	–	2-аміно-4-метил-пентанова	лейцин**
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	–	2-аміно-3-метил-пентанова	ізолейцин**
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -аміно- β -феніл-пропіонова	2-аміно-3-феніл-пропанова	фенілаланін**
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -аміно- β -окси-пропіонова	2-аміно-3-окси-пропанова	серин
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	–	–	метіонін**
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	–	2-аміно-1,5-пентандіова	глутамінова кислота
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α, ϵ -діаміно-капронова	2,6-діаміно-гексанова	лізин**
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{NH} \end{array}$	–	2-піролідин-карбонова	пролін
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	–	2-аміно-3-(3-індоліл)-пропанова	триптофан**
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	ϵ -аміно-капронова	6-аміно-гексанова	–

* Біохімічні назви мають тільки амінокислоти, виділені з природних білків.

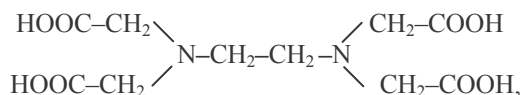
** Незамінні амінокислоти.

та –COOH-груп $pH_i \neq 7$. Як видно з наведених вище рівнянь, амінокислоти – це органічні **амфоліти**, які реагують як з кислотами, так і з основами з утворенням солей.

Амінокислоти вступають в усі реакції, властиві амінам та кислотам, а також в реакції, зумовлені *взаємним впливом* присутніх в їх молекулах *аміно-* та *карбоксильних* груп. Так, з катіонами важких металів амінокислоти утворюють *внутрішньокмлексні* солі. Особливо стійкі комплекси утворюють синтетичні амінокислоти з двома або більшим числом COOH-груп в молекулі, які називають **комплексонами**:



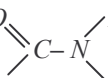
Одним із найефективніших комплексонів є *етилендіамінтетраацетатна кислота*



яка з більшістю катіонів утворює стійкі водорозчинні комплекси. Динатрієва сіль цієї кислоти під технічною назвою *трилон Б* широко застосовується в хімічній та фармакологічній промисловості для практично повного вилучення з води катіонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо.

10.7. Білки

Білками називають природні органічні високомолекулярні сполуки, макромолекули яких побудовані із залишків α -амінокислот, зв'язаних між собою пептидними групами $O=C-NH$ (спрощено –CO–NH–).



Білки, до складу яких входять *тільки* залишки амінокислот, називаються *простими* білками або *протеїнами*. Складні білки, при гідролізі яких, крім амінокислот, утворюються й інші речовини (H_3PO_4 , вуглеводи, гетероциклічні основи), називаються *протеїдами*.

Більше 50% сухої маси тваринних клітин є білками, функціонування яких є основою життєдіяльності організмів. Білки є основою опорних, м'язових та покривних тканин (кісток, хрящів, сухожиль, рогів, копит, шкіри, шерсті, натурального шовку тощо). Білками є також гормони, ензими, ферменти, антибіотики, природні пігменти і токсини.

Макромолекули білків можна розглядати як результат *поліконденсації* великого числа амінокислот $H_2N-CH(R)-COOH$ за рахунок взаємодії аміногрупи одної молекули з карбоксильною групою іншої. Молекули *двох* амінокислот можуть сполучатися двома різними способами а) і б):

Послідовність амінокислотних залишків в поліпептидному ланцюгу молекули білка називається його **первинною** структурою.

Між $-\text{CO}-$ та $-\text{NH}-$ групами різних ділянок поліпептидних ланцюгів утворюються водневі зв'язки, за рахунок яких ці ланцюги набувають певної форми: скручуються в спіралі (глобулярні білки) або витягуються і орієнтуються взаємно паралельно (фібрилярні білки).

Особливості форми поліпептидних ланцюгів називають **вторинною** структурою білків.

В бокових замісниках R деяких амінокислотних залишків поліпептидів є групи $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ та $-\text{OH}$, за рахунок яких між окремими ділянками молекул білків утворюються сольові (іонні), ковалентні (дисульфідні), водневі та інші зв'язки. В результаті молекули скручуються в "клубки" (глобули) або набувають іншої, строго визначеної для даного білка просторової конфігурації.

Просторову конфігурацію поліпептидних ланцюгів називають **третинною** структурою білків.

Нарешті, макромолекули багатьох білків мають і **четвертинну** структуру. Такі макромолекули складаються з декількох поліпептидних "клубків" (структурних субодиниць), зв'язаних між собою за рахунок сил Ван дер Ваальса або водневих зв'язків, але не зв'язаних ковалентно.

Всі білки – тверді речовини, які можуть зберігати природну форму або виділяються у вигляді порошоків, деякі можна одержати в кристалічній формі. Білки нерозчинні в органічних розчинниках, більшість розчиняється в лугах, багато білків розчинні в воді і розведених розчинах кислот та деяких солей. В молекулах білків є як аміно-, так і карбоксильні групи, тому вони, як і амінокислоти, амфотерні. Ізоелектричні точки білків pH_i , тобто значення pH їх розчинів, при яких число позитивно та негативно заряджених груп в їх макромолекулах однакове, знаходяться в межах від $<1,0$ до $10,6$. Різниця в значеннях pH_i дозволяє розділяти білки методом електрофорезу.

Користуючись розчинами різних солей та з різними значеннями pH , можна виділити із сумішей індивідуальні білки та очистити їх від домішок. При гідролізі білків утворюється ≈ 20 α -амінокислот $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$ L-ряду в різних співвідношеннях. Молекулярні маси білків коливаються від кількох тисяч до кількох мільйонів а.о.м..

При нагріванні вище $+60$ $^{\circ}\text{C}$, дії органічних розчинників, кислот ($\text{pH}<3$), лугів ($\text{pH}>10$), розчинів солей важких металів тощо білки втрачають біологічну активність, розчинність та інші властивості. Це явище називається денатурацією білків. При денатурації руйнуються всі рівні структурної організації білків за винятком розриву пептидних зв'язків.

Природні білки синтезуються в рослинах – із неорганічних речовин, в тваринних організмах – із амінокислот під дією біокаталізаторів (ензимів). Амінокислоти в тваринних організмах утворюються в результаті гідролізу рослинних або тваринних білків, які поступають з їжею. Із простіших

(небілкових) речовин в людському організмі можуть синтезуватися лише деякі амінокислоти, які називають *замінними*, тому доросла людина повинна споживати $\approx 100\text{г}$ білків за добу. Ці білки мусять містити залишки *незамінних амінокислот* (див. Табл. 10.3), інакше їжа буде неповноцінною, і організм, який потребує для свого розвитку (тобто *біосинтезу власних білків*) *повного* набору амінокислот, може загинути. В рослинній їжі білків дуже мало, вони часто не містять деяких незамінних амінокислот, тому останнім часом розроблені промислові способи виробництва деяких незамінних амінокислот, напр. лізину (див. с.106), для додавання в їжу.

В 1953р Ф.Сенгер вперше встановив первинну структуру гормона *інсуліну*, молекула якого складається з двох поліпептидних фрагментів (із 21 і 30 залишків амінокислот), зв'язаних *дисульфідним* містком $-S-S-$, а в 1963р Х. Цан здійснив повний синтез інсуліну. Згодом була розшифрована первинна структура кількох сотень найпростіших білків, деякі з них синтезовані штучно.

Детальніший розгляд білків виходить за межі даного посібника.

11. КОРОТКА ХАРАКТЕРИСТИКА, ДОБУВАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТОРГАНІЧНИХ СПОЛУК (ЕОС)

Елементорганічними називають органічні сполуки (в тому числі і високомолекулярні), до складу яких, крім атомів С, Н, О, N та галогенів, входять атоми інших елементів, **безпосередньо** зв'язані з атомами Карбону.

В таких сполуках зв'язки Карбон-неметал ковалентні, а характер зв'язків Карбон-метал залежить від *електронегативності металу* (Табл. 11.1).

Таблиця 11.1

Ступінь іонності зв'язків між атомами Карбону та деяких металів

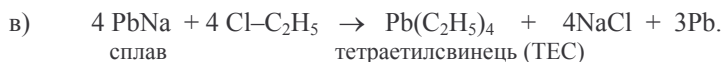
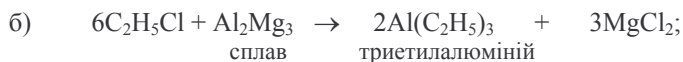
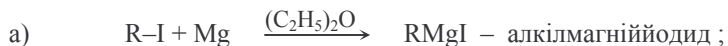
Зв'язок	C-K	C-Ca, C-Li	C-Mg	C-Al	C-Zn	C-Pb, C-Sn	C-Hg
% іонності	51	43	35	22	18	12	9

Елементорганічні сполуки (ЕОС) з ковалентними малополярними зв'язками *елемент-Карбон* леткі і розчинні в органічних розчинниках, а металорганічні сполуки з високополярними та іонними зв'язками *метал-Карбон* – нелеткі і практично нерозчинні в органічних розчинниках.

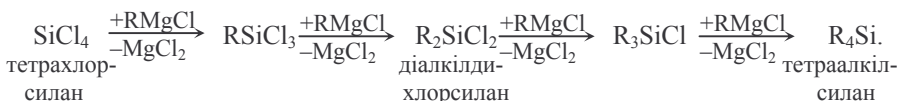
ЕОС, особливо сполуки As, Be, Sb, Pb, Tl, Hg, а також деякі сполуки Si, Sn та P, дуже токсичні. Деякі ЕОС пригнічують життєдіяльність нижчих організмів (грибів, бактерій), завдяки чому застосовуються в техніці, медицині, сільському господарстві для захисту від них.

Загальні *способи добування* ЕОС можна поділити на три групи:

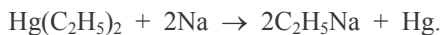
1. Реакції *простих (елементарних) речовин* з галоген алканами



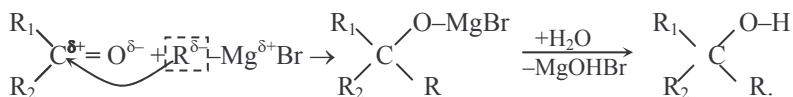
2. Реакції металорганічних сполук з галогенідами електронегативніших елементів



3. Реакції металорганічних сполук з електропозитивнішими металами



Магнійорганічні сполуки $RMgX$ стійкі тільки в абсолютно сухих середовищах в атмосфері азоту. Їх розчини в безводному діетиловому етері під назвою "реактиви Гріньяра" широко застосовуються для синтезу в першу чергу спиртів із речовин, що містять $C=O$ -групи, за схемою:



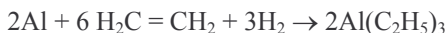
З формальдегіду ($R_1 = R_2 = H$) утворюються *первинні*, з інших альдегідів ($R_1 = H$; $R_2 =$ алкіл або арил) – *вторинні*, а з кетонів ($R_1 = R_2 =$ алкіл або арил) – *третинні* спирти.

Дія вуглекислого газу на реактиви Гріньяра – універсальний спосіб синтезу карбонових кислот:



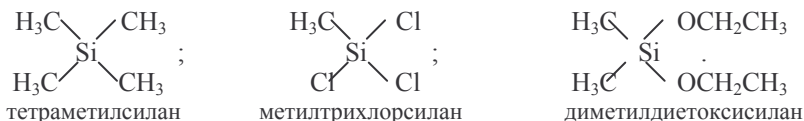
Алюмінійорганічні сполуки – безбарвні рідини, які дуже легко окиснюються (на повітрі самозагораються!), бурхливо реагують з водою. Найважливіше застосування алюмінійалкілів – як *каталізаторів полімеризації олефінів та дієнів* у виробництвах поліетилену низького тиску та *стереорегулярних каучуків*. Промисловий спосіб виробництва

алюмінійалкілів – безпосередня взаємодія металічного алюмінію з олефіном та воднем:

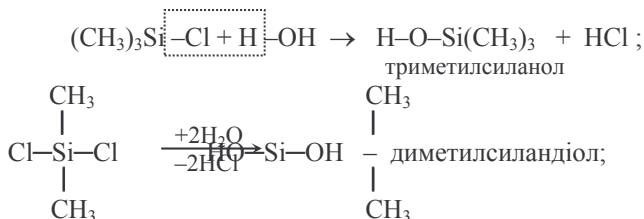


Розчин *тетраетилсвинцю (ТЕС)* в хлоретані – ефективний антидетонатор для моторного пального, проте його застосування останнім часом різко обмежується через високу токсичність.

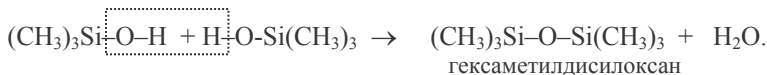
Силіційорганічні сполуки загальної формули $\text{R}-(\text{SiR}_2)_n-\text{SiR}_3$ (де $n \geq 1$, а R – алкіл, арил, галоген, Н, алкокси- або арилокси-група) можна вважати органічними похідними *силану* SiH_4 :



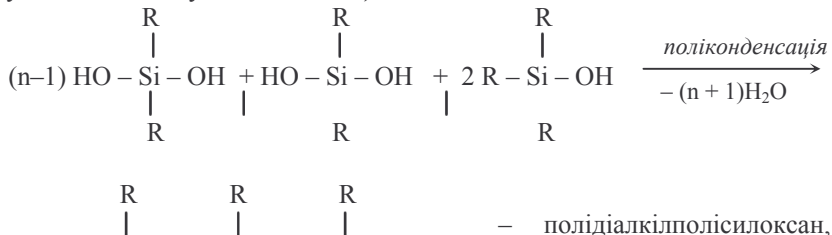
Повністю алкіловані силани, напр., тетраметилсилан, за хімічною інертністю наближаються до алканів, тоді як алкілхлорсилани дуже легко гідролізуються за рівняннями:

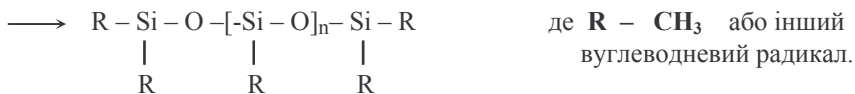


Продукти гідролізу, в яких OH-групи безпосередньо зв'язані з атомами Si, називаються *силанолами*. На відміну від алканолів, силаноли дуже нестійкі, і в момент утворення конденсуються в *силоксани* за схемою:



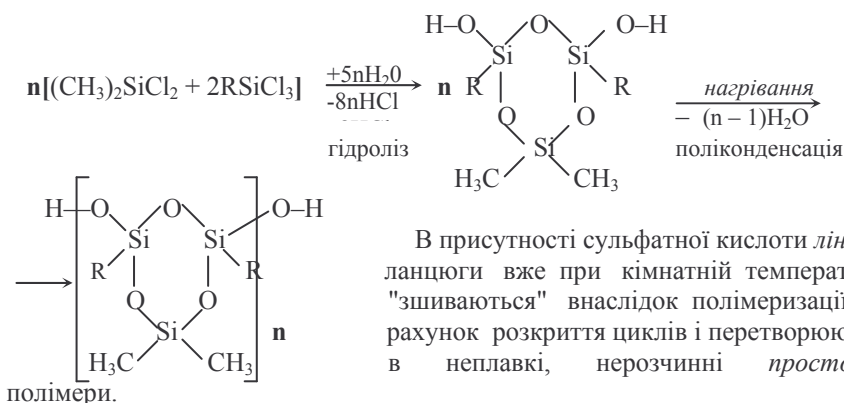
Продукти гідролізу діалкілдіхлорсиланів з домішкою триалкілхлорсиланів вступають в спільну *поліконденсацію* за схемою





В залежності від співвідношення реагентів та умов реакції утворюються лінійні полімери з різним ступенем поліконденсації. Полідиметилсилоксани ($\text{R} = \text{CH}_3$) з низькими значеннями n – рідини або в'язкі смоли, коли ж їх молекулярна маса становить $0,5 \div 3,0 \cdot 10^6$ а.о.м., – це еластomers (силіконові каучуки).

В результаті спільної *гідролітичної поліконденсації* діалкілдіхлорсиланів з алкілтрихлорсиланами RSiCl_3 утворюються лінійні полімери з циклічними структурами в ланцюгу, напр.:



В присутності сульфатної кислоти лінійні ланцюги вже при кімнатній температурі "зшиваються" внаслідок полімеризації за рахунок розкриття циклів і перетворюються в неплавкі, нерозчинні просторові

Гідролітична поліконденсація алкіл- та арилхлорсиланів $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$, де $1 \leq x \leq 3$, в присутності кислот як каталізаторів є основним способом виробництва силіційорганічних полімерів – **поліорганосилоксанів**.

Основний ланцюг макромолекул поліорганосилоксанів $-\left[\text{Si}-\text{O} \right]_n-$ складається із атомів, зв'язаних дуже міцними *силоксановими* зв'язками $\text{Si}-\text{O}$ (табл. 11.2).

Таблиця 11.2.

Енергія зв'язків атомів **Si** та **C** з деякими іншими атомами

Зв'язок	Езв, кДж/моль	Зв'язок	Езв, кДж/моль
Si – O	445	C – O	359
Si – Si	222	C – C	348
Si – H	319	C – H	414
Si – F	567	C – F	487
Si – C	328		

12. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНІЧНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК (ВМС)

12.1. Класифікація органічних високомолекулярних сполук

Органічними ВМС (полімерами) називають органічні речовини, середня молекулярна маса яких становить від кількох тисяч до мільйонів ($10^3 \leq \overline{M}_r \leq 10^6$) а.о.м.

В будівництві давно і широко застосовуються такі *природні* органічні ВМС як деревина, природні смоли, дьогті, бітуми, асфальти тощо. Останнім часом зростає застосування конструкційних, плівкоутворюючих, клеючих та інших матеріалів, основою яких є *штучні* та *синтетичні органічні ВМС*.

За походженням органічні ВМС діляться на *природні, штучні та синтетичні*. Серед природних ВМС найважливіші: *білки* (в тому числі шкіра, вовна, натуральний шовк), нуклеїнові кислоти, *целюлоза* (клітковина), *крохмаль, натуральний каучук, бітуми, смоли*.

Штучними ВМС називають продукти хімічної модифікації природних полімерів, напр., різноманітні похідні целюлози (метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, інші етери та естери целюлози). *Синтетичними називають ВМС, які одержують із низькомолекулярних речовин методами полімеризації або поліконденсації*.

За елементним складом ВМС діляться на *власне органічні та елементорганічні*.

За складом основного ланцюга (скелету) макромолекул ВМС діляться на *карболоанцюгові* (основний ланцюг їх макромолекул складається тільки із атомів С) та *гетероланцюгові* (в основний ланцюг, крім С, входять атоми О, N, P, S, Si тощо).

Полімери – продукти полімеризації *одного мономера* називають *гомополімерами*, продукти спільної полімеризації (співполімеризації, або кополімеризації) *двох або більше мономерів* називають *кополімерами*.

За будовою ВМС діляться на *лінійні, циклолінійні, розгалужені та просторові (сітчасті)*. В залежності від взаємної орієнтації мономерних ланок в основному ланцюгу полімери можуть бути *нерегулярними або стереорегулярними*.

За фізико-механічними властивостями ВМС діляться на *еластомери, термопластичні (термопласти) та термореактивні (реактопласти)*.

Еластомерами називають полімери, які перебувають в високоеластичному стані (тобто здатні до значних оборотних деформацій) в усьому інтервалі температур їх експлуатації. *Термопластичними називаються розчинні полімери, які при нагріванні розм'якшуються (плавляться) і переходять у в'язкотекучий стан*. Полімери, які при нагріванні в результаті необоротної хімічної реакції переходять в *неплавкий і нерозчинний* стан, називаються *термореактивними або реактопластами*.

При подальшому нагріванні реактопластів до достатньо високих температур починається їх хімічне руйнування (*термічна деструкція*) без плавлення.

12.3. Загальні поняття про фізико-механічні властивості полімерів та полімерних матеріалів

В величезних молекулах (*макромолекулах*) органічних полімерів атоми зв'язані між собою *неполярними* або *малополярними ковалентними* зв'язками. Основою макромолекул є довгі ланцюги із атомів вуглецю, а також атомів деяких інших елементів (O, N, S, Si, P), зв'язаних між собою одинарними σ -зв'язками, під кутами, близькими до $109^{\circ}28'$ (sp^3 -гібридизація). Можливість *внутрішнього обертання* одних фрагментів макромолекул відносно *інших* навколо σ -зв'язків є *причиною гнучкості та еластичності полімерів*. Напр., згинання кусочка поліетилену $-(CH_2CH_2)_n-$ здійснюється через велике число обертів фрагментів його макромолекул навколо C—C-зв'язків (рис. 12.1).

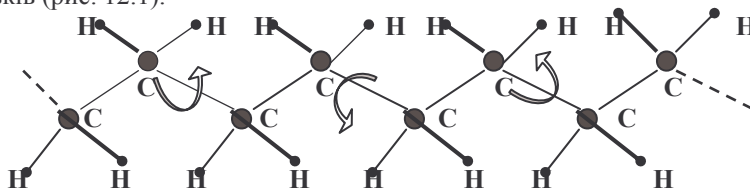


Рис. 12.1. Схематична модель фрагмента макромолекули поліетилену $-(CH_2-CH_2)_4-$.

Головним критерієм придатності матеріалу для виготовлення з нього певних виробів і конструкцій є його *здатність зберігати* свої *форму* (міцність, стійкість до *механічного* руйнування) та *склад* (стійкість до *хімічного* руйнування).

Зміна форми тіла під дією зовнішніх сил називається *деформацією*. Деформація може бути *пружною* або *пластичною*. Якщо під дією зовнішніх сил відбувається лише зміна валентних кутів та збільшення відстаней між структурними одиницями твердого тіла, то в тілі виникають *внутрішні напруження*, під дією яких його структурні одиниці (атомі, молекули, іони) прагнуть повернутися в вихідний стан. В цьому випадку після припинення дії зовнішньої сили тіло поновлює свою форму. Така деформація, яка повністю зникає після припинення дії зовнішньої сили, називається *пружною*. Якщо ж зовнішня сила перевищує межу пружності тіла, тобто приводить до повного розриву зв'язків між частиною його структурних одиниць або до їх взаємного зміщення, то деформація стає *необоротною* і називається *пластичною*. Поступове зростання деформації матеріалу при його тривалому постійному навантаженні називається *повзучістю*.

Здатність матеріалів зберігати твердість при нагріванні називається *теплостійкістю*. Верхньою межею теплостійкості матеріалу вважається температура, при якій під дією мінімальних навантажень деформація відсутня. Залежність величини деформації матеріалу від температури графічно виражається його *термомеханічною кривою*, для побудови якої неперервно реструють величину деформації **D** слабо навантаженого зразка матеріалу при його повільному нагріванні.

Як відомо, речовини можуть перебувати в *кристалічному* (просторово впорядкованому) або *аморфному* (невпорядкованому) стані. При нагріванні *кристалічних речовин* їх *деформованість* (здатність деформуватися) майже не змінюється аж до температури плавлення, при якій деформованість *стрибокподібно* зростає. При подальшому нагріванні деформованість розплаву зростає *лінійно* (рис. 12.2.,а).

При нагріванні *аморфної* речовини після досягнення *температури склування* $T_{скл}$ її деформованість швидко зростає до *температури текучості* $T_{тек}$, і продовжує *лінійно* зростати при подальшому нагріванні (рис. 12.2,б). Замість *точки плавлення* тут має місце *інтервал розм'якшення* аморфної речовини.

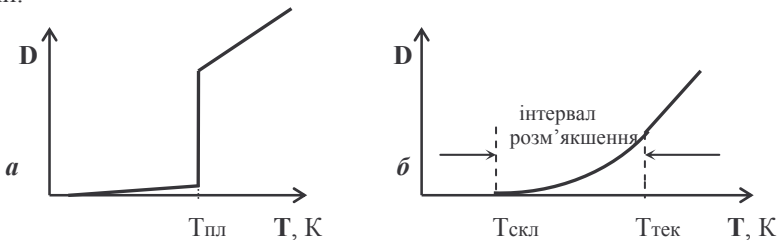


Рис. 12.2. Термомеханічні криві кристалічного (а) та аморфного (б) станів речовин.

Текучістю називається *необоротна деформація тіла під дією власної маси*

Для лінійних полімерів звичайним є аморфний або частково кристалічний стан. При нагріванні такі полімери поступово переходять від *пружно-твердого* (скловидного) через *високоеластичний* до *в'язкотекучого стану* (рис.12.3.).

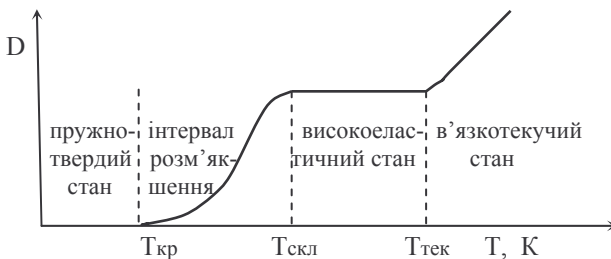


Рис. 12.3. Термомеханічна крива лінійного аморфного полімера.

При нагріванні полімерів вище температури текучості їх деформованість лінійно зростає. При охолодженні скловидних полімерів нижче *температури крихкості* $T_{кр}$ втрачається рухомість окремих ланок макромолекул відносно інших, тобто втрачається пружність полімерів, вони стають крихкими. В високоеластичному стані ($T_{скл} < T < T_{тек}$) енергія теплового руху достатня для подолання взаємного притягання *окремих ділянок* сусідніх макромолекул, а у *в'язкотекучому стані* ($T > T_{тек}$) ця енергія вже достатня для *зміщення цілих макромолекул* відносно інших.

Здатність полімерів зберігати хімічний склад і будову при нагріванні називається *термостійкістю*. Кількісний критерій термостійкості – *температура деструкції* T_d , при якій починається інтенсивна втрата маси матеріалу.

Пластичні конструкційні матеріали на основі органічних полімерів (ОВМС) називають *пластичними масами (пластмасами)*. Їх пластичність дозволяє виготовляти з них вироби методами пластичної деформації при підвищеній температурі – гарячого пресування, лиття під тиском (*екструзії*). Лише деякі з полімерів (напр., фторопласти) застосовуються як конструкційні матеріали без будь-яких добавок. Для одержання полімерних матеріалів з необхідними властивостями на основі більшості ОВМС до них додають різні добавки: *наповнювачі, пластифікатори, антиоксиданти, антиозонанти, антистатиками, антипірени, барвники* тощо.

Для підвищення механічної міцності і теплостійкості та зниження прозучості полімерів до них додають *наповнювачі* – мінеральні порошки (крейду, пісок), скляні мікрокульки, тирсу, технічний вуглець (сажу), скляні та азбестові волокна та тканини, деревну стружку, папір, картон тощо. Зміцнюючий вплив наповнювачів можна пояснити адсорбцією макромолекул полімера на поверхні наповнювача, в результаті чого зростає впорядкованість структури, а, отже, і міцність полімерного матеріалу. Чим дрібніші частинки наповнювача, тим вища міцність одержаного матеріалу. Зерна і волокна наповнювача перешкоджають поширенню тріщин в матеріалі. Має значення також здешевлення виробів за рахунок заміни частини полімера в їх об'ємі дешевим наповнювачем. Так, наймасовіша шинна гума містить 6 добавок, причому $\approx 50\%$ її маси становить наповнювач – сажа. В будівництві широко застосовуються *склопластики* – полімерні матеріали, в яких наповнювачем служить скловолокно товщиною $\approx 14-16 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ або тканина з нього. Вміст наповнювача сягає 65% від маси склопластика. За міцністю склопластики наближаються до сталі. Особливою групою полімерних матеріалів є *піно-* та *поропласти*, в яких наповнювачем служить повітря або вуглекислий газ. Вони представляють собою тверді піни, в яких мікробульбашки газу розділені тонкими перегородками полімера, густина таких матеріалів становить від 15 до 500 кг/м^3 , а теплопровідність в 10-30 разів менша, ніж у деревини. Пінопласти широко застосовуються як легкі вискоєфективні тепло- і звукоізоляційні матеріали. В вигляді твердої піни можна одержати

Спільна полімеризація суміші різних мономерів називається *кополімеризацією*, а її продукти – *кополімерами*. Методи кополімеризації дозволяють на основі обмеженого числа доступних мономерів, міняючи співвідношення мономерів в суміші та умови процесу, одержувати численні кополімери з наперед заданими властивостями.

Загальні поняття, що стосуються полімеризації, механізм вільно-радикальної полімеризації етилену, а також добування деяких інших найважливіших полімерів розглянуто вище (див. розділи 5.2.2, с.33; 5.4.2., с. 39; 7.2., с.66; 8.2, с.73-74; 6.4., с.59 та 10.5, с.103). В даному розділі наводяться схеми добування не розглянутих раніше важливих полімерів та кополімерів, коротка характеристика їх властивостей та напрями застосування.

12.3.1. ОБМС на основі мономерів з одним C=C-зв'язком в молекулі

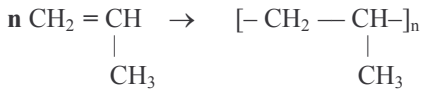
В сучасній промисловості полімеризацією етилену (див. розділ 5.2.2, с.33) в різних умовах виробляються *три типи поліетилену*. В присутності “слідів” O_2 як *ініціатора* полімеризації при високих (190-300 $^{\circ}C$) температурах і тиску (1300–2500атм). за *вільнорадикальним* ланцюговим механізмом утворюється полімер, який називають *поліетиленом високого тиску (ПЕВТ)*. В присутності *комплексних металорганічних* каталізаторів при тиску ≈ 10 атм та температурі 70-80 $^{\circ}C$ за *координаційно-іонним* механізмом утворюється *поліетилен низького тиску (ПЕНТ)*. В присутності оксидів деяких перехідних металів етилен полімеризується за *іонним* механізмом при P=35-40 атм і температурі 125–130 $^{\circ}C$, одержаний полімер називається *поліетилен середнього тиску (ПЕСТ)*. Порівняльна характеристика поліетилену різних типів наведена в табл. 12.1..

Таблиця 12.1.

Властивості поліетилену.

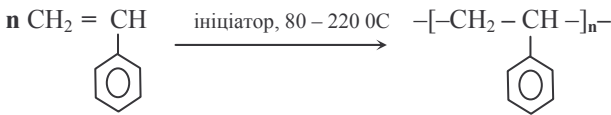
Показники	ПЕВТ	ПЕНТ	ПЕСТ
М, а.о.м.	30 – 400 тис.	50 – 800 тис.	50 – 800 тис.
ρ , г/см ³	0,92.- 0,93	0,954 – 0,96	0,96 – 0,968
T _{пл} , $^{\circ}C$	103 – 110	132 – 134	128 – 135
T крижкості, $^{\circ}C$	- 80 – -120	-70 – -150	-70 – -140
Водопоглинання, % за 30 діб	0,02	0,005	< 0,01
Міцність на розтяг, кг /см ²	170 –100	450 – 180	400 – 180
Міцність на згин, кг /см ²	200 – 170	400 – 200	–
Твердість за Брінеллем, кгс/мм ²	1,7 – 2,5	4,9 – 6,0	6,0 – 6,8
Електрична міцність, кВ/мм	28 – 36		

Поліпропілен одержують полімеризацією пропілену в присутності комплексного металорганічного каталізатора $AlCl_3 \cdot nTiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ при 70-80 $^{\circ}C$ і тиску 5-10 кгс/см² :



Від поліетилену цей полімер відрізняється вищими міцністю і теплостійкістю ($T_{\text{пл}} = 172-175 \text{ } ^\circ\text{C}$) та ще меншим водопоглинанням, що значно розширює можливості його застосування порівняно з поліетиленом (напр., для виготовлення труб *гарячого* водопостачання).

Полістирен (полістирол) утворюється при полімеризації *стирену* (стирол, вінілбензен, фенілетилен) за схемою :




Цей безбарвний, *прозорий*, твердий, але крихкий полімер відзначається високою хімічною стійкістю і практично *абсолютною водостійкістю*. Крім областей, в яких застосовуються поліетилен та поліпропілен, полістирол застосовується для виробництва *іонообмінних смол (іонітів)*. *Пінополістирен* – дуже легкий пакувальний та тепло- і звуко-ізоляційний матеріал. Полімери та кополімери на основі стирену займають третє місце в світовому виробництві пластмас.

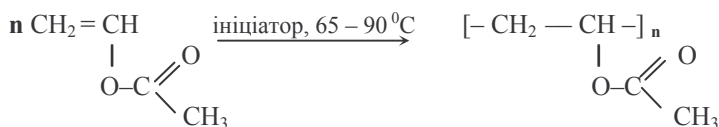
Коротка характеристика найбільш поширених промислових полімерів на основі *вінілових* мономерів $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{X}$ наведена в таблиці 12.2.

Таблиця 12.2.

Властивості деяких полімерів формули $\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{X}}{\text{CH}} - \right]_n$

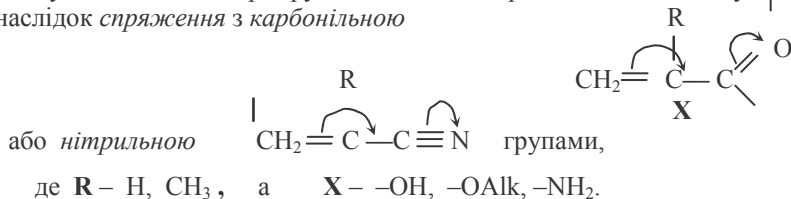
Показники	Поліпропілен, -CH ₃	Полістирен, 	Полівінілхлорид, -Cl
ρ , г/см ³	0,92 ÷ 0,93	1,05	1,35 ÷ 1,43
$T_{\text{пл}}$ (Тскл), ⁰ С	172	93 ÷ 100	78 ÷ 105
$T_{\text{крихкості}}$, ⁰ С	–	90	– 90 ÷ 40
Міцність на розтяг, кгс/см ²	300 ÷ 350	350 ÷ 500	400 ÷ 600
Міцність на згин, кгс/см ²	–	800 ÷ 1000	800 ÷ 1200
Твердість за Брінеллем, кгс/мм ²	–	14 ÷ 20	13 ÷ 16
Електрична міцність, кВ/мм	28 ÷ 40	20 ÷ 25	35 ÷ 45

Полімеризацією *вінілацетату* одержують **полівінілацетат (ПВА)**.

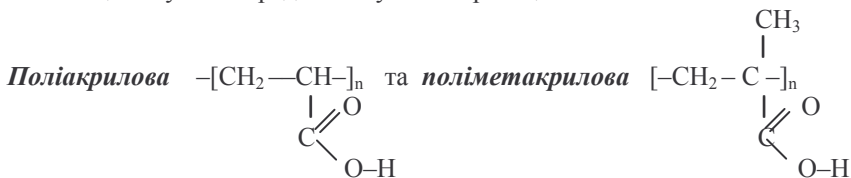


Завдяки високій адгезії до різних матеріалів цей безбарвний твердий полімер застосовується як основа лаків, клеїв, водоемульсійних фарб.

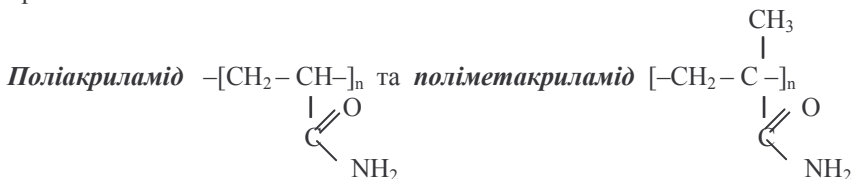
Велику групу цінних полімерів складають продукти полімеризації **акрилової** та **метакрилової кислот**, їх **естерів**, **нітрилів** та **амідів**. В молекулах цих мономерів рухливість π -електронів $\text{C} = \text{C}$ -зв'язку *підвищена* внаслідок *спряження* з карбонільною



Реакційна здатність цих мономерів значно вища, ніж етилену, тому вони полімеризуються *самовільно* вже при кімнатній і навіть нижчих температурах. Для запобігання полімеризації таких мономерів при їх виробництві і зберіганні до них додають *інгібітори полімеризації* – речовини, які зв'язують активні радикали в неактивні продукти, обриваючи таким чином ланцюгову вільнорадикальну полімеризацію.

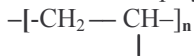


кислоти – водорозчинні *поліелектроліти (H-катіоніти)*. Полімери та *кополімери* цих кислот з іншими мономерами застосовуються як іонообмінні смоли, емульгатори, флокулянти, їх водні розчини або суспензії застосовуються для надання *водонепроникності* бетонам та іншим пористим матеріалам.



– розчинні в воді та органічних розчинниках, легко вступають в різноманітні реакції (*полімераналогічні перетворення*) за участю амідних груп. Поліакриламід та його *кополімери* з іншими мономерами знаходять різноманітне застосування, в тому числі як структуроутворювачі для закріплення ґрунтів.

Полімеризацією нітрилу акрилової кислоти (*акрилонітрилу*) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ одержують *поліакрилонітрил*



|
 $\text{C} \equiv \text{N}$, з якого виготовляють синтетичне волокно *нітрон*.

Велике значення мають різноманітні кополімери акрилонітрилу з іншими мономерами, напр., його кополімер з дивінілом – масло-, бензостійкий *бутадієн-нітрильний* каучук.

Полімеризацію найважливіших *естерів* акрилової та метакрилової кислот див. в розділі 8.2., с. 74-75.

Особливе місце серед ОВМС займають полімери та кополімери *тетрафторетилену* $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (синтез мономера та схему його полімеризації див. розділ 6.2., с.52) та *трифторхлоретилену* $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$.

Політетрафторетилен $[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2-]_n$ (технічні назви – *фторопласт-4, тефлон, фторлон-4*) – твердий, високоплавкий ($T_{\text{пл}} = 327 \text{ }^\circ\text{C}$), білий непрозорий, хімічно найстійкіший, біологічно абсолютно інертний полімер. Він не горить, на нього не діють гарячі концентровані кислоти, луги, окисники та інші агресивні речовини.

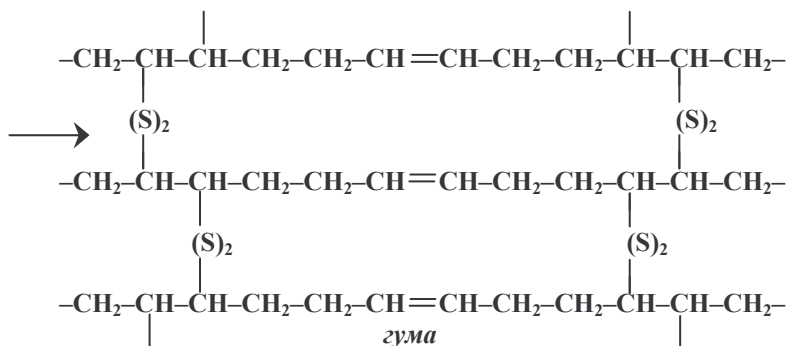
Причини унікальних властивостей повністю фторованих полімерів – висока енергія зв'язку C-F (див. табл. 12.3) та ефективне *екранування* вуглецевого скелету макромолекул атомами F.

Таблиця 12.3.

Енергія деяких хімічних зв'язків

Зв'язок	C – H	C – C	C – O	C – N	C – F
Езв, кДж/моль	373 - 413	≈ 350	358	305	486

Крім того, С-атоми основного ланцюга політетрафторетилену, зв'язані з атомами *максимально електронегативного* елемента Флуору, перебувають в *максимально окисненому стані* і тому стійкі до дії інших окисників. В звичайних органічних ВМС, напр., в поліетилені, Карбоновий ланцюг оточений атомами Гідрогену, які *вдвічі менші* від F і тому *не екранують* С-атоми. Крім того, зв'язки C-H значно *слабкіші* (див. Табл. 12.2.), а Н-атоми легко окиснюються. З приводу цих особливостей фторопластів один із спеціалістів з хімії фтору Дж. Саймон сказав: *'Фторопласти мають алмазне серце і шкіру носорога.'*



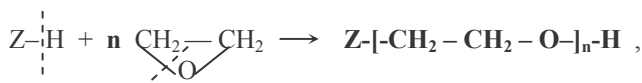
В 50-і роки були розроблені методи *стереорегулярної полімеризації* дивінілу та ізопрену з застосуванням металорганічних каталізаторів. *Стереорегулярні дивініловий та ізопреновий каучуки* практично не поступаються натуральному. Зараз у світі виробляються 8 типів синтетичних каучуків загального призначення (для виробництва шин, прогумованих тканин, гумових труб, транспортерів, взуття тощо) та більше десятка типів *спеціальних каучуків*, для вулканізації яких використовують, крім сірки, інші речовини. Кожний з них за *загальним комплексом властивостей наближається до НК*, а за *окремими властивостями значно його перевершує*. Напр., гуми на основі *дивініл-стиренових каучуків* значно стійкіші до стирання, *бутадієн-нітрильні* (кополімери дивінілу з акрилонітрилом) та *полісульфідні каучуки* мають набагато вищу масло- та бензостійкість, *силіційорганічні (силіконові) каучуки* – високі тепло- та морозостійкість, біологічну інертність, *фторкаучуки* відзначаються дуже високим хімічною та вогне-, тепло-, маслостійкістю. Вироби із фторкаучуків працюють при перепадах температур від -60 до $+200$ °С більше тижня, тоді як вироби на основі НК в таких умовах виходять з ладу через кілька хвилин.


На сьогоднішній день на основі синтетичних каучуків випускають сотні гумових композицій, з яких виготовляють більше 50 000 видів гумових виробів. В будівництві синтетичні каучуки використовуються для виготовлення герметиків, клеїв, антикорозійних покриттів тощо.

12.3.3. *ОВМС на основі полімеризації за рахунок розриву гетероциклів*

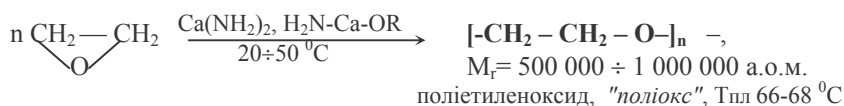
До найважливіших полімерів такого типу відносяться продукти полімеризації *етиленоксиду, етиленіміну* (див. розділ 10.5, с.103) та *капролактаму*.

Полімеризацією етиленоксиду за схемою, наведеною в розділі 6.4 (с.59), одержують низькомолекулярні (до 40 000 а.о.м.) полімери з кінцевими ОН-групами – *поліетиленгліколи* $\text{H}-[\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_n-\text{OH}$. Поліетиленгліколи – в'язкі рідини або воскоподібні продукти, які широко застосовуються як сировина у виробництві високоміцних та еластичних *уретанових каучуків*, як компоненти *миючих засобів*, в текстильній промисловості – як *змочувачі*, *пом'якшувачі* та *антистатиками*. Продукти полімеризації етиленоксиду в присутності спиртів, алкілфенолів, карбонових кислот, амінів за схемою



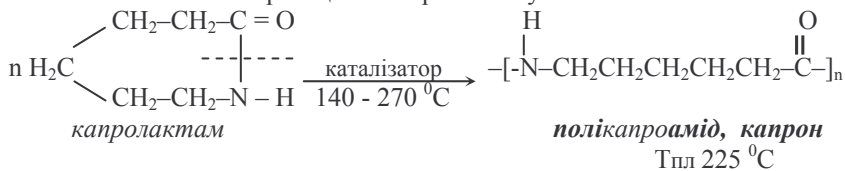
де Z – R-O-, R--O-, RCOO-, R-NH- (R – алкіл), крім наведених вище напрямів застосування, є ефективними *неіоногенними поверхнево-активними речовинами*.

Продукт полімеризації етиленоксиду за схемою



– білий водорозчинний порошок з хорошими механічними властивостями. Під назвою "поліокс" він застосовується для шліхтування тканин, як антистатик, загущувач, водорозчинний пакувальний матеріал (у вигляді плівки). Незначна домішка поліоксу (0,001-0,003%) знижує гідродинамічний опір в водних середовищах до 70%, що різко знижує опір трубопроводів при перекачуванні води, водних розчинів і суспензій.

Каталітичною полімеризацією капролактаму за схемою

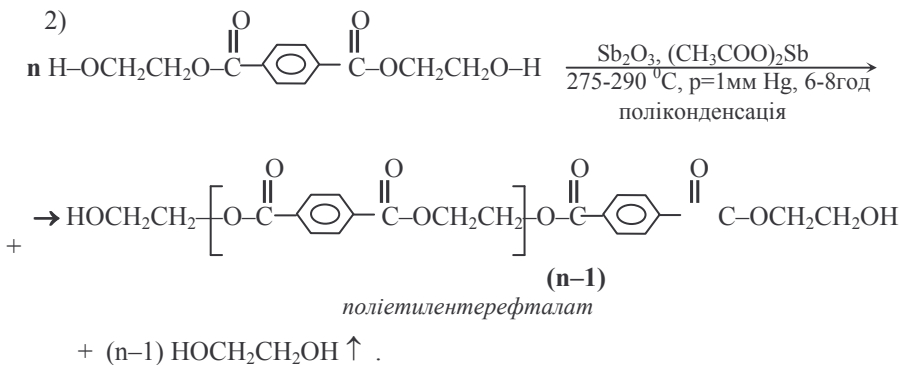
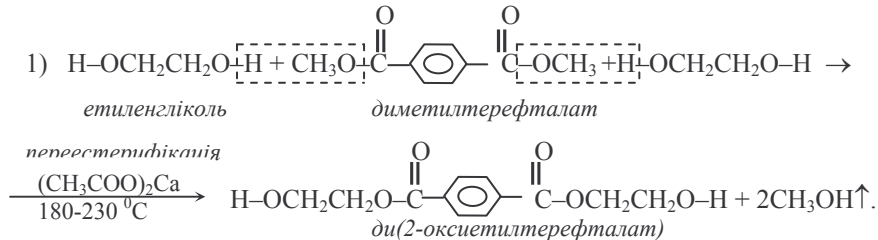


виробляють один із наймасовіших полімерів класу *поліамідів*.

Каталізаторами можуть бути вода, кислоти, солі, лужні метали або їх гідроксиди. Найефективніші – металічний натрій (натрієва сіль капролактаму $\text{Na}^+ \text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}$) в суміші з N-ацетилкапролактамом $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}$.

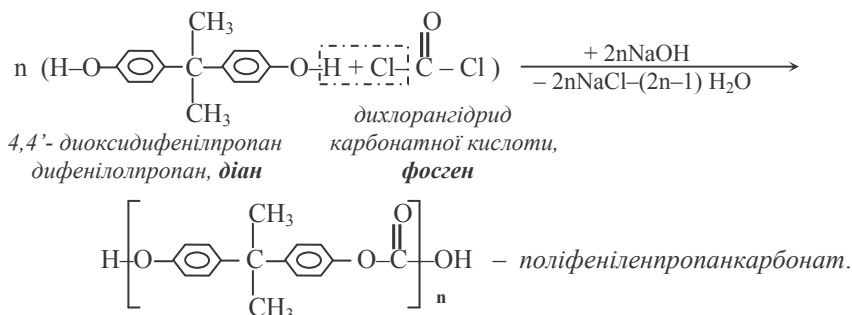
В присутності такої каталітичної системи полімеризація завершується за 1-1,5 год при 140–200 °С, що дозволяє проводити її *безпосередньо в формах і одержувати готові вироби* масою до сотень кг.

Один із способів його виробництва описується схемою:



Поліетилтерефталат (ПЕТФ) в великих кількостях застосовується для виробництва плівок і волокон найрізноманітнішого призначення з цінним комплексом властивостей. Присутність волокна із ПЕТФ в вовняних (45% вовни), льняних (50%) та бавовняних тканинах підвищує їх міцність та здатність до збереження форми при експлуатації. Про масштаби виробництва волокон із ПЕТФ та темпи його зростання можна судити по тому, що їх світове виробництво з 1970р. за 5років зросло вдвічі і в 1975р. склало 3,4 млн.т.

Особливе місце серед лінійних поліестерів займають *полікарбонати*. Один із способів виробництва найбільш поширеного полікарбонату можна схематично описати рівнянням :



Полікарбонати – безбарвні, оптично прозорі полімери, які за комплексом фізико-механічних властивостей, хімічною та радіаційною стійкістю перевершують всі інші термопластичні полімери і наближаються до фторопластів. Про масштаби їх застосування в сучасній техніці можна судити по тому, що ще в 1975р загальне виробництво полікарбонатів в США, ФРН і Японії становило $\approx 100\ 000$ т.

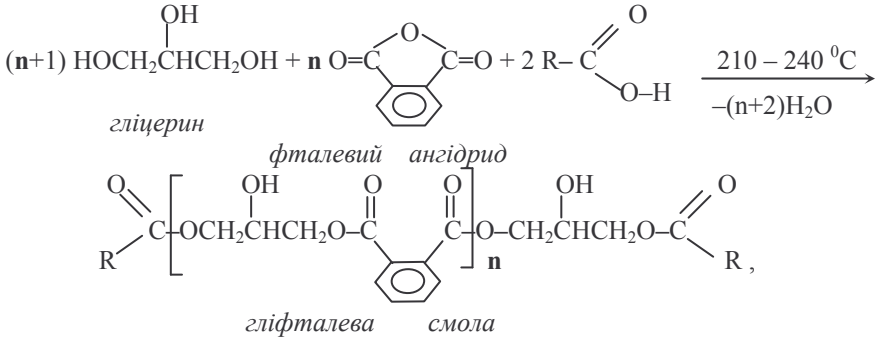
12.4.8. Просторова поліконденсація. Фенопласти

Поліконденсація за участю мономерів, в молекулах яких є більше двох реакційноздатних функціональних груп, приводить до утворення просторових (тривимірних) неплавких, нерозчинних термореактивних полімерів. Як правило, тривимірна поліконденсація проводиться в два етапи. Перший етап проводять в умовах, за яких утворюються лінійні або розгалужені **олігомери** (тобто полімери з відносно низькими значеннями ступеня поліконденсації) у вигляді розчинних в'язких смол або твердих легкоплавких речовин. Ці олігомери є **реактопластами**, при нагріванні в присутності певних добавок їх макромолекули внаслідок перебігу *другого етапу* поліконденсації зв'язуються ковалентними зв'язками ('*зшиваються*') в просторові неплавкі, нерозчинні продукти. Другий етап суміщають з виготовленням виробів: до олігомерів додають *наповнювачі* та інші необхідні добавки, з одержаних *композицій* формують вироби і нагрівають їх в *формах* до необхідної температури.

Найбільш поширеними полімерами такого типу є *фенол-формальдегідні смоли (ФФС)*, *карбамід-формальдегідні смоли (КФС)*, та полімерні матеріали на їх основі (*фенопласти та амінопласти*), добування та коротка характеристика яких наведені в розділі 7.2, с.65-67. Ще кращі за комплексом фізико-механічних властивостей амінопласти одержують на основі *меламіно-формальдегідних смол* – продуктів поліконденсації формальдегіду з *меламіном*.

12.4.3. Алкідні смоли

Алкідними смолами називають продукти поліконденсації багатоатомних спиртів (поліолів) з полікарбовоними кислотами або їх ангідридами в присутності домішок жирів або вищих жирних кислот, напр., за схемою



де $n > 2$, а R – алкіл або алкеніл, що містить 15 -17 С-атомів.

Алкідні смоли, одержані за такою ж схемою, але з застосуванням 4-атомного спирту *пентаерітриту* $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ замість гліцерину, називають *пентафталевими*. Це високов'язкі липкі смоли від світложовтого до коричневого кольору, розчини яких в органічних розчинниках застосовуються як атмосферостійкі лаки та емалі. Утворені ними після випаровування розчинників тверді плівки міцно зчіплюються з будь-якими поверхнями завдяки присутності в їх молекулах гідроксильних та інших *полярних* груп. Розроблена технологія, за якою для розведення лаків на основі алкідних смол замість токсичних органічних розчинників застосовується вода.

12.4.4. Поліалкіленглікольмалеїнати

Поліалкіленглікольмалеїнати (ПАГМ) виробляють поліконденсацією 2-атомних спиртів (*гліколів*) з *малеїновим ангідридом* за 2-стадійною схемою:

1-а стадія:

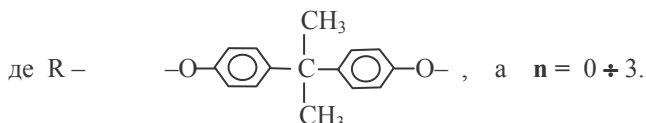
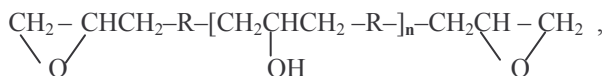
Тому 70%-ні розчини таких смол в стиролі або метилметакрилаті широко застосовуються як зв'язуючі матеріали для армованих пластиків, головним чином склопластиків, для гідроізоляції бетонів, як основа для наливних підлог промислових приміщень тощо. В присутності ініціаторів радикальної полімеризації або під дією променів високої енергії (радіації) такі розчини тверднуть за звичайних умов, перетворюючись в просторові кополімери **III**. Тривалість твердіння регулюється концентрацією і природою ініціатора і підбирається так, щоб суміш зберігала рухомість від 60 до 200 хв.

12.4.5. Епоксидні смоли

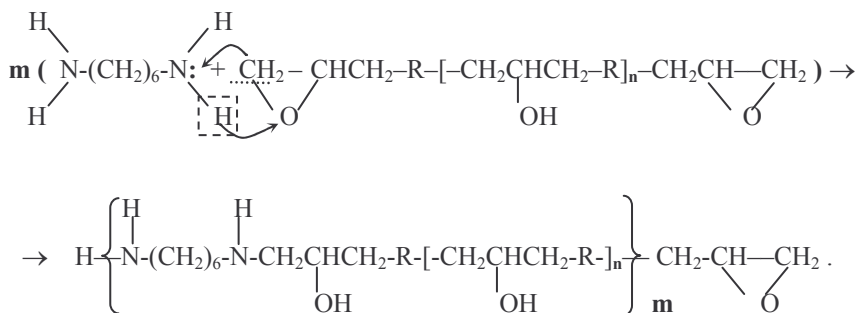
Епоксидними смолами (ЕС) називають мономери або олігомери ($\approx 350 \leq M \leq 3500$ а.о.м.), в молекулах яких міститься *не менше двох епоксигруп* $\begin{matrix} >C & - & C< \\ & \diagdown & / \\ & O & \end{matrix}$, здатних реагувати з речовинами-отверджувачами з утворенням неплавких нерозчинних полімерів.

Схема добування епоксидних смол наведена в розділі 6.4, с. 60.

В масових масштабах застосовуються епоксидні смоли – продукти поліконденсації епіхлоргідрину з діаном (див. розділ 6.3, с.58) загальної формули



В залежності від молекулярної маси це – в'язкі рідини або тверді смоли, легко розчинні в органічних розчинниках. Завдяки високій реакційній здатності епоксидних та ОН-груп епоксидні смоли *отверджуються* (перетворюються в тверді *термореактивні* полімери) добавками мономерних та полімерних речовин *різних* класів, що дозволяє регулювати тривалість твердіння та властивості його продуктів. Твердіння епоксидних смол може відбуватися навіть на холоді, при $t < 0$, при цьому не виділяються ніякі побічні продукти, а зменшення об'єму незначне (2-8%). Найпоширеніші *отверджувачі* – ди- та поліаміни, багатоосновні органічні кислоти та їх ангідриди, багатоатомні спирти та феноли, фенол-формальдегідні смоли тощо. В присутності 5-15% гексаметилендіаміну при 15 - 25 °С рідка смола протягом 1-3 годин втрачає рухомість ('схоплюється'), ще через 24 год. перетворюється в твердий полімер, але твердіння і зростання міцності продукту триває ще 10-20 діб, при цьому 65-70% наявних епоксигруп реагують за схемою:



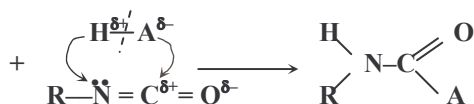
При нагріванні суміші до 60-120 °С швидкість твердіння та міцність його продукту різко зростають.

12.4.6. Поліуретани

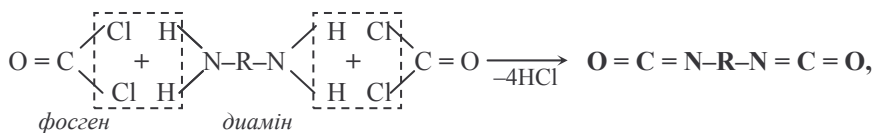
Поліуретанами називають полімери, макромолекули яких містять в основному ланцюгу уретанові групи $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, або $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$.





Поліуретани утворюються при взаємодії *ди- або полі-ізоціанатів* з органічними речовинами, в молекулах яких є не менше двох OH-груп.

Ізоціанати – органічні сполуки загальної формули $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, де **R** – алкіл, арил, ацил, залишок гетероциклічної сполуки тощо. Це слабкі основи, які легко вступають в реакції нуклеофільного приєднання води, аміаку, спиртів, фенолів, амінів, амідів та інших сполук з рухливим Н-атомом (НА) за схемою:

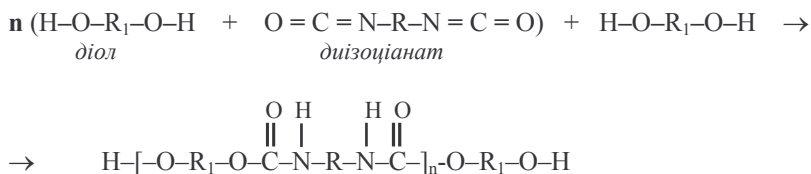


В промисловості діізоціанати виробляють нагріванням аліфатичних або ароматичних діамінів з надлишком *фосгену* в органічному розчиннику з високою температурою кипіння. Реакції, які при цьому відбуваються, можна описати схемою:



де **R** – $-(\text{CH}_2)_6-$, -CH₃, -CH₃, -CH₂-.

В результаті **поліприсєднання** до діізоціанатів двоатомних спиртів за схемою

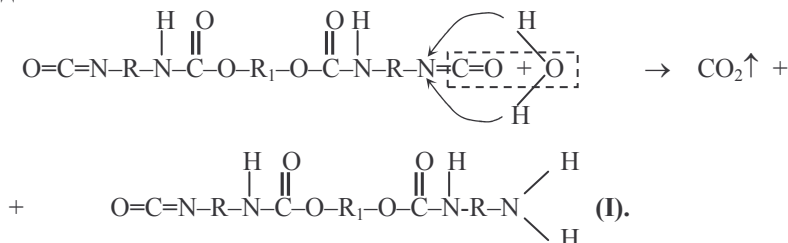


утворюються **лінійні поліуретани**. Тут і надалі **R₁** такі ж, як і **R**, – двовалентні вуглеводневі (аліфатичні або ароматичні) радикали. При застосуванні **трифункціональних** мономерів – **триізоціанату** або **триатомного** спирту – утворюються **просторові** поліуретани.

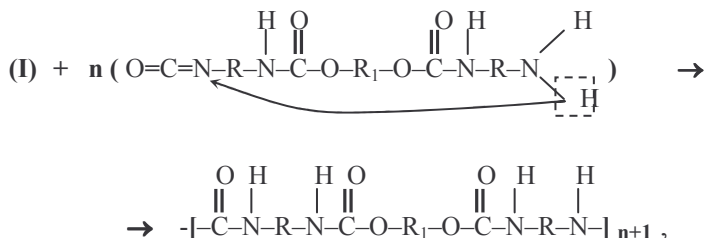
За механізмом перебігу утворення поліуретанів є процесом **поліконденсації**, хоча при цьому і не виділяються ніякі побічні продукти.

Найпоширеніші промислові поліуретани – продукти поліконденсації **гексаметилендіізоціанату** та **толуїлендіізоціанатів** з **гліколями** та **гліцерином**. Поліуретани значно стійкіші до дії води та окисників, ніж поліаміди. Просторові поліуретани здатні до ‘самоусунення’ розривів і дуже стійкі до стирання.

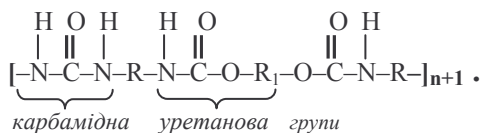
При застосуванні **надлишку** діізоціанату по відношенню до діола утворюються олігомери (**I**) з кінцевими ізоціанатними групами, які реагують з водою за схемою:



Вуглекислий газ, що виділяється, **зніює** суміш, а молекули олігомера (**I**) реагують між собою і сполучаються **карбамідними зв’язками** за схемою :



або, що те ж саме,



В результаті утворюються еластичні або тверді **пiнополiуретани (ППУ)**, в яких пори заповнені негорючим вуглекислим газом. ППУ фізіологічно інертні, біологічно стійкі, стійкі до дії паливно-мастильних матеріалів, спиртів, хлорпохідних вуглеводнів, температурний інтервал їх експлуатації – від будь-яких низьких температур до +200 °С. Еластичні ППУ застосовуються в виробництві м'яких меблів, килимів, взуття, пакувальних, звуко- і теплоізоляційних матеріалів тощо.

Останнім часом реагенти, з яких одержують тверді ППУ, широко застосовуються *безпосередньо* при виконанні будівельних, ремонтних та монтажних робіт для швидкої і міцної фіксації конструкцій, заповнення порожнин тощо. Для цього із аерозольної упаковки, де *реагенти розділені*, вони під тиском подаються в щілини і порожнини, де вони *змішуються* і швидко реагують за наведеними вище схемами із значним збільшенням об'єму.

Література

2. Химическая энциклопедия, т.1: Ред. коллегия: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623с.: ил.
3. Химическая энциклопедия, т.2: Ред. коллегия: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671с.: ил.
4. Энциклопедия полимеров, т.1: Ред. коллегия: Каргин В.А. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1972. – 1224с.: ил.
5. Энциклопедия полимеров, т.2: Ред. коллегия: Кабанов В.А. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1974. – 1032с.: ил.
6. Энциклопедия полимеров, т.3: Ред. коллегия: Кабанов В.А. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1977. – 1152с.: ил.
7. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т., Органическая химия: Учебник для вузов. – М., Высш. шк., 1981. – 592с.: ил.
8. Домбровський А.В., Найдан В.М., Органічна хімія: Навч. посібник. – К., Вища шк., 1992. – 503с.: іл.
9. Корнілов М.Ю., Білодід О.І., Голуб О.А., Термінологічний посібник з хімії: – К., Освіта, 1996. – 76с.
10. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С., Органічна хімія (у 3 кн.). Кн. 1. Основи будови органічних сполук: Підручник для вузів. – Х., Основа, 1993. – 145с.: іл.

11. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С., Органічна хімія (у 3 кн.). Кн. 2. Вуглеводні та їх функціональні похідні: Підручник для вузів. – Х., Основа, 1996. – 480с.: іл.
12. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С., Органічна хімія (у 3 кн.). Кн.3. Гетероциклічні та природні сполуки: Підручник для вузів. – Х., Основа, 1997. – 256с.: іл.

Навчальне видання

Фрізіян Миколайович Боднарюк

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Друкується в авторській редакції