

А. П. Ранський

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І
ЕКОЛОГІЯ**

ЧАСТИНА 1

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ**

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Вінницький національний технічний університет

А. П. Ранський

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ЕКОЛОГІЯ

Частина 1

Теоретичні основи органічної хімії

Аліфатичні вуглеводні

Навчальний посібник

Вінниця
ВНТУ
2012

УДК 378.147(075)

ББК 24.2я73

P22

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України, молоді та спорту (протокол № 4 від 25.11.2010 р.)

Рецензенти:

В. І. Марков, доктор хімічних наук, професор

В. І. Ткач, доктор хімічних наук, професор

В. Г. Петрук, доктор технічних наук, професор

Ранський, А. П.

P22 Органічна хімія і екологія: В 2-х частинах. Частина 1. Теоретичні основи органічної хімії. Аліфатичні вуглеводні: навчальний посібник / Ранський А. П. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 120 с.

Навчальний посібник містить теоретичні основи будови та реакційної здатності органічних сполук. Розглянуті методи добування, будова, фізичні і хімічні властивості аліфатичних вуглеводнів. Екологічні питання органічної хімії охоплюють аналіз сучасного хімічного комплексу України, способи знешкодження деяких високотоксичних органічних сполук.

УДК 547(075)

ББК 24.2я73

ЗМІСТ

Передмова	5
1 Теоретичні основи будови та реакційної здатності органічних сполук	7
1.1 Класифікація, номенклатура та ізомерія органічних сполук	7
1.1.1 Предмет та особливості органічної хімії, як науки.....	7
1.1.2 Основні джерела органічної сировини в Україні.....	8
1.1.3 Класифікація органічних сполук.....	9
1.1.4 Номенклатура органічних сполук.....	11
1.1.5 Ізомерія органічних сполук.....	12
1.2 Хімічний зв'язок в органічних сполуках	22
1.2.1 Загальні положення утворення хімічного зв'язку.....	22
1.2.2 Гібридизація атомних орбіталей.....	25
1.2.3 Загальна характеристика ковалентного зв'язку.....	28
1.3 Класифікація хімічних реакцій та реагентів. Взаємний вплив атомів в органічних сполуках	33
1.3.1 Класифікація органічних реакцій за типом перетворень органічних сполук.....	33
1.3.2 Класифікація органічних реакцій за типом розриву хімічних зв'язків.....	34
1.3.3 Класифікація органічних реакцій за типом взаємодіючих реагентів.....	36
1.3.4 Взаємний вплив атомів в молекулах.....	38
2 Вуглеводні	44
2.1 Алкани	44
2.1.1 Класифікація. Ізомерія. Номенклатура.....	44
2.1.2 Методи добування алканів.....	46
2.1.3 Будова алканів.....	49
2.1.4 Хімічні властивості алканів.....	50
2.1.5 Екологічні питання.....	55
2.2 Циклоалкани (карбоциклічні сполуки)	67
2.2.1. Класифікація. Номенклатура. Ізомерія.....	67
2.2.2 Методи отримання циклоалканів.....	70
2.2.3 Будова циклоалканів.....	71
2.2.4 Хімічні властивості циклоалканів.....	72
2.2.5 Екологічні питання.....	74
2.3 Алкени	79
2.3.1 Класифікація. Номенклатура. Ізомерія.....	79
2.3.2 Методи отримання алкенів.....	80

2.3.3	Будова алкенів.....	82
2.3.4	Хімічні властивості алкенів.....	82
2.3.5	Реакція полімеризації алкенів.....	87
2.3.6	Екологічні питання.....	88
2.4	Алкіни.....	93
2.4.1	Класифікація. Ізомерія. Номенклатура.....	93
2.4.2	Методи добування алкінів.....	94
2.4.3	Будова алкінів.....	95
2.4.4	Хімічні властивості алкінів.....	96
2.4.5	Екологічні питання.....	100
2.5	Алкадієни.....	104
2.5.1	Класифікація. Номенклатура.....	104
2.5.2	Методи добування алкадієнів.....	105
2.5.3	Будова алкадієнів.....	107
2.5.4	Хімічні властивості алкадієнів.....	108
2.5.5	Екологічні питання.....	112

*Моїм дітям Юлії,
Анні та Тимофію
присвячую*

ПЕРЕДМОВА

Основою для навчального посібника стали курси лекцій з органічної хімії, які упродовж багатьох років читались автором студентам-технологам Українського державного хіміко-технологічного університету, а в останній час студентам-екологам Вінницького національного технічного університету.

Необхідність видання навчального посібника “Органічна хімія і екологія” започаткована рядом об’єктивних факторів. По-перше, це обумовлено необхідністю оптимального поєднання лекційного матеріалу, семінарських занять, лабораторних робіт, а також самостійної роботи студентів для глибокого вивчення органічної хімії, як фундаментальної науки. У зв’язку з цим на кафедрі хімії та хімічної технології ВНТУ для проведення лабораторних робіт для студентів-екологів розроблено навчальний посібник “Органічна хімія. Теорія та лабораторний практикум” [1], а для ефективного впровадження в навчальний процес самостійної роботи студентів раніше було видано під редакцією професора Ранського А. П. навчальний посібник “Збірник тестових завдань з органічної хімії” [2]. Тому логічним, на погляд автора, є видання навчального посібника “Органічна хімія і екологія”, який є теоретичною основою викладання цієї фундаментальної науки з урахуванням екологічних питань та шляхів їх вирішення стосовно хімічних виробництв України.

По-друге, у зв’язку з впровадженням кредитно-модульної системи навчання курс лекцій з органічної хімії значно змінився, що пов’язано, перш за все, із зменшенням кількості годин, які виділені на викладання цієї дисципліни в навчальних планах та робочих навчальних програмах. Це, в свою чергу, спонукало викладачів до творчого підходу при викладанні лекційного матеріалу, високої професійної майстерності, вільного володіння предметом та особистої інтелігентності. У зв’язку з цим, даний навчальний посібник має за мету збереження викладання органічної хімії як цілісної фундаментальної науки для студентів-екологів з урахуванням сучасних вимог та робочих навчальних програм вищих технічних навчальних закладів. Перевагою видання, з точки зору автора, є те, що класичні розділи органічної хімії (способи добування сполук, фізичні та хімічні властивості, теоретичні питання будови та реакційної здатності органічних сполук, ізомерія та механізми реакцій) доповнені та тісно пов’язані з екологічними питаннями хімічних виробництв України.

По-третє, необхідність видання навчального посібника “Органічна хімія і екологія” започаткована самим часом, який визначається надзви-

чайно складним екологічним станом в Україні. Розвинена нафтохімічна, хімічна, фармацевтична, харчова та переробна промисловість значною мірою обумовлює забруднення повітря, водного басейну та ґрунтів технологічними відходами багатьох виробництв України. Об'єктивна інформація відносно екологічних проблем провідних хімічних виробництв України у спеціальній та хімічній літературі практично відсутня, що пояснюється зміною форми власності цих підприємств та необхідністю значного фінансування для вирішення існуючих екологічних питань. Цей факт серйозно ускладнював роботу з підготовки спеціальних розділів навчального посібника, пов'язану з розглядом екологічних питань органічної хімії.

Навчальний посібник побудовано за класичною схемою викладання – теоретичні основи будови та реакційної здатності органічних сполук, аліфатичні та ароматичні вуглеводні та їх функціональні похідні, гетероциклічні (heterocyclic compound) та металоорганічні сполуки. При висвітленні основних типів реакцій значну увагу приділено їх теоретичному обґрунтуванню, будові органічних сполук, стереохімії, механізмам основних процесів, промисловим та лабораторним методам отримання основних органічних сполук. Кожний підрозділ з вивчення основних класів та функціональних похідних органічних сполук містить екологічні питання, що пов'язані із токсичністю цих сполук, їх впливом на здоров'я людини, найбільш технологічними методами промислового виробництва та знешкодженням їх відходів.

Автор вважає доцільним обмежити кількість технологічних схем, що пов'язані з екологічними питаннями утилізації та знешкодження газоподібних, рідких та твердих відходів органічних виробництв, віддаючи перевагу викладанню фундаментальних теоретичних основ органічної хімії.

Автор висловлює щирю вдячність викладачам кафедри органічної хімії УДХТУ (м. Дніпропетровськ) доцентам М. П. Безверхому, Л. Н. Шебітченко за ретельний перегляд рукопису та цінні зауваження, що сприяли його покращенню, а також інженерам М. В. Герасименку (УДХТУ) і Т. Г. Бароболі (ВНТУ) за набір електронної версії рукопису та корегування тексту.

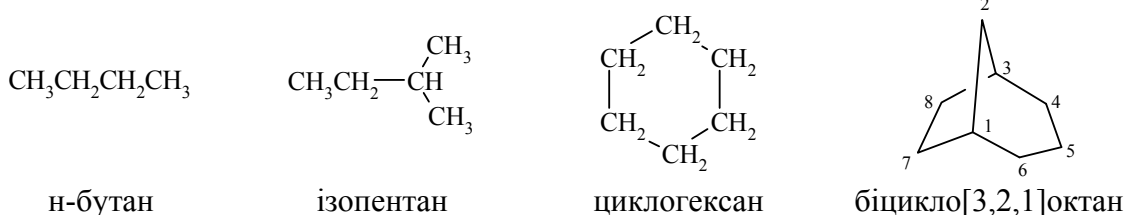
1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1.1 Класифікація, номенклатура та ізомерія органічних сполук

1.1.1 Предмет та особливості органічної хімії як науки

Органічна хімія – це наука чотиривалентного Карбону, здатного утворювати між собою міцні –C–C– зв'язки у вигляді карбонових скелетів (прямих чи розгалужених ланцюгів, різноманітних циклів та об'ємних структур).

Приклади:



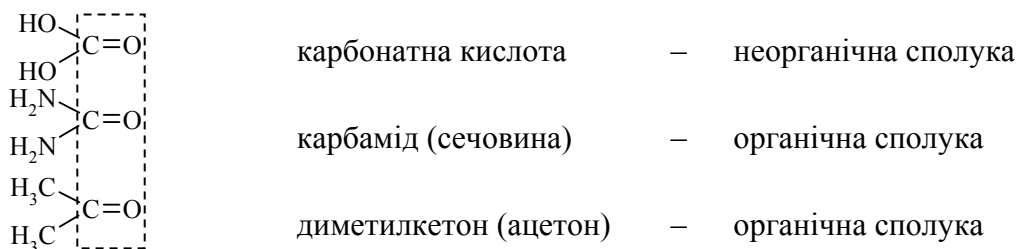
Наявність великої кількості ізомерних (iso) структур для органічних сполук пояснюється саме цією властивістю атома Карбону. Це є однією з причин виділення органічної хімії в окрему науку, яка має такі особливості:

– на сьогодні відомо більше 17 млн. органічних сполук; і кожного року органіки-синтетики збільшують цю кількість на ≈ 160 тис. сполук, тоді як неорганічних сполук відомо ≈ 700 тис.;

– органічні сполуки відіграють вирішальну роль практично у всіх процесах, які визначають функціональну діяльність живої клітини (походження назви – органічна хімія);

– органічні речовини суттєво відрізняються від неорганічних за своїми хімічними та фізико-хімічними властивостями, за методами сучасного дослідження синтезованих сполук (ЯМР-спектроскопія, мас-спектроскопія, газорідинна хроматографія тощо).

Провести різку межу між органічними та неорганічними сполуками неможливо. Оскільки, перші, певною мірою, можна вважати похідними карбонатної кислоти:



Колосальна різнобічність та специфічність властивостей органічних сполук зумовила суттєвий вплив органічної хімії на розвиток суміжних хімічних дисциплін: неорганічної, аналітичної та фізичної хімії, біохімії, хімії твердого тіла тощо. Це сприяло розвитку нових дисциплін: полімерних матеріалів, біонеорганічної хімії, молекулярної біології, радіобіології, хімії барвників, лікарських, вибухових і пахучих речовин, засобів захисту рослин, палив, конструкційних матеріалів тощо.

1.1.2 Основні джерела органічної сировини в Україні

Основні енергоносії та сировинні ресурси органічної хімії (нафта, природний газ та кам'яне вугілля), сьогодні і протягом наступного ХХІ століття будуть визначати розвиток органічної хімії, стан всієї економіки та благополуччя громадян України. Після Чорнобильської катастрофи в 1986 році стало зрозуміло, що вирішити всі енергетичні проблеми атомна енергетика не в змозі.

Розглянемо основні сировинні джерела та забезпечення їх в Україні.

Нафта. До 1992 року Україна отримувала та переробляла на своїх нафтопереробних заводах (НПЗ) 62 млн. тонн сирової нафти (табл. 1.1). Як видно із таблиці потужності нафтопереробного комплексу України завантажені сьогодні лише на третину. Можна підрахувати, скільки в першому наближенні необхідно нафти для України:

- для автомобільного транспорту – приблизно 10 млн. тонн палива, що при 85 – 90 % переробці з використанням нових технологій складає приблизно 25 млн. тонн сирової нафти;
- потреби хімічної промисловості складають 10 – 15 млн. тонн сирової нафти.

Таблиця 1.1 – Загальні відомості про нафтопереробні підприємства України

Підприємство	Проектна потужність переробки (млн. тонн)	Рівень завантаженості (млн. тонн)
АТ “ЛИНОС” “Лисичанськнафтооргсинтез” (м. Лисичанськ)	23,5	7,8
АТ “Укртатнафта” (м. Полтава)	18,5	6,2
АТ “Херсоннафтопереробка” (м. Херсон)	8,5	2,8
АТ Одеський НПЗ (м. Одеса)	3,5	1,2
АТ “НПК Галичина” (м. Дрогобич)	3,5	1,1
АТ “Нафтохімік Прикарпаття” (м. Надвірне)	3,5	1,2
АТ “Львівський нафтомаслозавод” (м. Львів)	0,3	0,1
Всього	61,8	20,4

Таким чином, потреби України в нафті складають близько 40 млн. тонн, а сама Україна добуває приблизно 4 млн. тонн сирової нафти, тобто лише 10 % від наявних потреб. Постачання нафти проводиться, в

основному, з Росії, але змінити ситуацію на краще може введення в експлуатацію нафтового терміналу “Південний” в Одеській області, що можливо дасть змогу отримувати нафту з Азербайджану та Близького Сходу.

Кам’яне вугілля. В розвинутих країнах (США, Франція, Німеччина) вугілля визнано найбільш перспективним видом палива ХХІ століття. Ця наукова концепція базується на тому, що в разі впровадження сучасних технологій його спалювання, кількість шкідливих викидів в атмосферу зменшується в 100000 разів. Українське вугілля низькоякісне, але при його спалюванні в режимі “киплячого шару” у вигляді суміші: 33 % вугілля, 33 % води і 33 % золи, такий процес є економічно вигідним і дає змогу економити мазут та природний газ. Тим більше, що такі наукові розробки та технології українські вчені мають, але нажаль для їх впровадження не вистачає грошових інвестицій.

Норма річного видобування (потреби) вугілля для України складає близько 130 млн. тонн, а запаси вугілля складають біля 100 млрд. тонн, тобто при такому річному видобуванні, вугілля вистачить більше, ніж на 500 років.

Газ. Україна спалює щорічно близько 100 млрд. м³ газу, а сама при цьому добуває приблизно 20 млрд. м³ газу, тобто лише 20 % від необхідної кількості. Це, в основному, Полтавське, Харківське, Чернігівське та Сумське газові родовища. Слід відзначити, що в Україні газ використовується дуже не раціонально. Наприклад, Франція використовує за рік ≈ 35 млрд. м³ газу, випускаючи при цьому товарної продукції в 5 разів більше, ніж в Україні.

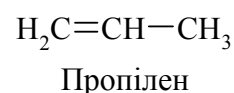
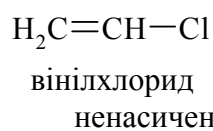
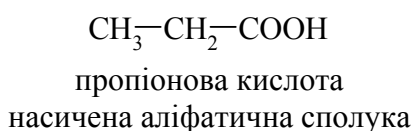
1.1.3 Класифікація органічних сполук

Основою сучасної класифікації органічних сполук є структурно-функціональний підхід.

Класифікація в залежності від будови (структури) карбонового ланцюга.

В залежності від структури карбонового ланцюга органічні сполуки класифікують відповідно до рисунка 1.1.

Всі органічні сполуки поділяються на два типи: *ациклічні та циклічні*. До *ациклічних* (аліфатичних) відносять сполуки з відкритим (незамкненим) ланцюгом. За будовою карбонового ланцюга молекули поділяють на аліфатичні *насичені і ненасичені* сполуки. *Насичені* містять лише прості зв’язки атомів Карбону, а *ненасичені* – мають кратні (подвійні та потрійні) зв’язки атомів Карбону:




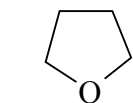
ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ			
АЦИКЛІЧНІ		ЦИКЛІЧНІ	
		КАРБОЦИКЛІЧНІ	ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ
		АЛІЦИКЛІЧНІ	АРОМАТИЧНІ
КЛАСИ			
1 Вуглеводні	$R - H$		
алкани	$\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \end{array}$	6 Карбонові кислоти	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$
алкени	$\diagup C = C \diagdown$	7 Естери	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O - R' \end{array}$
алкіни	$-C \equiv C-$	8 Тіоспирти	$R - SH$
алкадієни	$\diagup C = C - C = C \diagdown$	9 Тіоетери	$R - S - R'$
арени		10 Сульфокислоти	$R - SO_2 - OH$
2 Галогенопохідні (halogen derivative hydrocarbons)	$R - Hal$ (Hal = F, Cl, Br, I)	11 Аміни	$R - NH_2$
3 Спирти і феноли	$R - OH, Ar - OH$	12 Нітросполуки	$R - NO_2$
4 Етери	$R - O - R'$	13 Нітрили	$R - C \equiv N$
5 Карбонільні сполуки		14 Елементорганічні сполуки	$R - E$
альдегіди	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	15 Органічні пероксиди	$R - O - O - R'$
кетони	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R' \end{array}$		

Рисунок 1.1 – Класифікація органічних сполук

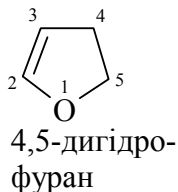
Циклічні сполуки містять у структурі замкнені ланцюги атомів – цикли. В залежності від природи атомів, що входять до складу циклу, їх розподіляють на карбоциклічні та гетероциклічні. Карбоциклічні сполуки містять у циклічному скелеті лише атоми Карбону, наприклад:



Гетероциклічні сполуки містять у циклічному скелеті атоми Карбону і інших елементів (найчастіше N, O, S). Вони бувають насиченими, ненасиченими та ароматичними:



тетрагідро-
фуран



4,5-дигідро-
фуран



фуран

В межах кожного з рядів органічні сполуки поділяються на класи (рис.1.1). Сполуки, молекули яких складаються з атомів Карбону та Гідрогену, утворюють клас вуглеводнів. При заміщенні у вуглеводнях одного чи кількох атомів Гідрогену на відповідну функціональну групу утворюються інші класи функціональних органічних сполук.

Класифікація за функціональною ознакою

Функціональна група – структурний фрагмент молекули, який визначає її хімічні властивості. За кількістю та однорідністю функціональних груп органічні сполуки поділяються на монофункціональні (містять одну функціональну групу), поліфункціональні (містять кілька однакових груп) та гетерофункціональні (містять декілька різних функціональних груп). Класифікація органічних сполук за природою функціональної групи наведена на рис. 1.1.

Вуглеводні з однаковими функціональними групами або структурними фрагментами утворюють гомологічні ряди. *Гомологічний ряд* – нескінченний ряд сполук, які відрізняються одна від одної на групу ($-CH_2-$) – гомологічну різницю, та мають подібну будову і хімічні властивості. Наприклад, гомологічний ряд алканів має загальну формулу C_nH_{2n+2} .

1.1.4 Номенклатура органічних сполук

Основними типами сучасної номенклатури органічних сполук є: тривіальна, раціональна та міжнародна (IUPAC).

Тривіальна номенклатура

Перші назви, які давали органічним сполукам, найчастіше відображали способи добування речовин (пірогалол – продукт піролізу галової кислоти), їх відмінні властивості або природне джерело, з якого сполуку вперше було виділено (мурашина кислота, лимонна кислота тощо). Такі назви складають тривіальну номенклатуру.

Раціональна номенклатура

Головний принцип раціональної номенклатури полягає в тому, що будь-який член будь-якого ряду розглядається як похідне від родоначальника цього ряду. Наприклад, алкани розгалуженої будови розглядаються

як похідні метану, в молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на радикали:

- за основу назви вибирають центральний (метановий) атом Карбону, який має найбільше замісників. Найчастіше – це третинний або четвертинний атом Карбону;

- записують назви замісників (радикалів), сполучених з метановим Карбоном, починаючи з найменшого. Однакові радикали об'єднують префіксами (ди – 2, три – 3, тетра – 4);

- в кінці назви складного алкану додають слово метан.

Слід відзначити, що для назв складних хімічних структур раціональна номенклатура не придатна.

Міжнародна номенклатура

Алкани розгалуженої будови розглядаються як похідні нормальних алканів, в молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на радикали (замісники, алкільні групи):

- за основу назви алкану вибирають найдовший карбоновий ланцюг (головний ланцюг), а зв'язані з ним бічні алкільні групи розглядають як замісники;

- головний карбоновий ланцюг нумерують арабськими цифрами з того кінця, ближче до якого розміщується більшість бічних алкілів. Бічні алкільні групи одержують номери відповідно з їх положенням у карбоновому ланцюгу;

- якщо у сполуці є два різних бічних алкіли, розміщених однаково від початку і кінця головного карбонового ланцюга, то його нумерацію починають з того кінця, ближче до якого міститься алкіл з меншою кількістю атомів Карбону.

При утворенні назви розгалуженого алкану всі бічні алкільні групи розміщують в алфавітному порядку (при цьому префікси ди-, три-, тетра-, а також н-, втор-, трет- не беруться до уваги), арабськими цифрами вказують положення алкілів в головному карбоновому ланцюзі і додають назву нормального алкану, який за кількістю атомів Карбону відповідає довжині головного ланцюга. Між цифрами і назвою алкілу ставлять дефіс.

Номенклатура кожного класу органічних сполук буде більш детально наведена в подальшому.

1.1.5 Ізомерія органічних сполук


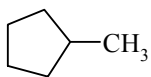
Структурна ізомерія (isomerism) – це існування органічних сполук, що мають однаковий якісний і кількісний склад, в різних молекулярних формах, які відрізняються між собою порядком сполучення атомів в молекулі і, як наслідок цього, різними фізичними та хімічними властивостями.

Такі сполуки називаються *ізомерами*, для яких існує два основних види ізомерії – *структурна та просторова (стерео-) ізомерії*.

Структурна ізомерія поділяється на:

- ізомерію карбонового скелету;
- ізомерію положення функціональних груп;
- ізомерію функціональних груп різної природи (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Приклади структурної ізомерії

Формула	Назва ізомера	Особливості існування ізомерів
1 Ізомерія карбонового скелету		
1 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	н-бутан	ізомерія, пов'язана із розгалуженням карбонового скелету, наприклад, для сполук брутто-формули C_4H_{10}
2 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропан (ізобутан)	
1 	циклогексан	ізомерія, пов'язана із зміною величини циклу для циклічних вуглеводнів брутто-формули C_6H_{12}
2 	метилциклопентан	
2 Ізомерія положення функціональних груп		
1 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	пропанол-1	ізомерія, пов'язана із положенням функціональної групи (–ОН тощо) у карбоновому скелеті для сполук брутто-формули $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ та C_4H_8
2 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	пропанол-2	
1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	бутен-1	
2 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	бутен-2	
3 Ізомерія функціональних груп різної природи		
1 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	метилетиловий етер	ізомерія, пов'язана із присутністю різних за природою функціональних груп (етерової та спиртової) для сполук брутто-формули $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
2 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	пропанол-1	

Просторова (стерео-) ізомерія поділяється на:

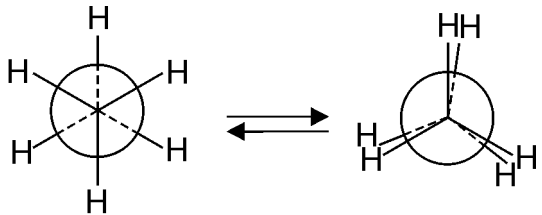
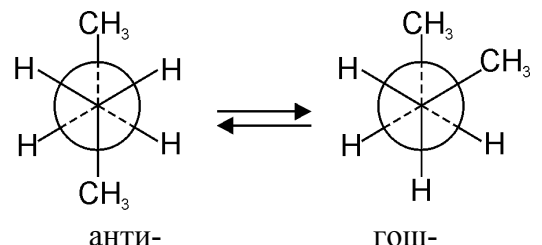
- конформаційну ізомерію;
- конфігураційну ізомерію.

Конформаційна (поворотна) ізомерія обумовлена можливістю відносно вільного обертання атомів або груп атомів навколо простого σ -зв'язку – атоми С–С-зв'язку знаходяться в sp^3 -гібридному стані, що характерно, наприклад, для алканів (табл. 1.3).

Конфігураційна ізомерія поділяється на:

- геометричну ізомерію;
- оптичну ізомерію.

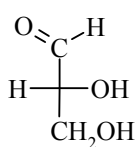
Таблиця 1.3 – Приклади конформаційної ізомерії

Формула	Назва ізомера	Особливості існування Ізомера
 <p>загальмована форма затулена форма</p>	етан	стійкість (енергетична вигідність) конформацій визначається мінімальною енергією відштовхування електронних хмар замісників біля σ -зв'язку C–C. Виходячи з цього, загальмована форма має мінімальну, а затулена – максимальну енергію відштовхування
 <p>анти-конформери гош-конформери</p>	н-бутан	н-бутан має чотири конформаційних ізомери. У випадку загальмованих форм, якщо найбільш об'ємні замісники максимально віддалені один від одного, такі конформери називаються <i>анти</i> -, а у іншому випадку – <i>гош</i> -конформерами

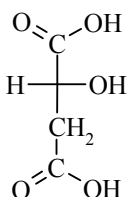
Геометрична ізомерія пов'язана із неможливістю вільного обертання атомів або груп атомів навколо кратного зв'язку. Це обумовлено наявністю подвійного ($\sigma + \pi$ -зв'язку) $>C=C<$ для атомів Карбону в sp^2 -гібридному стані, що характерно, наприклад, для алкенів (табл. 1.4).

Оптична ізомерія пов'язана із наявністю в молекулі атома Карбону (sp^3 -гібридний стан), який має чотири різних замісники. Такий атом називається *хіральним або асиметричним* (asymmetric atom) (табл. 1.4).

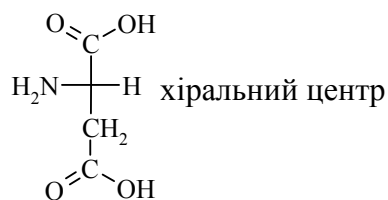
Важливою властивістю енантіомерів є їх здатність до правостороннього або лівостороннього обертання площини поляризації плоскополяризованого променя. Конформери правостороннього обертання позначаються літерою – D, а лівостороннього – L:



D-(+)гліцериновий альдегід



D-яблучна кислота



L-аспарагінова кислота

Цей факт, в свою чергу, обумовлює фізіологічну активність таких сполук. Наприклад, лікарський препарат левоміцетин є антибіотиком широкого спектру дії. Якщо його фармакологічну ефективність умовно при-

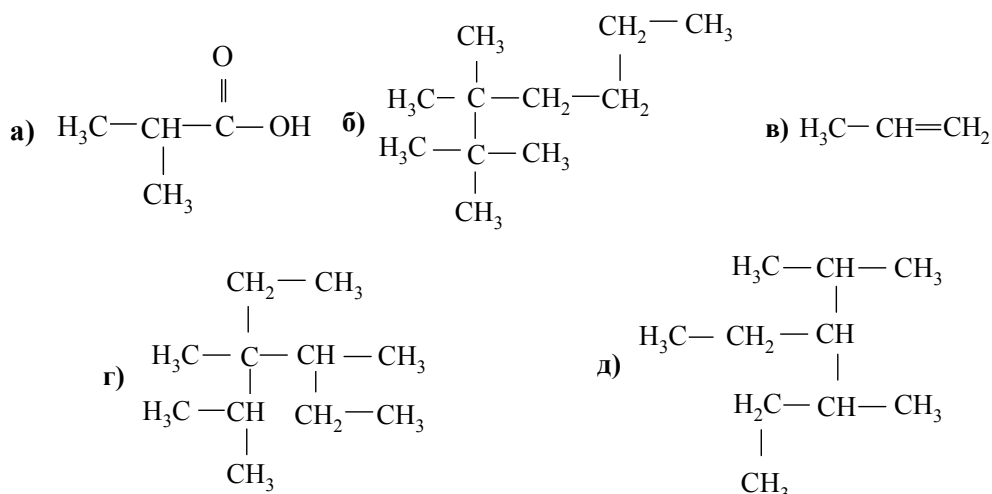
йняти за 100 %, то на енантіомери правосторонньої дії припадає лише 2 % біоактивності, тоді як на L-енантіомер – 98 %.

Таблиця 1.4 – Приклади конфігураційної ізомерії

Формула	Назва ізомера	Особливості існування ізомерів
1 Геометрична цис-, транс-ізомерія		
	<i>цис</i> -бутен-2	молекула брутто-формули C ₄ H ₈ має різне розташування замісників відносно площини, що умовно проходить через зв'язок >C=C<. Якщо більш об'ємні замісники знаходяться по один бік площини, то це <i>цис</i> -ізомери, а якщо навпаки – <i>транс</i> -ізомери
	<i>транс</i> -бутен-2	
	<i>цис</i> -диметилциклопропан	молекула брутто-формули C ₅ H ₁₀ має різне розташування замісників відносно площини, у якій розташований циклопропановий фрагмент молекули. Позначення відносно <i>цис</i> - та <i>транс</i> -ізомерів аналогічне раніше розглянутому
	<i>транс</i> -диметилциклопропан	
2 Оптична ізомерія		
<p style="text-align: center;">дзеркальна площина</p>	бутанол-2, такі оптичні ізомери називають <i>енантіомерами</i>	енантіомери мають однакову послідовність сполучення замісників біля хірального центру; відрізняються між собою відносним розташуванням замісників в просторі, тобто конфігурацією. У цьому легко пересвідчитись при спробі сумістити (накласти) енантіомери дзеркального відображення. При цьому якщо ізомери (енантіомери) суміщаються – то молекула <i>хіральна</i> , якщо ні – <i>ахіральна</i>
<p style="text-align: center;">проекція Фішера</p>	2-бромбутан	стехіометричні формули зручніше зображати формулами Фішера: зв'язки хірального центра над площиною показують горизонтальною лінією, а за площиною – вертикальною лінією. При цьому сам хіральний центр знаходиться в площині (точка перетину горизонтальної та вертикальної ліній) і, як правило, не позначається хімічним символом „C”

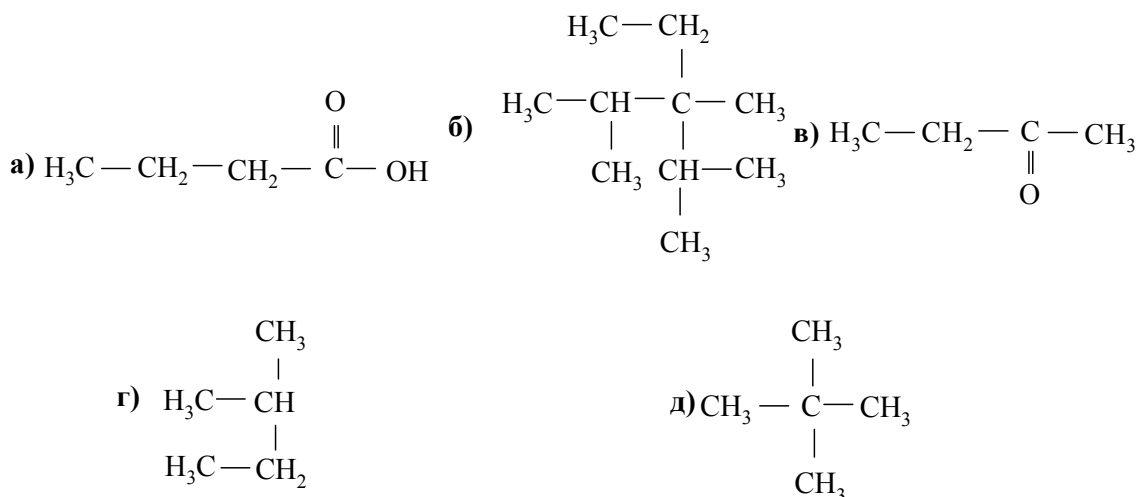
Запитання для самоконтролю

1. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



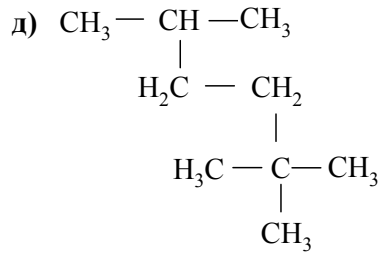
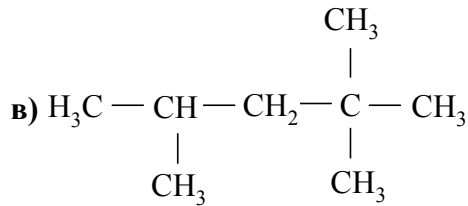
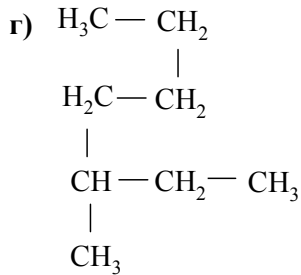
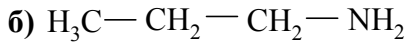
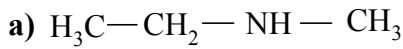
Назвати сполуки **б), г), д)** за систематичною та раціональною номенклатурами. Що таке гомологічний ряд? Для сполуки **д)** навести формули двох найближчих гомологів та двох структурних ізомерів, назвати їх за номенклатурою IUPAC.

2. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



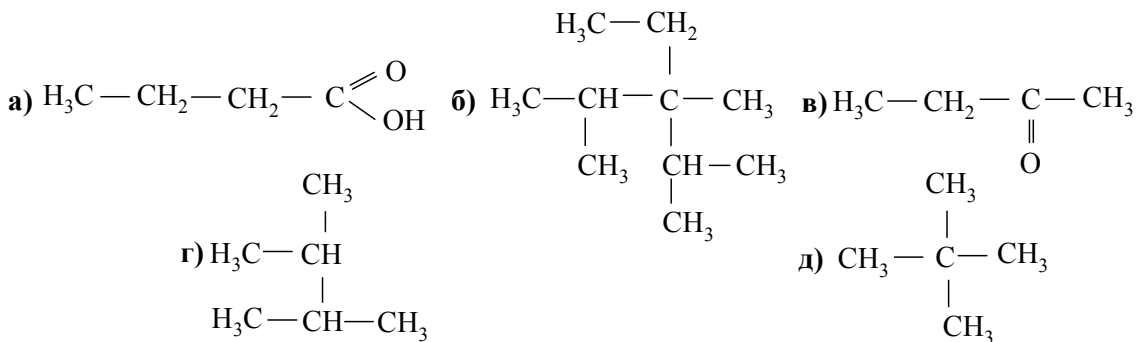
Назвати сполуки **б), г), д)** за систематичною та раціональною номенклатурами. Які із сполук **(а-д)** є структурними ізомерами? Навести формули, назвати за номенклатурою IUPAC вуглеводні: триетилтретбутилметан, диметилізопропілметан.

3. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



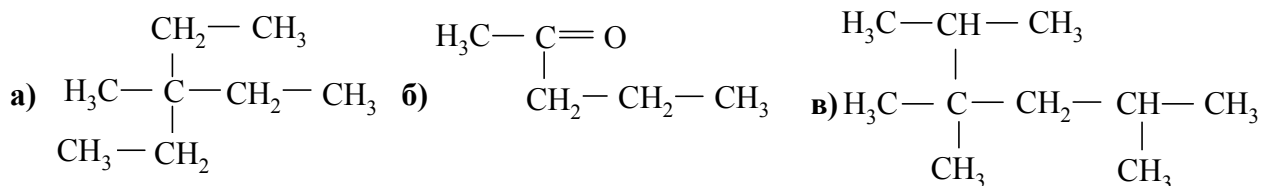
Назвати сполуки **в), г), д)** за систематичною та раціональною номенклатурами. Які із сполук (**а – д)** є структурними ізомерами? Які групи називають функціональними? Навести формули, назвати за номенклатурою ІУРАС вуглеводні: метилізопропілтрет-бутилметан, триметилвторбутилметан.

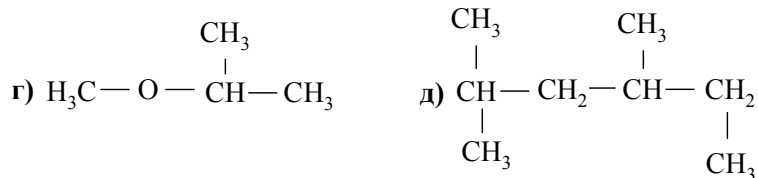
4. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



Назвати сполуки **б), г), д)** за систематичною та раціональною номенклатурами. Які групи називають функціональними? Навести формули, назвати за номенклатурою ІУРАС вуглеводні: триметилтрет-бутилметан, діетилізопропілметан.

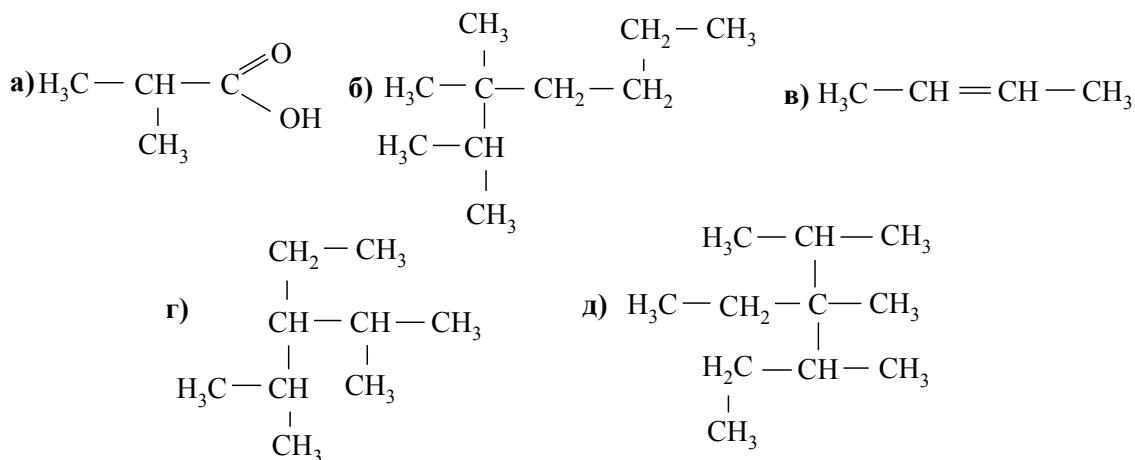
5. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?





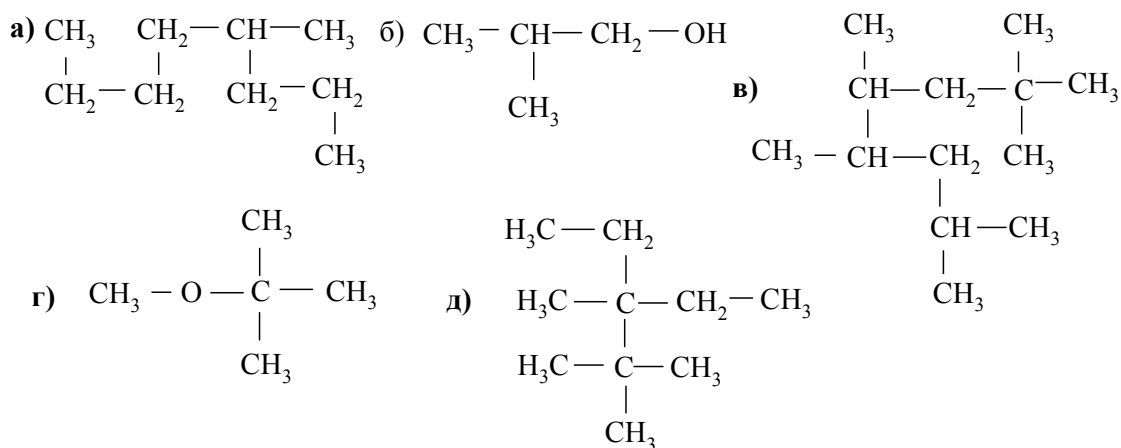
Назвати сполуки **а), в), д)** за систематичною та раціональною номенклатурами. Для сполуки **а)** навести формули двох структурних ізомерів та двох найближчих гомологів. Скільки вторинних атомів Карбону містить ця сполука? Навести формули, назвати за номенклатурою IUPAC вуглеводні: диметилізопропілметан, триетилтрет-бутилметан.

6. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



Назвати сполуки **б), г), д)** за систематичною та раціональною номенклатурами. Що таке гомологічний ряд? Для сполуки **г)** навести формули двох найближчих гомологів та двох структурних ізомерів, назвати їх за номенклатурою IUPAC.

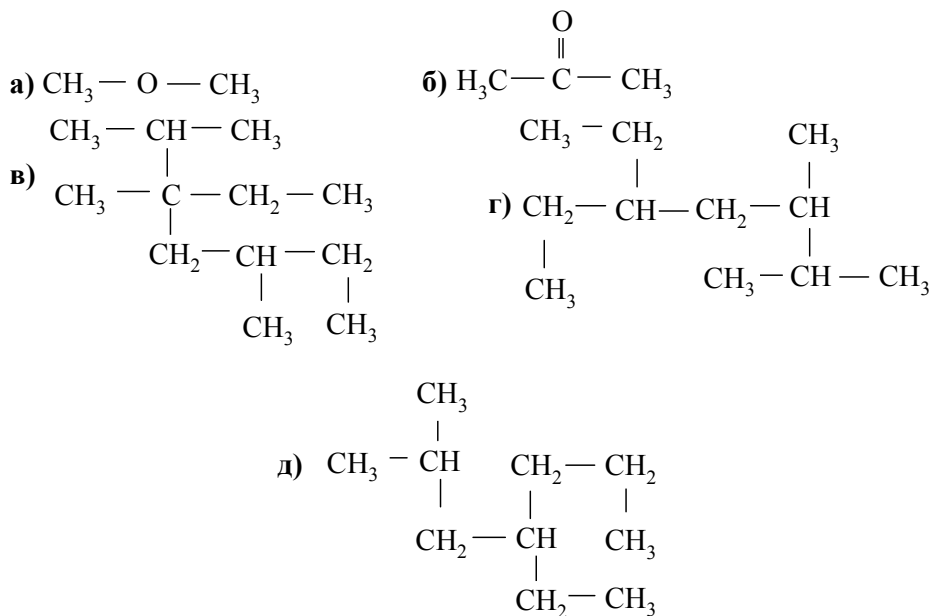
7. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



Назвати сполуки **а), д)** за раціональною номенклатурою та номенклатурою IUPAC. Для сполуки **а)** навести формули двох структурних ізомерів.

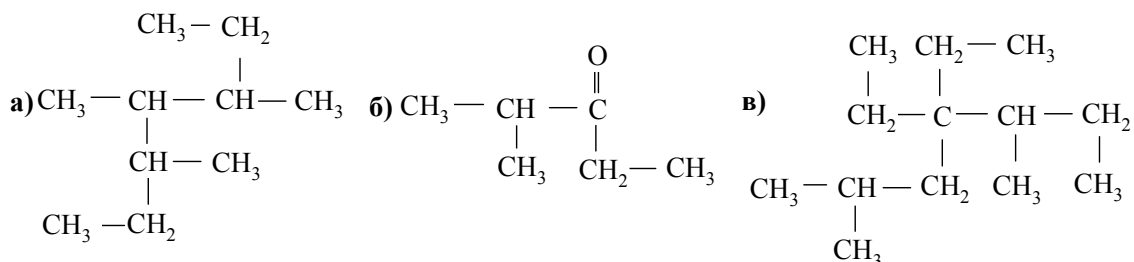
рів та найближчих гомологів. Дати їм назви. Навести структурні формули таких вуглеводнів та радикалів: 2,2,5-триметил-4-пропілгептан; 5-трет-бутил-3,4-діетил-нонан; 2,3,5-триметил-4-пропілгептан; 5-трет-бутил-3,4-діетилнонан; 2,3,5-триметил-4-пропілгептан; 2,2,4-триметилпентан; ізоаміл; 3,4-діетил-3-метилгексан. Дати назви сполукам за номенклатурою IUPAC: діізопропілвтор-бутилметан, метилетилізопропілметан. Навести відповідні формули.

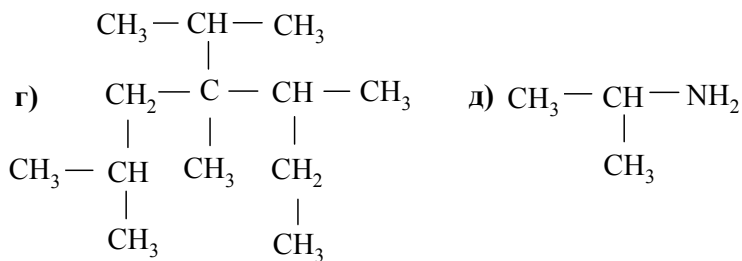
8. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



Сполуки в), г), д) назвати за систематичною та раціональною номенклатурами. Для сполуки г) навести формули двох структурних ізомерів. Дати їм назви. Написати структурні формули таких вуглеводнів та радикалів: 5,5-діізопропіл-3-метил-4-пропілнонан; 4-етил-5-ізопропіл-2,5-диметилнонан; 3,3-диметилпентан; аміл, 3,4-діетил-3-метилгексан. Дати назви сполукам за номенклатурою IUPAC: диметилдіізопропілметан, триетил-трет-бутилметан. Навести відповідні формули.

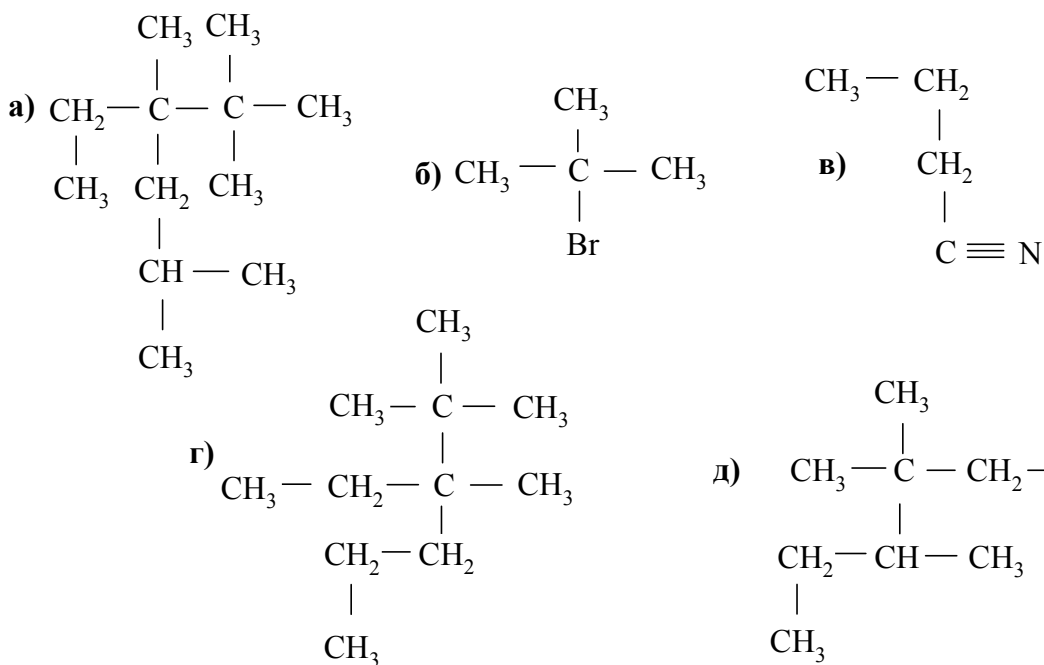
9. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?





Сполуки **а), в), г)** назвати за систематичною та раціональною номенклатурами. Для вуглеводню **а)** навести формули двох ізомерів та назвати їх. Написати структурні формули таких вуглеводнів та радикалів: 4,4-дивтор-бутил-2-метилоктан; 3-трет-бутил-2,2-диметилгексан; 3,5-діетил-2,4,6-три-метилгептан; 3,4-диметилгексан; 2-метилгептил. Назвати сполуки за номенклатурою IUPAC: метилтрибутилметан, діетил-трет-бутилметан. Навести відповідні формули.

10. До якого класу органічних сполук належать наведені нижче речовини?



Назвати сполуки **а), г), д)** за раціональною номенклатурою та номенклатурою IUPAC. Для сполуки **а)** навести формули двох ізомерів та назвати їх. Що таке гомологічний ряд? Скільки ізомерів з четвертинним атомом Карбону має нонан? Навести їх формули. Написати структурні формули таких вуглеводнів та радикалів: 3-трет-бутил-2,2,5,5-тетраметилоктан; 3,3-діетил-4-ізопропілдекан; 5-бутил-3-етилдекан; 3-етил-4-метилгептан; 3,4-діетилгексан, н-октил. Назвати сполуки за номенклатурою IUPAC: триметилвтор-бутилметан; метилдіетилізобутилметан. Навести відповідні формули.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Ранський А. П. Органічна хімія. Теорія та лабораторний практикум : навчальний посібник / Ранський А. П., Євсєєва М. В., Гордієнко О. А. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 209 с.
2. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 4-20.

Основна література

1. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 5-12; С. 32-50.
2. Глубіш П. А. Органічна хімія : навч. посібник / Глубіш П. А. – К. : НМЦВО, 2002. – 296 с.
3. Потапов В. М. Стереохимия / Потапов В. М. – М. : Химия, 1976. – 695 с.

Додаткова література

1. Дж. Бенкс. Названия органических соединений / Дж. Бенкс – М. : Химия, 1980. – 301 с.
2. Р. Кан. Введение в химическую номенклатуру / Р. Кан, О. Дермер – М. : Химия, 1983. – 222 с.

1.2 Хімічний зв'язок в органічних сполуках

1.2.1 Загальні положення утворення хімічного зв'язку

Хімічний зв'язок в молекулах можна розглядати як взаємодію валентних (зовнішніх) електронів та ядер атомів (ядерно-електронна взаємодія), в результаті якої виділяється енергія хімічного зв'язку та утворюється стабільний молекулярний остов.

Механізм утворення хімічного зв'язку можна розглянути на прикладі молекули H_2 . Припустимо, що до одного нерухомого атома в будь-якій точці простору наближається другий атом (рис. 1.2).

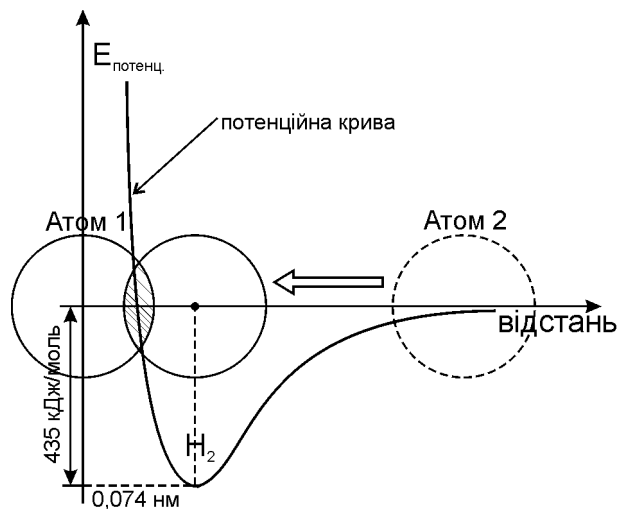


Рисунок 1.2 – Зміна потенційної енергії (потенційна крива) в процесі утворення двоатомної молекули водню H_2

При цьому на відповідній відстані в результаті взаємодії валентних електронів виділяється енергія хімічного зв'язку, а між двома атомами виникають сили притягання (сили хімічної взаємодії). Але, починаючи з певної відстані між позитивно зарядженими ядрами атомів зростають сили відштовхування. Тому потенційна енергія $E_{\text{пот.}}$, як векторна сума сил притягання та відштовхування, спочатку (при зближенні ядер) плавно падає, проходить через мінімум, а потім різко зростає. Таким чином, є така відстань між атомами (у випадку молекули H_2 це 0,074 нм), якій відповідає максимум виділеної хімічної енергії та мінімум потенційної енергії $E_{\text{пот.}}$ (у випадку молекули H_2 це 435 кДж/моль). Розглянутий механізм утворення хімічного зв'язку в молекулі H_2 характерний для більшості органічних молекул.

Для зображення хімічного зв'язку в молекулі водню (H_2), з врахуванням теорії квантової механіки, використовують два основних методи – метод валентних зв'язків (МВЗ) (рис. 1.3) та метод молекулярних орбіталей (МО) (рис. 1.4).

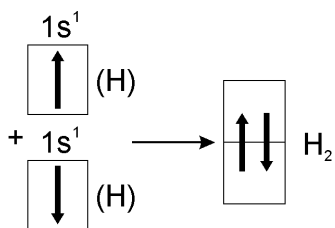


Рисунок 1.3 – Схема утворення хімічного зв'язку в молекулі H_2 за методом валентних зв'язків

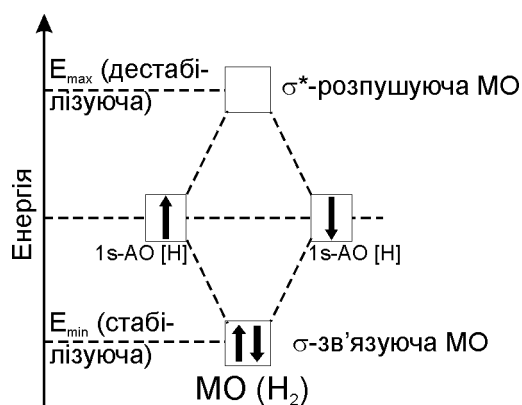


Рисунок 1.4 – Схема утворення хімічного зв'язку в молекулі H_2 за методом молекулярних орбіталей

Основні положення методу валентних зв'язків (В. Гайтлер і Ф. Лондон, 1927 р.):

- хімічний зв'язок двох атомів утворюється парою валентних електронів з протилежними спінами;
- хімічний зв'язок утворюється при перекриванні відповідних атомних орбіталей (s-s, s-p, p-p-перекривання);
- при утворенні молекули атомні орбіталі залишаються без змін (зберігають свою індивідуальність), а утворена загальна електронна пара локалізується між двома позитивно зарядженими ядрами атомів.

Основні положення методу молекулярних орбіталей (Ф. Хунд, Дж. Леннард-Джонсон, Р. Малікен, 1927-1930 р.):

- молекула розглядається як єдине ціле, де електрони рухаються в полі дії всіх інших ядер та електронів;
- при взаємодії атомних орбіталей (АО) між собою утворюються орбіталі нового типу – молекулярні орбіталі (МО). Кількість взаємодіючих АО чисельно дорівнює кількості МО. Так, у випадку молекули водню H_2 ($2AO = 2MO$);

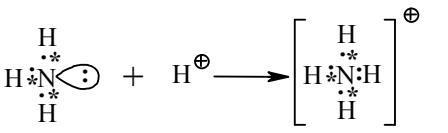
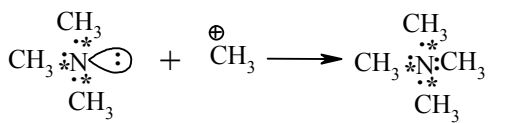
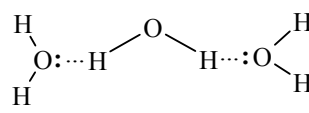
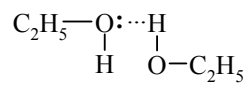
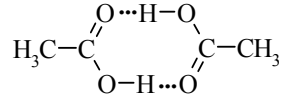
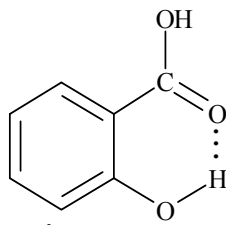
– одна із утворених молекулярних орбіталей називається зв'язуючою, позначається (σ - або π -) і має меншу енергію, ніж відповідна АО, друга МО називається розпушуючою, позначається (σ^* - або π^* -) і має більшу енергію, порівняно із відповідною АО;

– порядок заповнення (зростання енергії) молекулярних орбіталей такий: $\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi_y 2p = \pi_z 2p < \pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p < \sigma^* 2p$.

Основи “Електронної теорії валентності” належать В. Косселю та Дж. Н. Льюїсу (1916 р.), згідно з якою:

– атоми, які утворюють хімічний зв'язок, прагнуть до електронної конфігурації інертних газів;

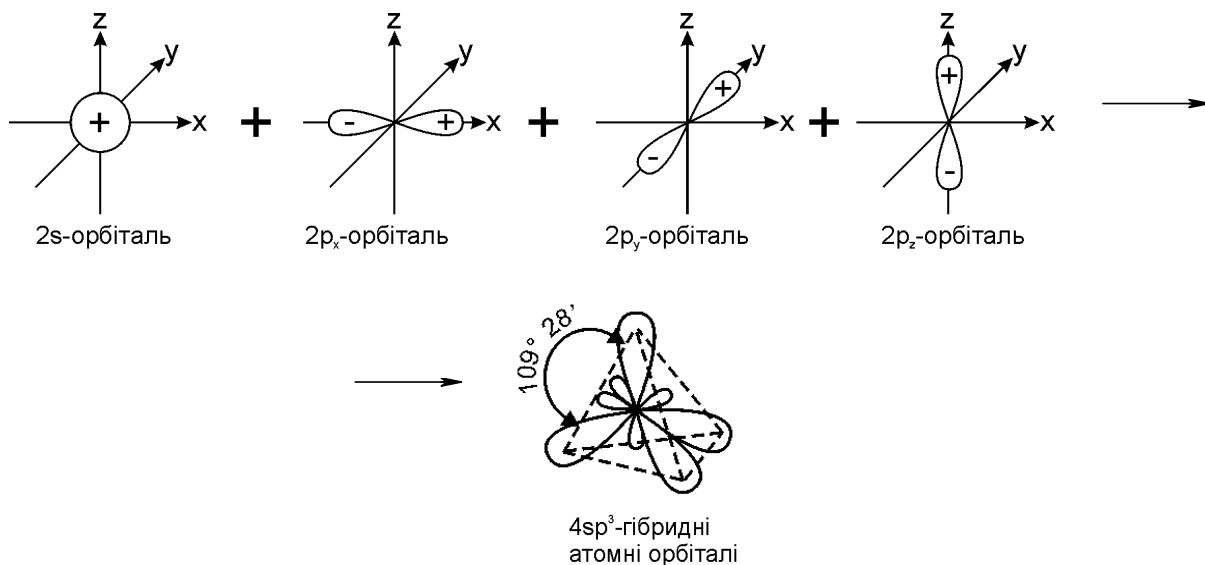
– атоми, які утворюють спільну електронну пару, віддають або приймають електрони. Принцип заповнення зовнішніх оболонок до конфігурації інертних газів при утворенні хімічного зв'язку називається правилом “октету” (октетним правилом). Необхідно відмітити, що В. Коссель, який вивчав полярні молекули, пояснив утворення йонного зв'язку в полярних

1	2
2.2 Ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним (координаційним) механізмом	
 <p style="text-align: center;">амоній-катион</p> <p style="text-align: center;">неорганічна частинка</p>  <p style="text-align: center;">"донор" "акцептор" тетраметил-амоній-катион</p> <p style="text-align: center;">органічна частинка</p>	<p>Донорно-акцепторна взаємодія є різновидом ковалентного зв'язку, який утворюється за особливим механізмом: <i>атом (донор)</i>, який має неподілену електронну пару та <i>атом (акцептор)</i>, який має вільну електронну орбіталь, утворюють за правилом „октету” хімічний зв'язок в кінцевій молекулі.</p> <p>Таким чином, в амоній-катионі три зв'язки утворені за колігачійним механізмом (по одному електрону від атома), а четвертий зв'язок за донорно-акцепторним механізмом (електронна пара від одного атома та вакантна електронна орбіталь від іншого)</p>
3 Водневий зв'язок	
 <p style="text-align: center;">асоціати води</p>  <p style="text-align: center;">асоціати етилового спирту</p>  <p style="text-align: center;">димер оцтової кислоти з міжмолекулярним водневим зв'язком</p>  <p style="text-align: center;">саліцилова кислота</p> <p style="text-align: center;">внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок</p>	<p>Водневий зв'язок – це особливий вид хімічної взаємодії між молекулами або усередині молекули за участю атомів Гідрогену (Н-зв'язок). При цьому можуть брати участь дві, три або декілька молекул і утворювати асоціати.</p> <p>У багатьох органічних сполуках утворюється внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.</p> <p>Водневий зв'язок реалізовується, як правило, між атомом Гідрогену та найбільш електронегативними атомами: N, O, F. При цьому, у порівнянні зі звичайним ковалентним зв'язком ($E = 340 \div 360$ кДж/моль), енергія водневого зв'язку значно менша ($E = 10 \div 40$ кДж/моль), але все ж її наявність суттєво впливає на фізико-хімічні властивості органічних сполук; в першу чергу це стосується температур плавлення та кипіння</p>

1.2.2 Гібридизація атомних орбіталей

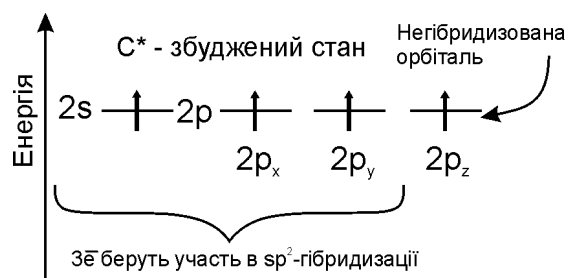
Розглянемо будову атома Карбону в основному та збудженому стані (рис.1.5). При збудженні основного стану атома Карбону відбувається перехід одного електрона з 2s-підрівня на 2p-підрівень (2p_z) з утворенням збудженого атома Карбону з чотирма неспареними електронами:

Графічно це можна показати так:



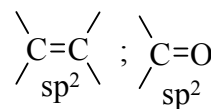
Атом Карбону в sp³-гібридному стані знаходиться в центрі правильного тетраедра з валентним кутом 109 ° 28'.

sp²-Гібридизація

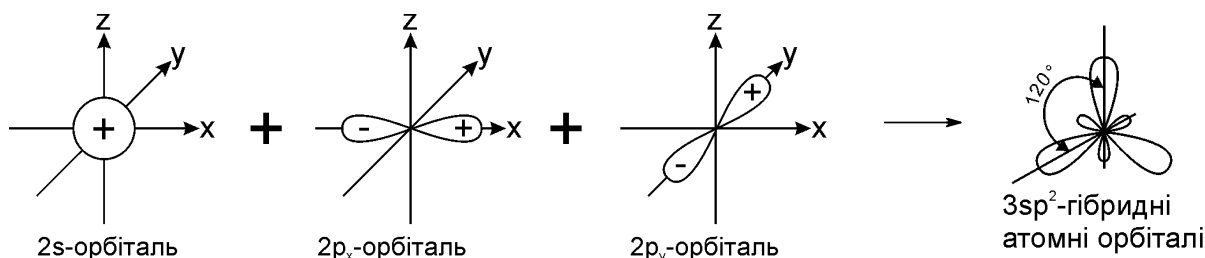


Внаслідок взаємодії (перемішування) однієї s- та двох p-орбіталей утворюються гібризовані sp²-атомні орбіталі. Негібридизована атомна орбіталь 2p_z бере участь в утворенні π-зв'язку, наприклад, в алкенах.

структурний фрагмент

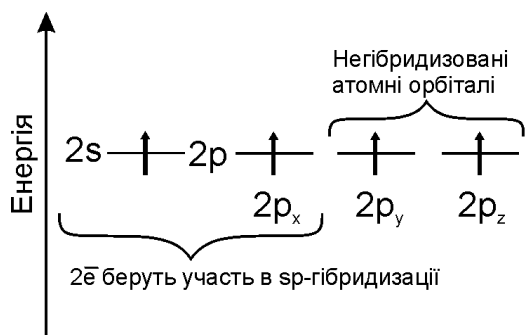


Графічно утворення sp²-атомних гібридних орбіталей можна показати таким чином:



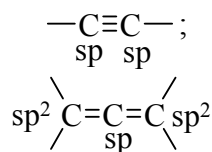
Утворені sp²-гібридні атомні орбіталі є тригональними (площинний трикутник) з валентним кутом 120 °.

sp-Гібридизація

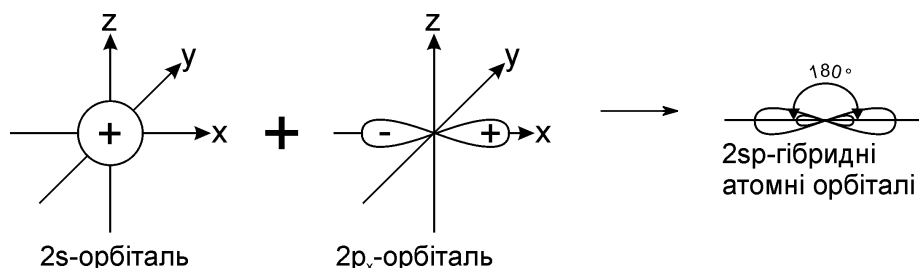


Внаслідок взаємодії (перемішування) однієї s- та однієї p-орбіталі утворюються гібризовані sp-атомні орбіталі. Негібризовані $2p_y$ та $2p_z$ -атомні орбіталі беруть участь в утворенні π -зв'язків, наприклад, в алкінах.

структурний фрагмент



Графічно утворення sp-атомних гібридних орбіталей можна показати так:



sp-гібридні атомні орбіталі є лінійними, які розташовані в просторі під кутом 180° .

Аналізуючи валентні стани атома Карбону в різних вуглеводнях, можна констатувати, що при переході в ряду sp^3 -, sp^2 -, sp -гібридних орбіталей атома Карбону частка s-орбіталі (її внесок в загальну гібридну орбіталь) та електронегативність атома Карбону закономірно зростають, що суттєво впливає на хімічні властивості цих сполук в ряду алкани – алкени (ethylenes) – алкіни (acetylene), табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Частка s-орбіталі та зміна електронегативності атома Карбону в різних гібридних (валентних) станах

Гібридний стан	sp^3	sp^2	sp
Внесок s-орбіталі в гібридні орбіталі, %	25	33	50
Електронегативність атома Карбону в наведених групах атомів, В	$\text{H}_3\text{C—}$ 2,3 – 2,5	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH—}$ 2,9	$\text{HC}\equiv\text{C—}$ 3,1 – 3,3

1.2.3 Загальна характеристика ковалентного зв'язку

До основних характеристик хімічного зв'язку належать:

- довжина зв'язку l , нм;
- енергія зв'язку E , кДж/моль;
- полярність зв'язку μ , D (дебай);
- поляризованість зв'язку R_D (молекулярна рефракція), см^3 .

Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомів, які його утворили. Довжину зв'язків C–C та C–H в молекулах органічних сполук наведено, відповідно, в табл. 1.7 – 1.9.

Таблиця 1.7 – Довжина зв’язку С–С у перших представників гомологічних рядів алканів, алкенів та алкінів

Формула	Гібридизація	Довжина зв’язку, нм
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3	0,154
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	sp^2	0,134
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	sp	0,120

Таблиця 1.8 – Довжина зв’язку С–С в органічних молекулах

Формула	Гібридизація	Довжина зв’язку, нм
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^3	0,154
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^2	0,151
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp	0,146

Таблиця 1.9 – Довжина зв’язку С–Н в органічних молекулах

Формула	Гібридизація	Довжина зв’язку, нм
CH_4	sp^3	0,109
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	sp^2	0,108
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	sp	0,106

Дані таблиць 1.7 та 1.8 свідчать, що із зміною гібридизації атома Карбону (збільшення внеску s-орбіталі) закономірно зменшується довжина зв’язку. Дані, які наведені в табл. 1.7 – 1.9, можна прокоментувати так:

– довжина зв’язку не є незмінною (сталою) величиною і залежить від конкретного хімічного оточення;

– кратні (подвійні, потрійні) зв’язки завжди коротші за одинарні;

– не виявлено прямої залежності між довжиною зв’язку та її реакційною здатністю.

Енергія зв’язку – це енергія, яку потрібно затратити на те, щоб розірвати даний хімічний зв’язок. Така ж енергія виділяється при утворенні цього зв’язку між атомами. Енергію деяких хімічних зв’язків наведено в табл. 1.10. Наведені в табл. 1.10 дані свідчать, що із збільшенням кратності зв’язку, його енергія закономірно зростає.

Таблиця 1.10 – Енергія хімічних зв’язків

Зв’язок	Енергія, кДж/моль	Зв’язок	Енергія, кДж/моль
C–H	414	O–H	460
C–C	339	N–H	389
C=C	611	N–N	163
C≡C	833	C–Cl	326
C–O	360	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—H}\cdots\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	~ 21
C=O	749		
C–N	305	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—H}\cdots\text{N} \\ \diagdown \\ \text{=} \end{array}$	~ 8

Полярність зв’язку обумовлена зміщенням спільної електронної пари хімічного зв’язку до більш електронегативного атома. Кількісно полярність хімічного зв’язку визначається дипольним моментом, який обчислю-

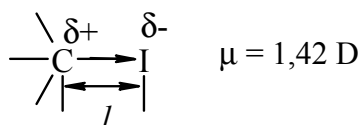
ється за формулою:

$$\mu = q \cdot l,$$

де μ – дипольний момент, одиниця виміру дебай (D), $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м;

q – заряд, Кл;

l – довжина зв'язку, м.



Значення дипольних моментів деяких зв'язків наведено в табл. 1.11.

Таблиця 1.11 – Дипольні моменти деяких зв'язків

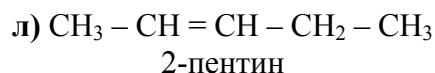
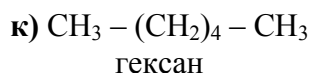
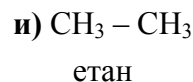
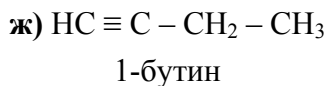
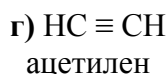
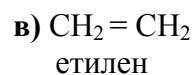
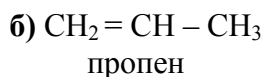
Зв'язок	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	μ , D	Зв'язок	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	μ , D
C–C	0,0	0,0	C=O	10,88	3,2
C–H	1,36	0,4	C–Cl	7,82	2,3
C–N	4,08	1,2	N–H	4,42	1,3
C≡N	13,6	4,0	O–H	5,10	1,5
C–O	5,44	1,6			

Поляризованість зв'язку обумовлена легкістю зміщення (деформування) електронної густини зв'язку під дією зовнішніх чинників (розчинників, каталізаторів, реагентів). Ця характеристика хімічного зв'язку може бути кількісно виражена молекулярною рефракцією – R_D . Рефракцію хімічного зв'язку можна легко розрахувати, виходячи із рефракцій окремих атомів ($R_C = 2,418$; $R_H = 1,100$ і т. д.) Так, $R_{C=C} = 4,15$, тоді як $R_{C\equiv C} = 6,03$. Поляризованість, в першу чергу, залежить від розмірів та рухливості електронних хмар, тому π -зв'язок, виходячи із цього, буде більше поляризуватись, ніж σ -зв'язок. Можна стверджувати, що поляризованість прямо пропорційна реакційній здатності органічних молекул.

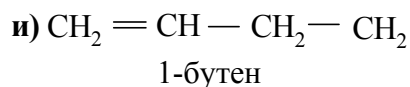
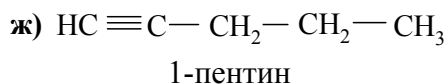
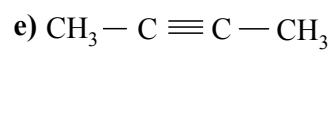
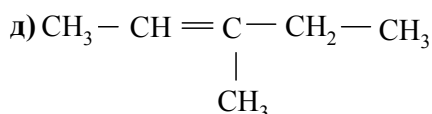
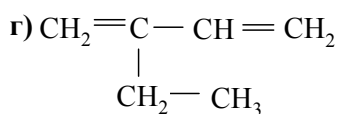
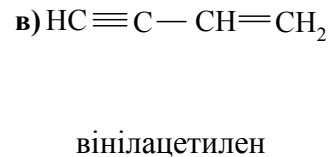
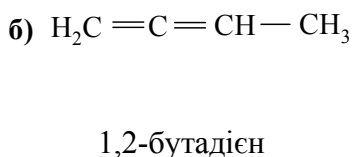
Запитання для самоконтролю

1. Пояснити будову атома Карбону. Дати визначення понять: хвильова функція, атомна орбіталь. Навести характеристики атомних орбіталей.
2. Пояснити механізми утворення ковалентного зв'язку. Навести характеристики ковалентного зв'язку.
3. Охарактеризувати природу хімічних зв'язків в органічних сполуках. Пояснити будову атома Карбону в основному та збудженому станах. Сформулювати принцип Паулі та правило Гунда.
4. Сформулювати основні положення теорії МО ЛКАО та правила утворення молекулярних орбіталей із атомних орбіталей. Пояснити енергетичну діаграму утворення молекули водню.

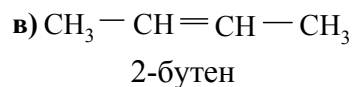
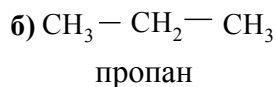
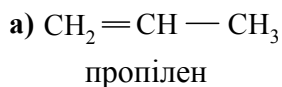
5. Пояснити правила утворення молекулярних орбіталей із атомних. Як залежать довжина та енергія C–C σ -зв'язків від типу гібридизації атома Карбону.
6. Навести схеми утворення σ - і π -зв'язків у молекулах вуглеводнів. Порівняти міцність σ - і π -зв'язків. Пояснити, чому їх міцність неоднакова.
7. Порівняти електронну будову простих і подвійних зв'язків. Як утворюються σ - і π -зв'язки? Які типи реакцій характерні для вуглеводнів, що мають тільки σ -зв'язки?
8. В яких валентних станах перебувають атоми Карбону у наведених нижче сполуках?

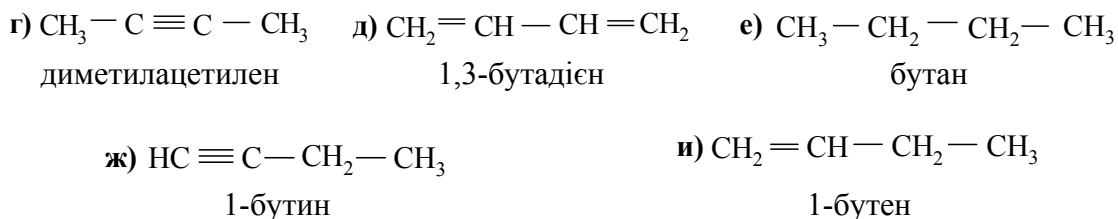


9. Визначити кількість σ - і π -зв'язків в сполуках а) – и).



10. Визначити гібридні стани в яких перебувають атоми Карбону в таких сполуках:





Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 20-32.

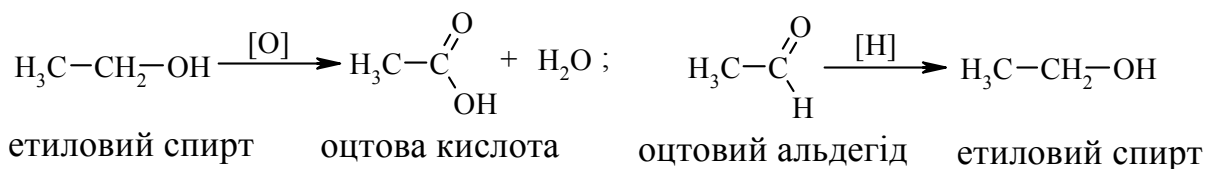
Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 50-81.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 27-67.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 13-32.

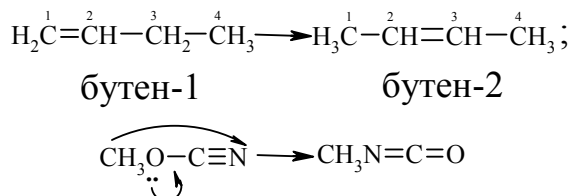
Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 25-48.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. 11-31.
3. Картеля. Э. Валентность и строение молекул / Э. Картеля, Т. В. А. Фолулс – М. : Химия, 1979. – С. 115-116.

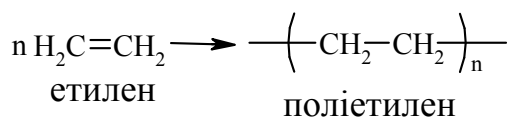
Реакції окиснення (*oxygenation*) та відновлення (*reduction*), наприклад:



Реакції ізомеризації (*isomerisation*) та перегрупування (*rearrangement*), наприклад:



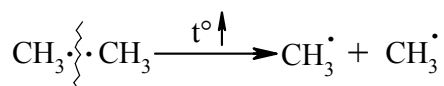
Реакції полімеризації, які мають велике практичне значення, наприклад:



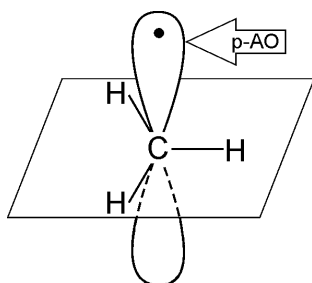
Відмічені основні типи реакцій можуть здійснюватись із збереженням або зміною числа атомів Карбону у вуглеводневому ланцюзі.

1.3.2 Класифікація органічних реакцій за типом розриву хімічних зв'язків

Реакції гомолітичного (радикального) розриву хімічного зв'язку (гомоліз) супроводжуються утворенням вільних радикалів:

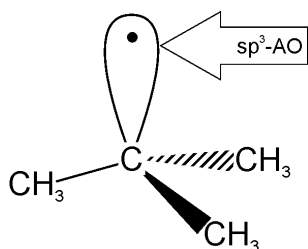


Вільний радикал – це незаряджена частинка, яка має неспарений електрон (одноелектронну атомну орбіталь):



метил-радикал

у випадку первинних алкільних радикалів неспарений електрон знаходиться на p-AO, що визначає його площинну будову;



трет-бутил-радикал

у випадку третинних алкільних радикалів неспарений електрон знаходиться на sp^3 -гібридизованій АО, що визначає його *тетраедричну будову*.

Для радикальних реакцій є характерним:

– прискорення при опроміненні світлом ($h\nu$), підвищенні температури та наявності сполук, які легко утворюють радикали;

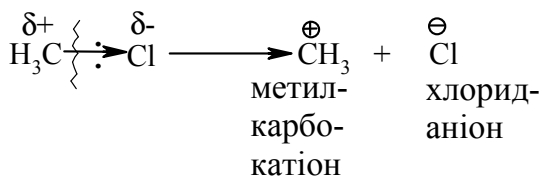
– уповільнення при введенні речовин, які легко реагують з радикалами (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол, іонол);

– взаємодія компонентів у газовій фазі або при дії неполярних апротонних розчинників (ТГФ – тетрагідрофуран);

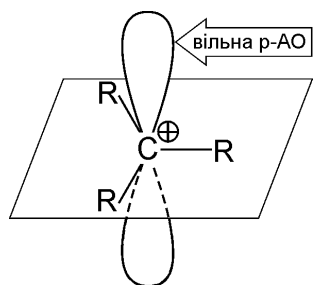
– ланцюгово-радикальний механізм прискорення, при якому один ініціатор може викликати безліч хімічних перетворень;

– висока залежність хімічних перетворень від просторових ефектів.

Реакції гетеролітичного (йонного) розриву хімічного зв'язку (гетероліз) супроводжуються утворенням йонів:



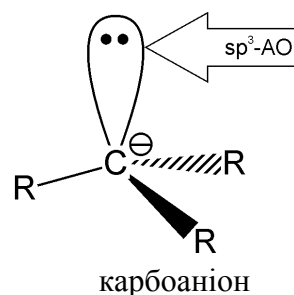
утворюються протилежно заряджені йони: катіон (+) та аніон (-);



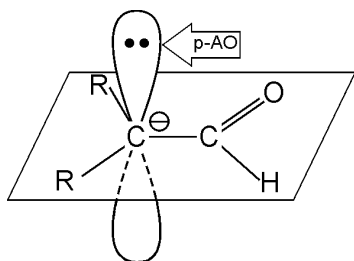
карбокатион

карбокатион має позитивно заряджений атом Карбону, який знаходиться в sp^2 -гібридному стані: три його σ -зв'язки розташовані в одній площині, а p-орбіталь є вакантною (вільною);

у випадку *карбоаніонів* ряду алканів неподілена пара електронів знаходиться на sp^3 -гібридизованій атомній орбіталі;



карбоаніон



карбоаніон

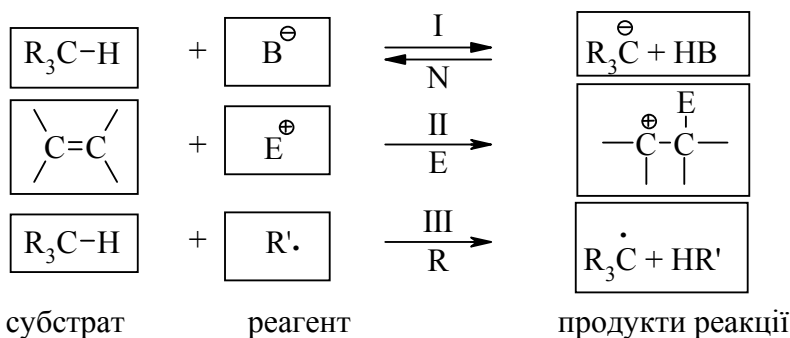
карбоаніон має негативно заряджений атом Карбону (заселену р-АО двома електронами). У сполуках, де неподілена пара електронів супряжена з кратним зв'язком, ця пара знаходиться на р-АО.

Для гетеролітичних реакцій є характерним:

- прискорення в присутності кислот або основ (кисотно-основний каталіз);
- проходження взаємодії в розчинах;
- відсутність впливу акцепторів (інгібіторів) вільних радикалів на швидкість реакції;
- критична залежність швидкості реакції від типу розчинника.
- реакції є моно- та бімолекулярними. Якщо в елементарній стадії реакції (послідовності взаємодії) бере участь одна молекула або частинка, то така реакція називається мономолекулярною, а якщо дві – то бімолекулярною. Молекулярність визначається тільки для окремої стадії реакції;
- з кінетичної точки зору реакції бувають першого та другого порядків. Порядок реакції визначається сумарним показником ступенів концентрацій реагуючих речовин в рівнянні, яке визначає загальну швидкість реакції. Якщо швидкість реакції залежить від концентрації лише одного компонента, то ми маємо реакцію першого порядку, якщо від концентрації двох реагуючих речовин – то маємо реакцію другого порядку.

1.3.3 Класифікація органічних реакцій за типом взаємодіючих реагентів

Всі реакції, що відбуваються за вільнорадикальним або іонним (нуклеофільним і електрофільним) механізмами можна схематично зобразити такими загальними схемами:

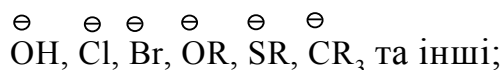


Взаємодіючі речовини поділяють на субстрати та реагенти. Такий розподіл є досить умовним, але субстратом, як правило, виступає молекула, яка постачає атом Карбону для утворення нового зв'язку. В залежності

від природи реагента (атакуючої частинки) всі реакції поділяються на *нуклеофільні, електрофільні та радикальні*.

Нуклеофільні (I) – це реакції, в яких реагентом виступає нуклеофіл (B^-), що має негативний заряд та хоча б одну неподілену електронну пару. Ця пара електронів утворює ковалентний зв'язок з атомом, з яким вона вступає в реакцію. Умовно всі нуклеофіли можна розділити на три групи:

– аніони:



– сполуки з вільними парами електронів:

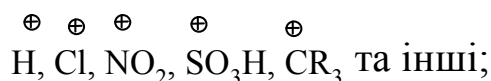


– ненасичені сполуки з π -електронами: алкени, алкіни, дієни, ацени.

Нуклеофільні реакції позначаються символом N.

Електрофільні реакції (II) – це реакції, в яких реагентом виступає електрофіл (E^+), що має позитивний заряд і вакантну (вільну) орбіталь або високу спорідненість до електрона. Ця вільна орбіталь бере участь в утворенні ковалентного хімічного зв'язку з атомом, з яким вона вступає в реакцію. Всі електрофільні реагенти умовно можна розділити на три групи:

– катіони:



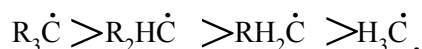
– сполуки з вільними парами електронів:



– сполуки з полярними зв'язками, в яких на атомі Карбону існують ефективні позитивні заряди: нітрили $R-C\equiv N$, карбонільні сполуки $RCX=O$ та інші.

Електрофільні реакції позначаються символом E.

Радикальні реакції (III) – це реакції, в яких реагентом виступає радикал (R^\cdot), що не має заряду, але має неспарений електрон на атомній орбіталі. Цей неспарений електрон утворює ковалентний зв'язок з атомом, з яким він вступає в реакцію. Найбільш поширені радикали можна розташувати в послідовності зменшення їх стійкості в такий ряд:

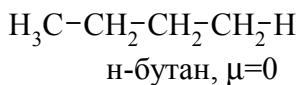


Радикальні реакції позначаються символом R.

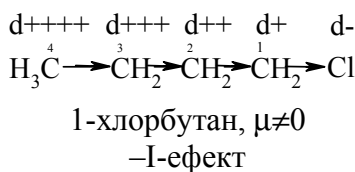
1.3.4 Взаємний вплив атомів в молекулах

Взаємний вплив атомів в органічних молекулах визначається розподілом електронної густини в молекулі та поляризованістю ковалентних зв'язків. У більш загальному вигляді це підпорядковується фундаментальній залежності органічної хімії – „структура – хімічна активність”, яка дозволяє в якісному співвідношенні оцінити реакційну здатність органічних молекул, виходячи з їх будови, та передбачити хід і результати хімічних перетворень. В молекулах органічних речовин під впливом наявних в них різних за своєю природою атомів або атомних груп відбувається перерозподіл електронної густини хімічних зв'язків двох ефектів: *індукційного (по σ -зв'язку) та мезомерного (по π -зв'язку)*.

Індукційний ефект – це зміщення електронної густини σ -зв'язку в напрямку більш електронегативного атома ($\pm I$ -ефект).



В молекулі н-бутану зв'язок С–Н практично не полярний, а симетричний розподіл електронної густини вказує на відсутність дипольного моменту.

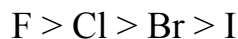


У випадку заміщення атома Гідрогену на більш електронегативний атом Хлору електронна густина зв'язку С→Сl зміщується до Хлору, тому Хлор має частковий електронегативний заряд (δ^-), а сусідній атом Карбону (δ^+). Це, в свою чергу, викликає перерозподіл електронної густини у ланцюгу С₁→С₂→С₃→С₄; при цьому частковий позитивний заряд на атомах Карбону зменшується у такій послідовності:

$$\delta^+ > \delta^{++} > \delta^{+++} > \delta^{++++}$$

Практично дія індуктивного ефекту „затухає” на третьому атомі Карбону. Відносно н-бутил-радикалу атом Хлору, який притягує до себе електронну пару, проявляє –I-ефект. Такий же –I-ефект будуть мати наступні замісники (акцептори електронів):

– всі атоми галогенів:



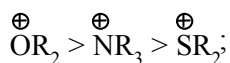
(галогени наведено в послідовності зменшення їх –I-ефекту);

– всі ненасичені замісники, –I-ефект яких зменшується в міру зменшення ступеня ненасиченості:

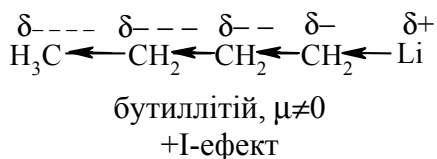


– групи атомів з повним позитивним зарядом на атомі, який з'єдна-

ний з атомом Карбону:

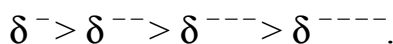


– групи атомів з семиполярним зв'язком $-\text{C}-\text{NO}_2$, а також з подвійними зв'язками $\text{CR}=\text{O} > \text{CR}=\text{NR}$.



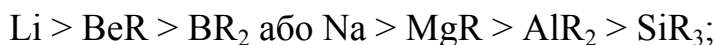
У випадку заміщення атома Гідрогену на більш електропозитивний атом Літію електронна густина зв'язку $\text{C} \leftarrow \text{Li}$ зміщується до атома Карбону, тому Літій має частковий позитивний заряд ($\delta+$), а сусідній атом Карбону негативний ($\delta-$).

При цьому перерозподіл електронної густини у ланцюгу $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3 \rightarrow \text{C}_4$ (із її збільшенням) принципово не відрізняється від раніше розглянутого прикладу із 1-хлорбутаном; частковий позитивний заряд на атомах Карбону зростає у такій послідовності:

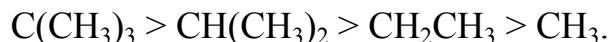


Таким чином, відносно н-бутил-радикалу атом Літію, який віддає електронну пару, проявляє +I-ефект. Такий же +I-ефект будуть мати такі замісники (донори електронів):

– елементи з меншою електронегативністю, ніж атом Карбону:



– алкільні групи в такій послідовності зменшення їх +I-ефекту:



Мезомерний ефект (ефект супряження) – це зміщення електронної густини по π -зв'язку в напрямку більш електронегативного атома або групи атомів ($\pm M$ -ефект).

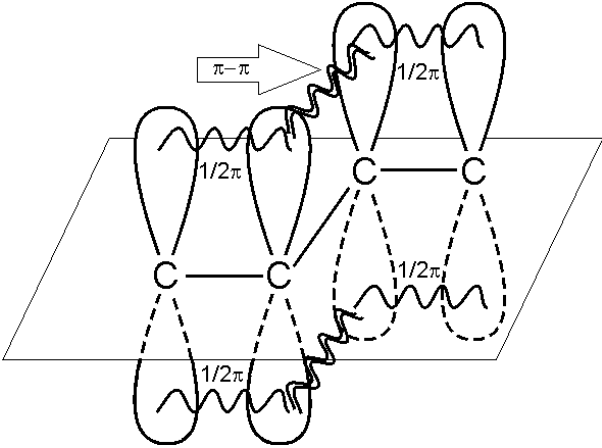
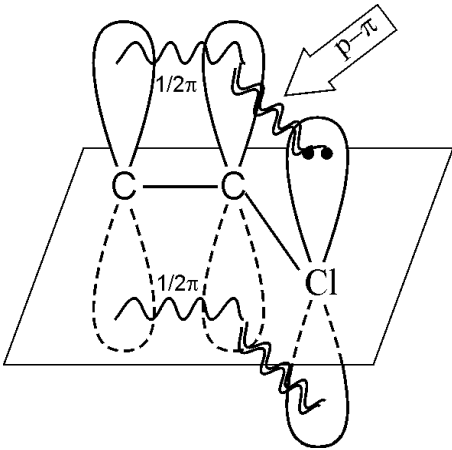
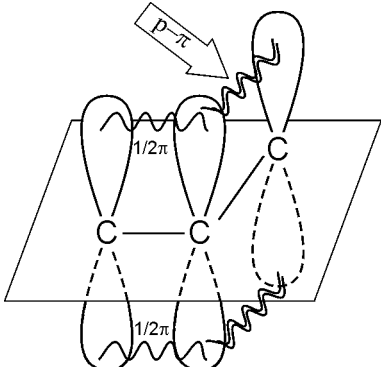
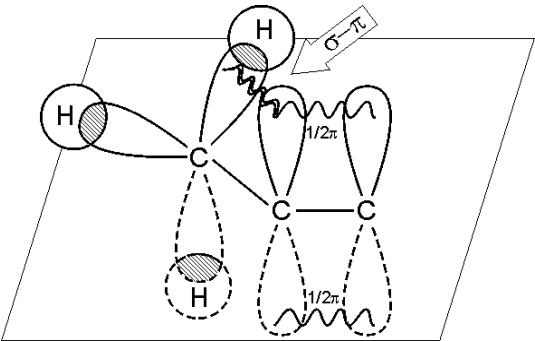
В залежності від того, які електрони (електронні орбіталі) беруть участь в супряженні, розрізняють: *π - π -супряження* (перекривання двох π -орбіталей); *p - π -супряження* (перекривання p - і π -орбіталей) та *σ - π -супряження* (перекривання σ -орбіталі зв'язку $\text{C} - \text{H}$ і π -орбіталі); табл. 1.12.

У випадку π - π - та p - π -перекривання маємо ефект супряження (кон'югації), а у випадку σ - π -супряження – ефект надсупряження (гіперкон'югації).

При передачі впливу за мезомерним ефектом (на відміну від індуктивного) найбільш характерним є те, що перерозподіл електронної густини проходить практично вздовж всього ланцюга супряження.

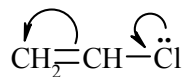
Зміщення електронної густини у випадку мезомерного ефекту позначається зігнутою (дугоподібною) стрілкою.

Таблиця 1.12 – Типи супрєжених систем

Формула	Орбітальна модель	Особливості супрєження
$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / & \backslash & / \\ \text{H} & -\text{C}=\text{C} & -\text{C}=\text{C} & -\text{H} \\ & / & \backslash & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $ <p>1,3-бутадиєн</p>		<p>π-π-супрєження характерне для молекул, в яких одинарні та подвійні зв'язки чергуються (алкадієни, ароматичні сполуки тощо)</p>
$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array} $ <p>хлористий вініл</p>		<p>р-π-супрєження характерне для молекул з подвійними зв'язками, в яких атом Карбону є сусіднім з атомом (в даному випадку це атом Хлору), який має на р-орбіталі неподілену пару електронів</p>
$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H}^{\oplus} \end{array} $ <p>алільний карбокатион</p>		<p>р-π-супрєження утворюється за рахунок перекривання π-зв'язку та вільної р-орбіталі атома Карбону, який безпосередньо з'єднаний подвійним зв'язком</p>
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \delta^+ \\ \curvearrowright \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \delta^- \end{array} $ <p>пропілен</p>		<p>σ-π-супрєження утворюється за рахунок перекривання електронної орбіталі π-зв'язку та електронної густини орбіталі σ-зв'язку С-Н метильної групи</p>

Мезомерний ефект називають позитивним (+М-ефект), якщо атоми або групи атомів віддають електронну густину π -зв'язку (тобто, є донорами електронів). При цьому +М-ефект виявляють:

– атоми або групи атомів, які мають на атомі, який безпосередньо з'єднаний з подвійним зв'язком, одну або декілька неподілених електронних пар: $F > Cl > Br > I$ (порядок наведено в послідовності зменшення +М-ефекту), а також

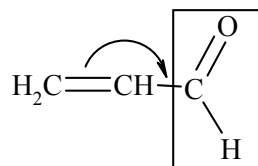
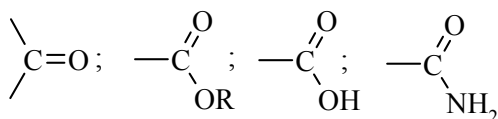
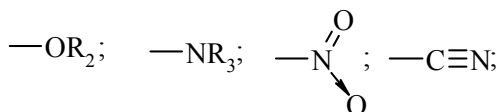


+М-ефект атома Хлору відносно подвійного зв'язку

–OH, –OCH₃, –NHCH₃, –N(CH₃)₂ групи;

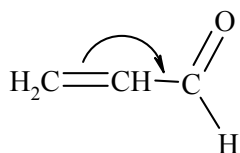
– атоми або атомні групи, які мають негативні заряди: –O⁻.

Мезомерний ефект називають негативним (–М-ефект), якщо атоми або групи атомів приймають електронну густину від π -зв'язку (тобто, є акцепторами електронів). При цьому –М-ефект виявляють замісники, які приймають („стягують“) на себе електронну густину:

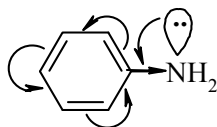


–М-ефект карбонільної групи відносно подвійного зв'язку

У багатьох випадках маємо сумісний вплив мезомерного та індукційного ефектів, які можуть збігатися або ні:



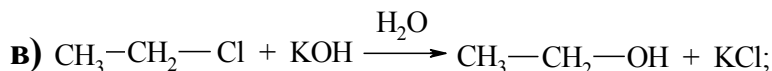
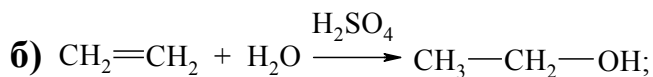
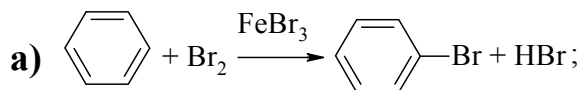
акролеїн
–I, –М-ефекти
карбонільної групи

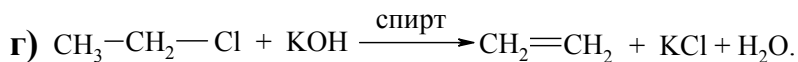


анілін
–I, +М-ефекти аміногрупи

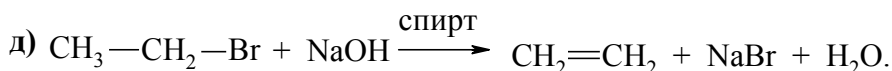
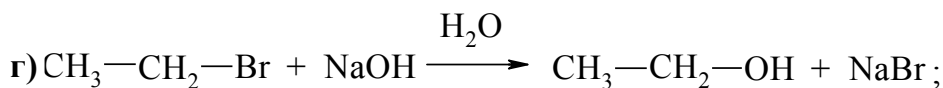
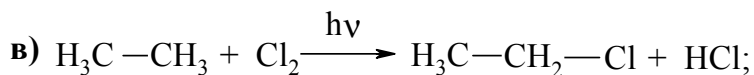
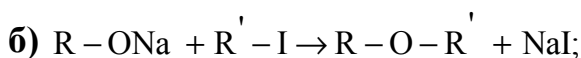
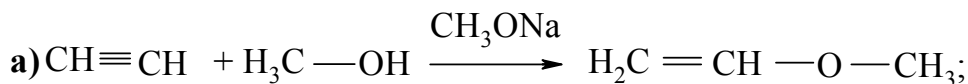
Запитання для самоконтролю

1. Дати визначення понять: хімічна реакція, субстрат, реагент, електрофіл, нуклеофіл. Вказати реагенти субстрат, каталізатор, символ реакції (S, A, E) у схемах а) – г):





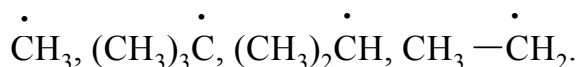
2. Дати визначення поняття гібридизація. Які типи гібридизації можливі для атома Карбону в органічних сполуках? Вказати формулу та просторову напруженість атомних орбіталей для кожного типу гібридизації.
3. Пояснити до якого типу (S, A, E) належать реакції а) – д) та вказати реагент і субстрат в кожній реакції.



4. Дати визначення понять: електрофільний реагент, нуклеофільний реагент. Вказати, які з реагентів а) – л) відносяться до електрофільних, а які – до нуклеофільних:



5. Пояснити поняття індукційний ефект ($\pm I$). Навести функціональні групи, які виявляють негативний індукційний ефект по відношенню до sp^3 -гібридного атома Карбону.
6. Навести приклади структурної, геометричної і поворотної ізомерії органічних сполук. Дати визначення цих видів ізомерії.
7. Які особливості ковалентного зв'язку і які фактори сприяють його гомолітичному розриву? Порівняти і пояснити стійкість первинних, вторинних і третинних алкільних радикалів. Які особливості зв'язку і які фактори сприяють гетеролітичному розриву? Навести приклади гомолізу і гетеролізу.
8. Розташувати радикали в порядку зростання їх стабільності:

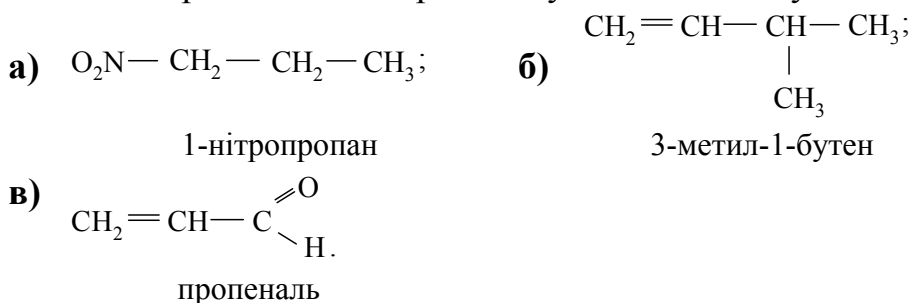


Розташувати в порядку збільшення стабільності такі іони карбонію:

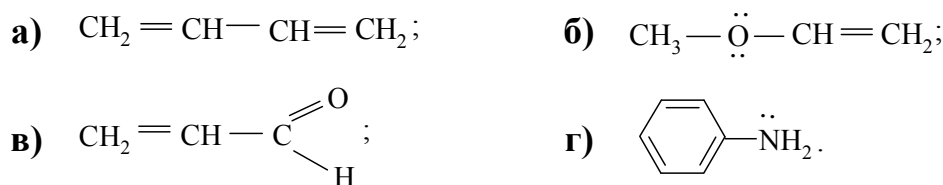


Навести необхідні пояснення.

9. Дати визначення понять: індукційний ефект ($\pm I$) і мезомерний ефект ($\pm M$). Показати розподіл електронної густини в молекулах:



10. Дати визначення понять: ефект супряження, супряжена система. У формулах сполук а) – г) показати розподіл електронної густини, вказати тип супряження:



Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 32-46.

Основна література

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов.– Львів : Центр Європи, 2001 – С. 71-83; С. 128-150.

2. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 25-32; С. 50-54.

3. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 53-71.

Додаткова література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 169-184.

2 АЛІФАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

2.1 Алкани

Алкани – це вуглеводні, у молекулах яких атоми Карбону не мають циклів і з'єднані між собою лише σ -зв'язками.

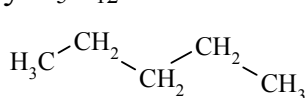
2.1.1 Класифікація. Ізомерія. Номенклатура

Алкани (парафіни, насичені вуглеводні) мають загальну формулу C_nH_{2n+2} та утворюють гомологічний ряд, в якому члени ряду відрізняються один від одного лише кількістю груп $-CH_2-$ (гомологічною різницею). Термін „гомологічний ряд” дуже важливий для систематизації та для вивчення органічної хімії в цілому та окремих класів органічних сполук. Знаючи хімічні властивості одного з членів гомологічного ряду, можна узагальнити хімічні перетворення, характерні для інших гомологів. В табл. 2.1 наведено гомологічний ряд насичених вуглеводнів та деякі їх фізичні константи.

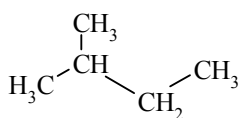
Таблиця 2.1 – Назви та фізичні константи деяких алканів

Формула	Назва (IUPAC)	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	d_4^{20}
CH_4	метан	-184	-162	–
C_2H_6	етан	-172	-88	–
C_3H_8	пропан	-190	-42	–
C_4H_{10}	бутан	-135	-0,5	–
ізо- C_4H_{10}	ізобутан	-140	-10	–
C_5H_{12}	пентан	-132	36	0,6261
ізо- C_5H_{12}	ізопентан	-161	28	0,6197
C_6H_{14}	гексан	-94	69	0,6603
C_7H_{16}	гептан	-90	98	0,6838
C_8H_{18}	октан	-57	126	0,7036
C_9H_{20}	нонан	-54	151	0,7176
$C_{10}H_{22}$	декан	-30	174	0,7301
$C_{15}H_{32}$	пентадекан	10	271	0,7689
$C_{20}H_{42}$	н-ейкозан	36	345	0,7780
$C_{30}H_{62}$	н-триаконтан	66	446	0,8097

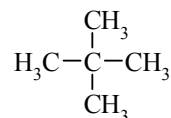
Починаючи із бутану C_4H_{10} , насичені вуглеводні можуть існувати у вигляді кількох структур, тобто структурних ізомерів. Наприклад, у випадку C_5H_{12} :



н-пентан



2-метилбутан (ізопентан)



2,2-диметилпропан (неопентан)

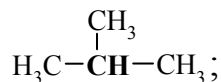
При цьому атоми Карбону в молекулах алканів бувають:
первинними (сполучений лише з одним атомом Карбону):



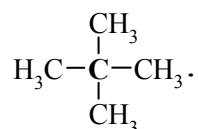
вторинними (сполучений з двома атомами Карбону):



третинними (сполучений з трьома атомами Карбону):



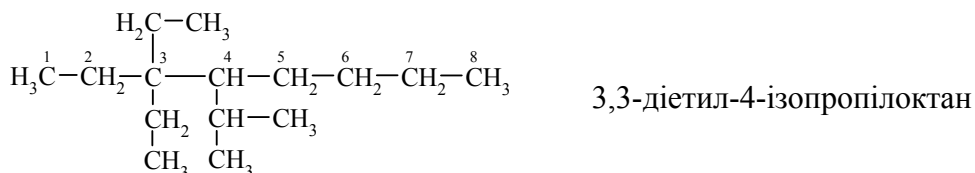
четвертинним (сполучений з чотирма атомами Карбону):



Побудова назви за міжнародною (систематичною номенклатурою – International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC):

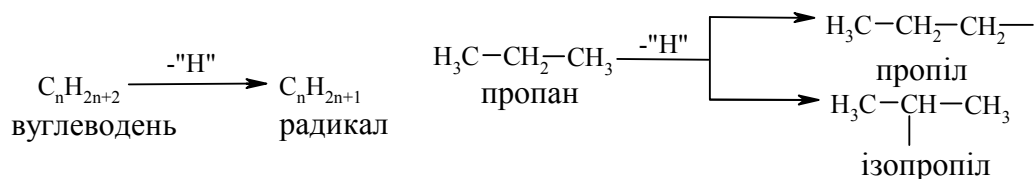
– алкани з довжиною карбонового ланцюга $\text{C}_1\text{–C}_4$ мають тривіальні назви, а починаючи із C_5 – мають назви на основі грецьких числівників + закінчення „ан”, (табл. 2.1);

– у випадку, коли молекула має розгалужену структуру: а) вибирають найдовший і найскладніший карбоновий скелет; б) нумерують атоми Карбону у головному карбоновому ланцюгу так, щоб сума номерів замісників була мінімальною; в) перераховують замісники (радикали) відповідно з англійським алфавітом, вказуючи цифрами їх положення у головному карбоновому ланцюгу; г) називають вуглеводень, який відповідає головному карбоновому ланцюгу, наприклад:

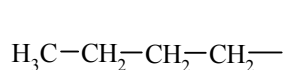


Утворення радикалів та їх назва:

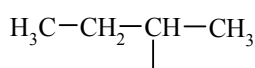
– одновалентні радикали насиченого ряду утворюються при відніманні від молекули вуглеводню одного атома Гідрогену:



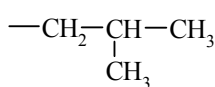
– назва радикалу утворюється від назви відповідного насиченого вуглеводню шляхом заміни суфікса **-ан** на **-ил (-іл)**. Наприклад, радикали бутану мають такі назви:



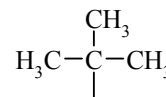
бутил



втор-бутил



ізобутил



трет-бутил

якщо від молекули метану відняти два атоми Гідрогену, то утворюється радикал $-\text{CH}_2-$ (метилен), а при відніманні трьох атомів $-\overset{\text{|}}{\text{C}}\text{H}-$ (метин).

Побудова назви за раціональною номенклатурою: вуглеводневі радикали + метан.

2.1.2 Методи добування алканів

Промислові методи добування визначаються, насамперед, наявністю природних сировинних джерел: нафти, природного газу та вугілля.

Нафта являє собою суміш великої кількості органічних речовин, що мають різні температури кипіння. Тому при *первинній ректифікаційній перегонці* (багатократне збагачення пари, що піднімається вгору по ректифікаційній колоні низькокиплячими компонентами, а рідини, що стікає вниз – висококиплячими компонентами) отримують не індивідуальні органічні сполуки, а нафтові фракції:

бензинову	40 – 140 °С;
лігроїнову	140 – 180 °С;
керосинову (реактивно-паливну)	180 – 240 °С;
дизельну	240 – 350 °С;
кубові залишки	> 350 °С.

Головним критерієм ефективності технології переробки сирової нафти („глибини” переробки) є виділення *світлих дистилатів*:

бензини авіаційні;	} склад зазначених нафтопродуктів нормується певним фракційним складом та нормативними державними документами (ТУ, ДСТУ тощо).
бензини автомобільні;	
бензини-розчинники;	
реактивні палива;	
тракторні палива;	
освітлені гаси;	
дизельне паливо.	

На українських нафтопереробних заводах (НПЗ) глибина переробки не перевищує 60 – 70 %, тоді як у США вона складає більше 90 %.

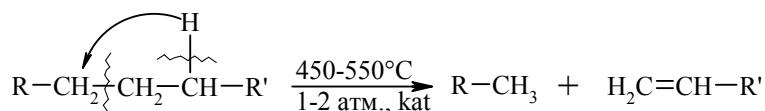
Один із шляхів підвищення виходу світлих нафтопродуктів є впровадження каталітичного крекінгу та переробка кубових залишків, що залишаються після відгонки світлих дистилатів. Розділити кубові залишки (ма-

зути) на фракції можна лише при зниженні тиску, (вакуумній перегонці). При цьому використовують різні технологічні схеми:

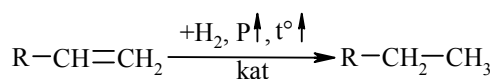
<i>паливна</i>	<i>паливно-мастильна</i>
– вакуумний газойль 350 – 500 °С	– легкі дистилятні мастила 350 – 420 °С;
– гудрон >500 °С	– важкі дистилятні мастила 420 – 500 °С;
	– гудрон (напівгудрон) >500 °С

Масляні дистиляти використовуються для виготовлення дистилятних олив та пластичних мастил. З гудрону (напівгудрону) отримують найбільш в'язкі залишкові оливи та товарний бітум.

Каталітичний крекінг – це сучасне виробництво високоякісного базового бензину (октанове число ≈ 85). Процес проводять при температурі 450 – 520 °С та тиску 1-2 атм. у присутності алюмосилікатних каталізаторів. Їх готують активуванням бентонітових або каолінових глин (вміст $\text{Al}_2\text{O}_3 > 30\%$ мас.) кислотами або солями металів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 для вилучення надлишкової кількості катіонів металів та створення пористої структури. При подальшому прожарюванні (450 – 500 °С) вилучається кристалізаційна вода та утворюється розгалужена (каталітична) структура алюмосилікатів. Сам процес розщеплення важких вуглеводнів на легкі (бензинова фракція – $\text{C}_5\text{-C}_{11}$) можна подати такою схемою:

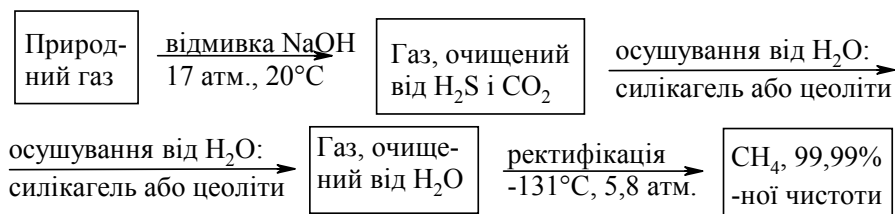


Алкани розгалуженої будови застосовують для добування високооктанових бензинів, а алкени – у виробництві поліетилену, поліпропілену та інших полімерів. Вищі олефіни (olefins) гідрують для збільшення виходу бензинової фракції:



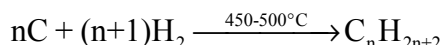
Паралельно відбуваються складні реакції ізомеризації та циклізації.

Природний газ має такий склад: C_1 (метан) $\approx 95\%$ об., решту складають вуглеводні $\text{C}_2\text{-C}_4$. Їх використовують як побутове та промислове паливо та як сировину для нафтохімічного синтезу. У першому випадку природну суміш безпосередньо використовують як цільовий продукт. Так, зріджений газ ($\text{C}_3\text{-C}_4$) використовують як більш екологічне паливо у двигунах внутрішнього згорання; рідкий метан, як криогенне паливо для надзвукових транспортних літаків, яке переважає традиційний гас (керосин) за теплою згорання на 12 – 14 %. При виділенні з природного газу індивідуальних компонентів використовують значну різницю у їх температурах кипіння. При цьому використовують різні технології. Наприклад, для отримання метану з виходом 99,99 % застосовують процес низькотемпературної ректифікації:



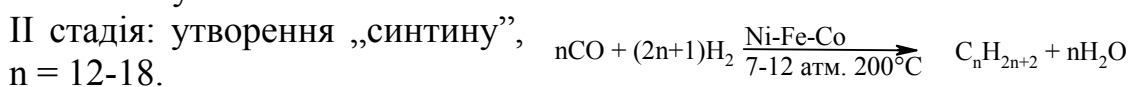
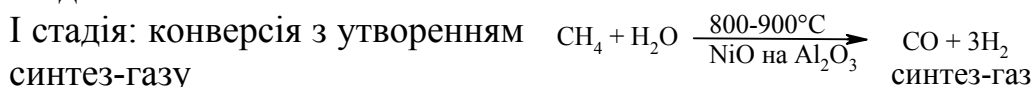
Вуглеводні C₂-C₅ для нафтохімічного синтезу розділяють традиційними методами: абсорбційним, компресійним та конденсаційно-ректифікаційним.

Кам'яне вугілля гідрують в автоклавах при 300 атм. та наявності каталізаторів: сульфідів та оксидів Fe, Mo, Ni, W (Бергіус, 1913 р.):



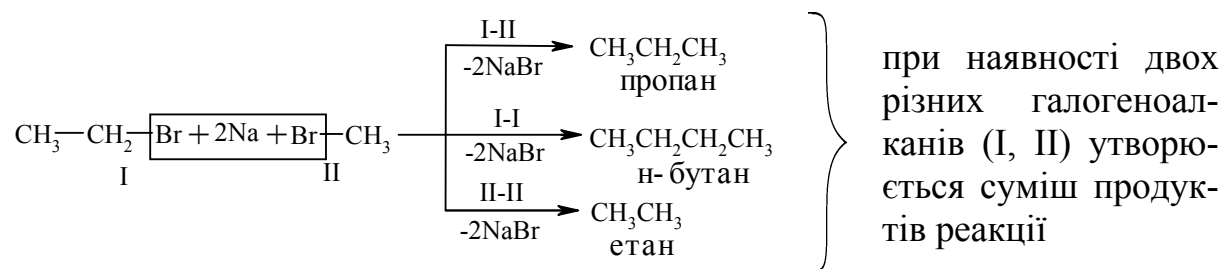
Для України, яка має значні запаси бурого вугілля, цей метод є важливим та економічно привабливим.

Оксосинтез за методом Фішера-Тропша (1922 р.) проводять у дві стадії:



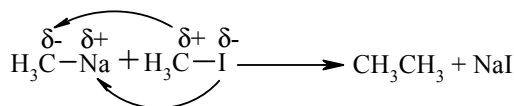
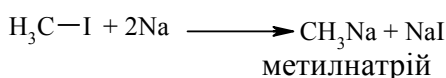
Лабораторні методи

Реакцією Вюрца (*Wurtz reaction*) (1855 р.) – при дії металічного натрію на моногалогенопохідні вуглеводнів:



Реакційна здатність R-NaI змінюється в залежності від природи атома галогену у ряду: R-I > R-Br > R-Cl, та від природи алкільного радикала R: первинний > вторинний > третинний. Причина у випадку зміни будови алкільного радикала – стеричні перешкоди.

Механізм реакції за П. Шоригінім:



Гідрування алкенів та алкінів в присутності каталізаторів платинової групи (Pt, Pd, Ni):

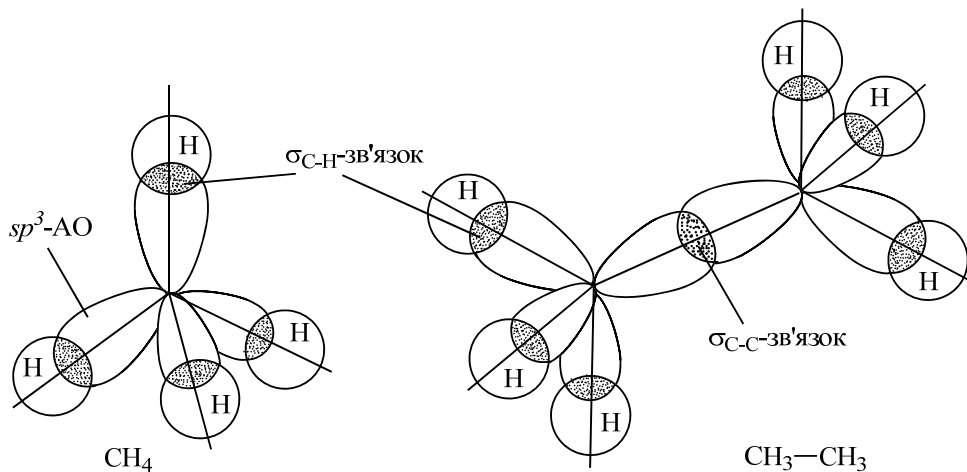


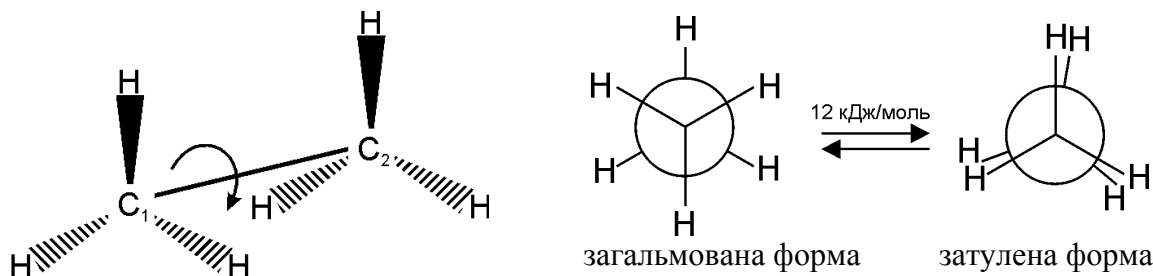
Рисунок 2.1 – Орбітальна будова метану та етану

Характеристики хімічних зв'язків С–С та С–Н наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристики хімічних зв'язків в молекулах алканів

Характеристика Зв'язок	Довжина, l, нм	Енергія, E, кДж/моль	Полярність, μ , D	Поляризова- ність, R_D , см ³
С–С	0,154	336	0,0	1,296
С–Н	0,109	410	0,3	1,676

Конформаційна ізомерія має місце при вільному обертанні атомів або окремих груп атомів навколо σ -зв'язку. При цьому утворюються два найбільш стабільні конформери загальної та затуленої форми:



При обертанні навколо зв'язку C_1-C_2 , наприклад, у молекулі етану, виникає відштовхування однакових атомів Гідрогену. Виходячи із цього посилання, енергетично більш вигідною є загальмована форма (мінімальне відштовхування між атомами Гідрогену) у порівнянні із затуленою формою, де це відштовхування максимальне. Енергетичний бар'єр ротації однієї форми в іншу незначний – 12 кДж/моль, що у порівнянні майже дорівнює енергії водневого зв'язку або енергії теплового руху молекул. Тому при звичайній температурі конформаційні ізомери розділити неможливо.

2.1.4 Хімічні властивості алканів

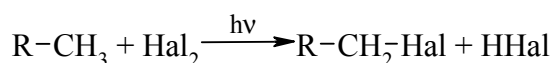
Алкани, у порівнянні із іншими класами органічних сполук, мають низьку реакційну здатність: при звичайних умовах не реагують із концентрованою сульфатною кислотою, лугами та сильними окисниками. Це мож-

на пояснити міцністю σ -зв'язків та їх схильністю до гомолітичного розщеплення. Таким чином, можна зробити деякі висновки щодо реакційної здатності алканів:

- для цих сполук мають бути *характерними реакції заміщення* (розрив зв'язку C–H) та *реакції розщеплення* (розрив зв'язку C–C);
- ці реакції повинні проходити в досить жорстких умовах (t °C, P, $h\nu$, ініціатор);
- враховуючи низьку полярність зв'язків C–H та C–C, для них повинен бути характерним гомолітичний розрив зв'язків з утворенням радикалів.

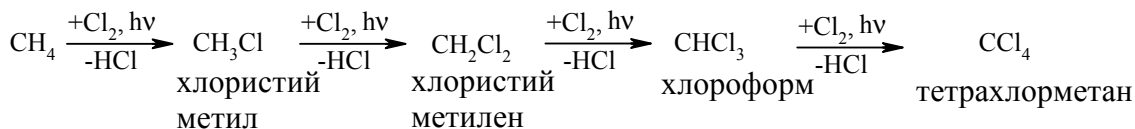
Галогенування алканів під дією галогенів проходить із утворенням моно- та полігалогенопохідних алканів.

Загальна схема утворення монопохідних галогеноалканів:

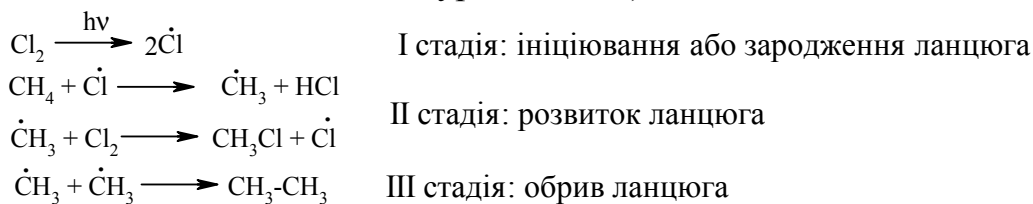


Швидкість реакції в залежності від природи алкану зменшується у ряду: третинний > вторинний > первинний, а в залежності від природи галогену у такій послідовності: F_2 (з вибухом) > Cl_2 , Br_2 (опромінювання світлом або $t \geq 300$ °C) >> I_2 (практично не взаємодіє без застосування спеціальних йодуючих агентів, наприклад $(CH_3)_3C-OI$).

Хлорування метану відбувається за схемою радикального заміщення (S_R):



Механізм реакції (S_R) ланцюгово-радикальний (М. М. Семенов, радянський хімік, Нобелівський лауреат з хімії):



На рис. 2.2 наведено енергетичну діаграму реакції хлорування метану.

Реакція між метаном та хлором проходить при досягненні енергії активації – $E'_{акт}$, подальша взаємодія метильного радикала ($CH_3\cdot$) та молекули хлору відбувається при досягненні енергії активації – $E''_{акт}$ з утворенням хлористого метилу та активного радикала хлору.

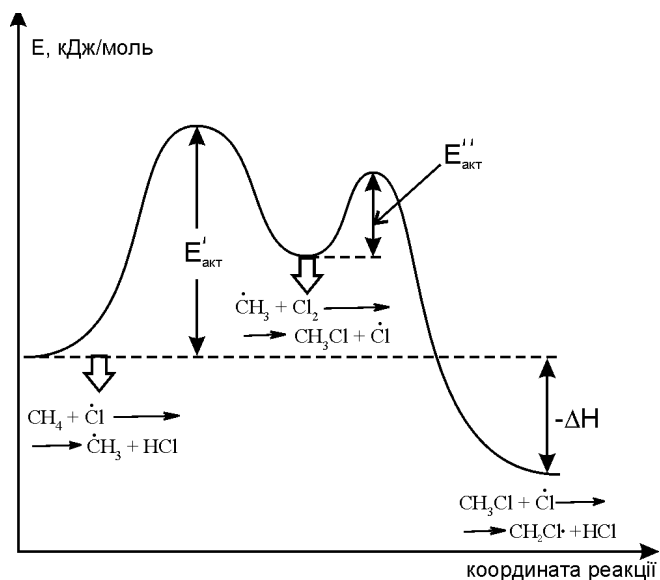


Рисунок 2.2 – Енергетична діаграма реакції хлорування метану

Галогенування різних алканів проходить селективно в залежності від їх будови та стабільності утворених радикалів: третинний > вторинний > первинний.

При цьому їх *термодинамічна стабільність* визначається енергією дисоціації зв'язку С–Н, тобто енергією утворення вільних радикалів та ефективністю делокалізації при цьому заряду радикального центру (табл. 2.3).

Таблиця 2.3. – Енергія дисоціації зв'язків С–Н в алканах та ряд стійкості радикалів

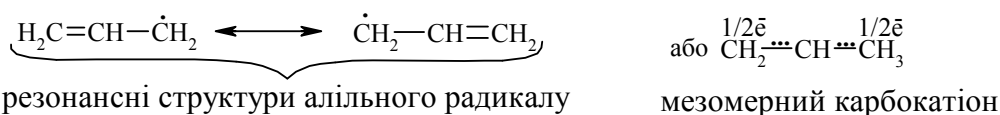
Алкан	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
Енергія дисоціації, кДж/моль	425	406	395	375
Алкіл-радикали (ряд стабільності)	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 \approx \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 < \text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 < \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\dot{\text{C}}\text{H}_3$ стабільність радикалів збільшується			

Можливість селективного галогенування закономірно пов'язана із природою галогену (Cl_2 , Br_2) та швидкістю таких реакцій біля первинного (ν_{C_1}), вторинного (ν_{C_2}) та третинного (ν_{C_3}) атомів Карбону (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Швидкість реакції галогенування алканів різної будови

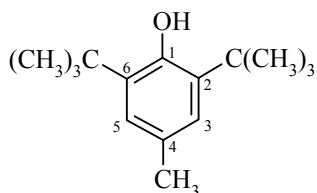
Швидкість	ν_{C_1}	ν_{C_2}	ν_{C_3}
Реакція $\text{R}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2$	1,00	3,25	4,30
$\text{R}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2$	1,0	82,0	1600,0

У випадку взаємодії (супряження) неспареного електрона із π -електронною системою (алкени, ацени) стабільність таких радикалів набагато збільшується:



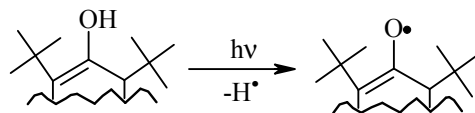
Кінетична стабільність радикалів зумовлена, в першу чергу, просторовими перешкодами, що впливає на їх реакційну здатність.

Так, 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол має об'ємні трет-бутильні радикали, що знаходяться у о-положенні відносно гідроксильної групи.



4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол (іонол)

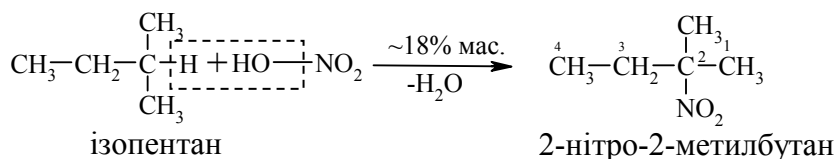
У випадку утворення радикалу:



об'ємні третбутильні замісники екранують атом Оксигену та заважають перебігу радикальних реакцій по цьому реакційному центру. Виходячи із цього положення, іонол широко використовується у багатьох промислових сумішах (пластмаси, гуми, мастила, оливи тощо) як ефективний антиоксидант.

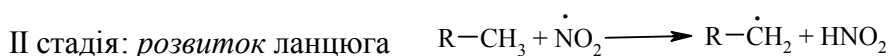
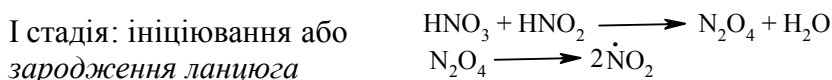
Розглянуті на прикладі реакції галогенування алканів теоретичні положення (природа субстрата та реагента, стабільність радикалів) будуть характерними і для інших реакцій, що відбуваються за радикально-ланцюговим механізмом (S_R).

Нітрування (nitriding) алканів нітратною кислотою за звичайних умов не відбувається, а при нагріванні, як правило, іде їх окиснення. М. І. Коновалов, (1889 р.) встановив, що при нагріванні ($\sim 140^\circ\text{C}$) під дією розведеної нітратної кислоти відбувається нітрування алканів за радикальним механізмом (S_R) із задовільним виходом кінцевих нітроалканів:

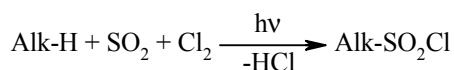


За таких умов забезпечується селективність нітрування (ізопентан нітрується переважно по третинному атому Карбону). Парофазне нітрування (N_2O_4 ; $t \geq 400^\circ\text{C}$) не забезпечує селективності процесу нітрування.

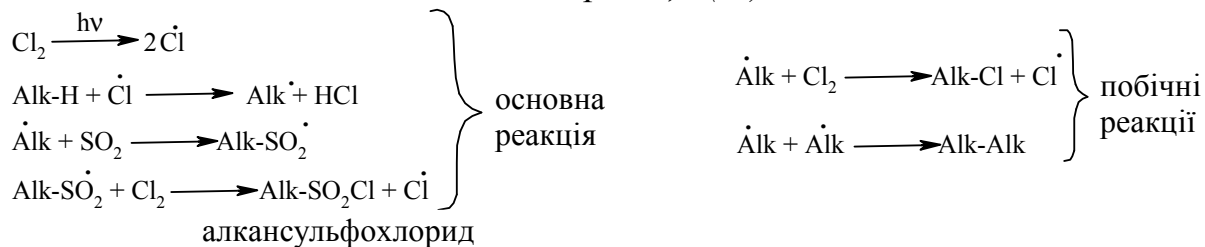
Механізм реакції (S_R):



Сульфохлорування алканів проходить активно вже при кімнатній температурі за схемою:

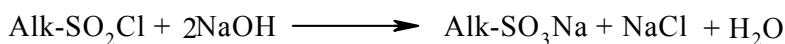


Механізм реакції (S_R):

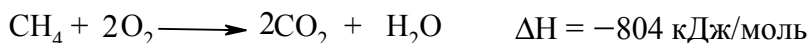


Реакцією сульфохлорування отримують суміш первинних та вторинних алкансульфохлоридів. Третинні алкансульфохлориди, через просторові перешкоди, не утворюються.

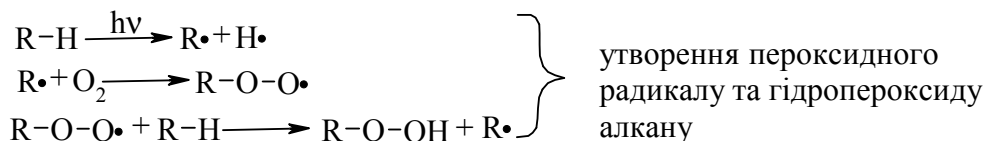
Алкансульфохлориди є вихідними сполуками промислового виробництва поверхнево-активних речовин (ПАР), які широко використовують як миючі засоби:



Окиснення. Алкани як паливо горять із виділенням великої кількості теплової енергії (повне окиснення):



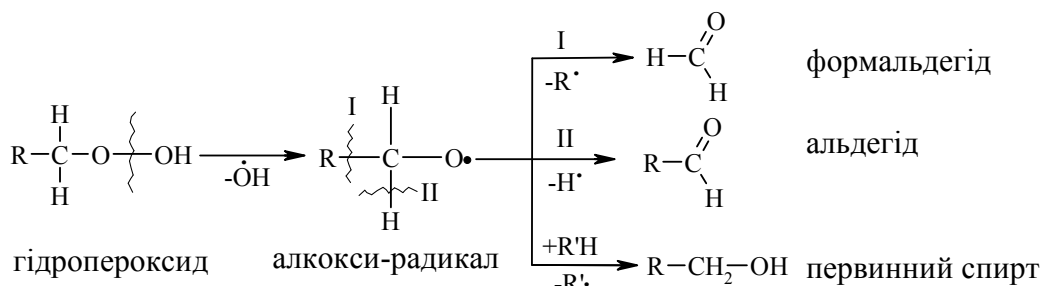
У випадку неповного окиснення (*окисники*: O_2 повітря, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; *температура*: $\sim 150\text{-}200^\circ\text{C}$; *каталізатор*: MnO_2 , MnAc_2) утворюється суміш оксигеновмісних вуглеводнів: спиртів, альдегідів, кетонів та карбонових кислот. Механізм реакції радикально-ланцюговий (S_R):



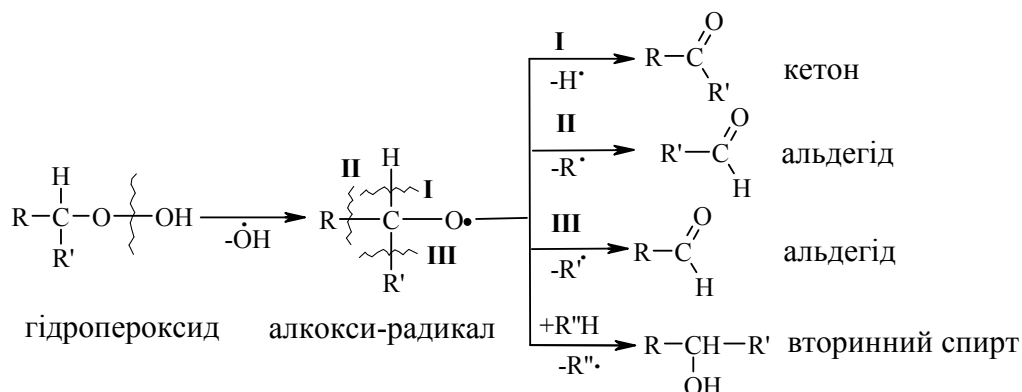
Стабільність гідропероксидів алканів в залежності від будови радикалу R змінюється у ряду: третинний > вторинний > первинний.

В залежності від будови гідропероксиду алкану ROOH утворюються різні продукти реакції.

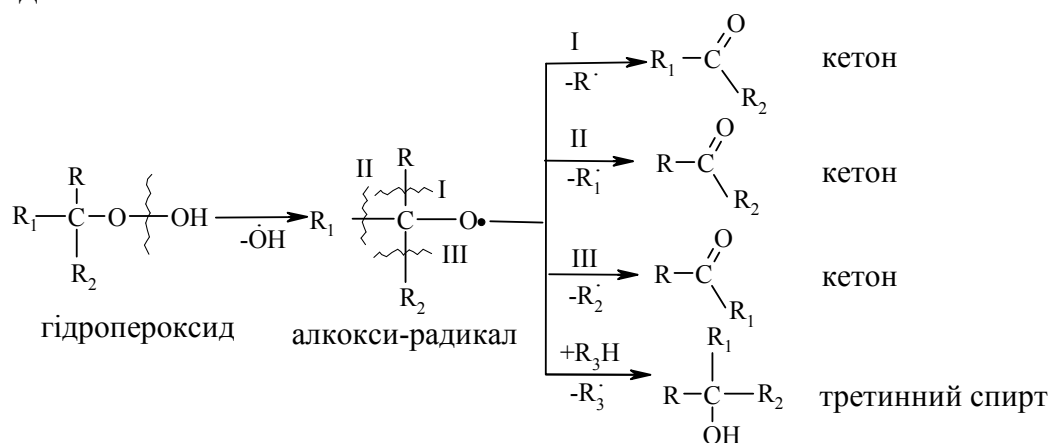
Первинні гідроперокси при дисоціації зв'язку O-O утворюють алкокси-радикали, які далі окиснюються за схемою:



Вторинні гідропероксиди алканів утворюють при окисненні децю інші продукти реакції:



У випадку третинних гідропероксидів алканів реакція окиснення проходить за такою схемою:



Особливості процесу окиснення:

- гомолітичний розрив зв'язку С-С завжди проходить в β-положенні відносно атома Оксигену алкокси-радикалу (на схемах позначення I, II, III);
- спирти та альдегіди окиснюються далі, відповідно до кетонів або карбонових кислот.

2.1.5 Екологічні питання

Екологічні питання хімії алканів пов'язані, перш за все, з їх добуванням (нафтова, газова, вугільна промисловість), первинною переробкою (нафтопереробні заводи (НПЗ), газопереробні заводи (ГПЗ) та коксохімічні заводи) та її використанням як сировини для хімічних підприємств, а також як побутового та промислового пального. В паливно-енергетичному комплексі України (за винятком гідро- та атомних електростанцій) частка цих складових є і буде визначальною. Тому і екологічні питання, що стосуються добування, первинної переробки та використання алканів носять визначальний (глобальний) характер стосовно забруднення довкілля:

- розливи нафти при її добуванні та транспортуванні;

- утворення великої кількості побічних хімічних речовин, наприклад, відпрацьованих лужних розчинів при очищенні сирової нафти від сірчистих продуктів (сульфідів, гідросульфідів та меркаптанів R–SH);
- спалювання супутніх газів при нафтодобуванні;
- забруднення територій, пов'язане із транспортуванням та обслуговуванням нафтових та газових магістралей;
- утворення при добуванні вугілля великих територій („териконів”), що потребують рекультивації, а також питання підтоплення відпрацьованих шахт;
- робота теплових електростанцій, що супроводжується викидом величезної кількості токсичних газів у атмосферу та накопиченням відпрацьованої золи;
- робота заводів хімічного комплексу (технології основного органічного та нафтохімічного синтезу) з виробництва багатотоннажних органічних продуктів;
- робота мільйонів двигунів внутрішнього згоряння легкових та вантажних автомобілів, що кожний день супроводжується викидом в атмосферу величезної кількості "парникових" газів: оксидів карбону (CO₂, CO) та нітрогену (NO_x).

Ці проблеми носять глобальний характер і стосуються не лише України, тому для багатьох із них були підписані міждержавні домовленості („Кіотський протокол” та інші), які були направлені на вирішення глобальних екологічних проблем. Кіотський протокол до Рамкової конференції ООН про зміну клімату підписали 11.12.1997 р. в м. Кіото (Японія) 37 країн світу, Європейське співтовариство, Об'єднане Королівство Великої Британії та Північної Ірландії (табл. 2.5).

Згідно із заявою Європейського космічного агентства (ЄКА, вересень 2007 р.) північно-західна протока, що сполучає Атлантичний та Тихий океани, вперше за рахунок глобального потепління стала вільна від льоду, що дає змогу зробити Арктику суднохідною. Глобальне потепління („парниковий ефект”) пов'язують із впливом паливно-енергетичного комплексу всіх країн світу. Для зменшення критичного значення глобального потепління (до 2 °С за поточні 100 років) всі провідні країни світу підписали Кіотський протокол, термін дії якого закінчується у 2012 році. Провідні країни світу повинні зменшити викиди CO₂ та інших парникових газів до 2025 року на 6 – 8 %, а Україна та Російська Федерація (РФ) повинні зберегти їх на рівні 1990 року, (табл. 2.5 та табл. 2.6).

Таблиця 2.5 – Додаток А до Кіотського протоколу

Парникові гази	Джерела утворення	Промислові та інші процеси
Діоксид карбону (CO ₂) Метан (CH ₄) Оксид нітрогену(I) (N ₂ O) Гідрофторвуглеці (ГФВ) Перфторвуглеці (ПФВ) Гексафторид сульфуру (SF ₆)	Спалювання палива Енергетична промисловість Оборонна промисловість та будівництво Транспорт Витік під час видобутку та транспортування пального Тверде паливо Нафта та природний газ Інше	Гірничодобувна, хімічна, металургійна та металообробна галузі промисловості; виробництво галогенізованих вуглецевих сполук і SF ₆ ; видалення твердих відходів на ґрунті; обробка стічних вод; спалювання відходів та інше

Таблиця 2.6 – Додаток В до Кіотського протоколу

Сторона	Кількісні зобов'язання*	Сторона	Кількісні зобов'язання*
Австралія	108	Нова Зеландія	100
Австрія	92	Норвегія	101
Бельгія	92	Британія	92
Болгарія	92	Польща	94
Греція	92	Португалія	92
Данія	92	РФ	100
Естонія	92	Румунія	92
ЄС	92	Словаччина	92
Ірландія	92	Словенія	92
Ісландія	110	США	93
Іспанія	92	Угорщина	94
Італія	92	Україна	100
Канада	94	Фінляндія	92
Латвія	92	Франція	92
Литва	92	Хорватія	95
Ліхтенштейн	92	Чехія	92
Люксембург	92	Швейцарія	92
Монако	92	Швеція	92
Нідерланди	92	Японія	94
Німеччина	92		

Примітка. *Обмеження або скорочення викидів у відсотках від базового року або періоду (1990 р.).

Нижче наведено технологічні схеми 2.3 – 2.6 утилізації відходів при нафтодобуванні та нафтопереробці сирової нафти.

Технологічна схема установки термічного знешкодження нафтошляму і надлишкового мулу біологічної очистки стічних вод

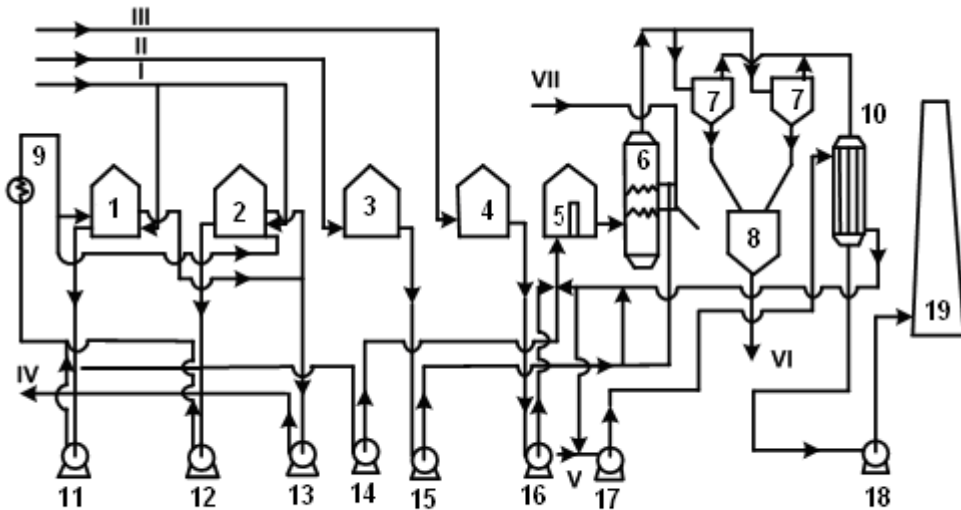


Рисунок 2.3 – Технологічна схема установки термічного знешкодження нафтошляму та надлишкового мулу біологічної очистки стічних вод

Устаткування: 1, 2 – ємності для нафтошляму; 3 – ємність для мулу; 4 – ємність для котельного палива; 5 – піч; 6 – скруббер; 7 – циклони; 8 – ємність-накопичувач золи; 9, 10 – теплообмінники; 11-16 – насоси; 17 – повітрорудувка; 18 – димосос; 19 – димова труба.

Матеріальні потоки: I – нафтошлям; II – надлишковий мул біоочистки; III – котельне паливо; IV – відстояна вода; V – повітря; VI – сухий мул і зола; VII – технічна вода

Нафтошлям з очисних споруд поступає в ємності (1), (2). Для забезпечення безперервної подачі підготовленого нафтошляму на спалювання ємності (1), (2) працюють по чергові. Циркуляційними насосами (11), (12) із відповідних ємностей (1), (2) нафтошлям прокачується через теплообмінник (9), де нагрівається до температури 60 °С та поступає в ємності (1), (2) на відстоювання. При очищенні утворюються три шари: 1 – нафтовий (пасткова нафта), 2 – відстояна вода; 3 – концентрат нафтошляму. Відстояна вода насосом (13) відкачується з установки. Нафтовий шар та нафтошлям, що залишаються в установці, знову перемішуються, а потім за допомогою насоса (14) подається у піч (5) на спалювання.

Спалювання нафтошляму відбувається у камерній вертикальній печі, яка обладнана пневмофорсунками. Для забезпечення процесу горіння та розпилення нафтошляму в піч (5) повітрорудувкою (17) подається повітря, попередньо нагріте у повітрянагрівачі до температури не більше 350 °С теплом димових газів. Для запобігання конденсації водяної пари димових газів в трубках повітрянагрівача (10) і, відповідно, корозії трубок, передбачений підігрів повітря, яке поступає із атмосфери на повітрорудувку (17) за рахунок підсмоктування гарячого повітря. Процес спалювання нафтошля-

му відбувається при температурі до 1200 °С. Котельне паливо приймається в ємність (4), звідкіля насосом (16) подається до центральної запалювальної форсунки печі (5).

Надлишковий активний мул біохімічної очистки стічних вод приймається в ємність (3), звідкіля насосом (15) подається в скруббер (6). В скруббері (6) активний мул біохімічного очищення стічних вод проходить термічну обробку при температурі 400 – 1200 °С. При відсутності надлишкового активного мулу передбачена можливість подачі у скруббер (6) технічної води.

Димові гази із печі (5) надходять до скрубера (6), охолоджуються за рахунок випаровування води активного мулу від температури 1200 °С до 400 °С. Далі димові гази звільняються від золи в циклонах (7), а потім, охолоджуються до 250 °С у повітропідігрівнику (10) і після цього димососом (18) викидаються у димову трубу (19). Однак спалювання шламів та інших твердих відходів у печах не вирішує до кінця проблему охорони навколишнього середовища і породжує ряд економічних та технічних проблем:

а) золу із відстійників-циклонів доводиться вивозити в відвали або на спеціально обладнані майданчики;

б) для спалювання нафтошламів та термообробки біохімічного активного мулу необхідно витратити додаткову кількість палива;

в) при недостатній ефективності спалювання в димових газах накопичується значна кількість CO та SO₂;

г) тепло в печі через нерівномірність його розташування важко утилізується, що приводить до місцевих перегрівів та руйнування футерівки печі.

Технологічна схема установки утилізації кислого гудрону і відпрацьованої сульфатної кислоти в сірчистий ангідрид та бітум

Кислий гудрон насосом (1) та прямогонний гудрон (відновлювальне-середовище) насосом (2) подаються у реактор-змішувач (3). Контакткування відновлювального середовища, нагрітого до температури 200 – 250 °С та відпрацьованої сульфатної кислоти при 20 – 80 °С здійснюється у трубному реакторі-змішувачі (3), де інтенсивне перемішування гетерогенної суміші забезпечується турбулентністю потоку. Реакційна суміш із реактора-змішувача з температурою 200 – 240 °С направляєтся до пустотілого апарата-випарювача (4) для руйнування газонафтової піни за рахунок багаторазового вільного розширення у об'ємі. Для попередження викиду піни із випарювача об'єм апарата забезпечує збільшення реакційної суміші в 15 – 20 разів. Повне руйнування піни у випарювачі відбувається впродовж 1 – 2 хв.

Розкладання відпрацьованої сульфатної кислоти та сульфокислот завершується у реакторах-видержувачах (5 – 7) при температурі 260 – 300 °С протягом 20 – 30 хв.

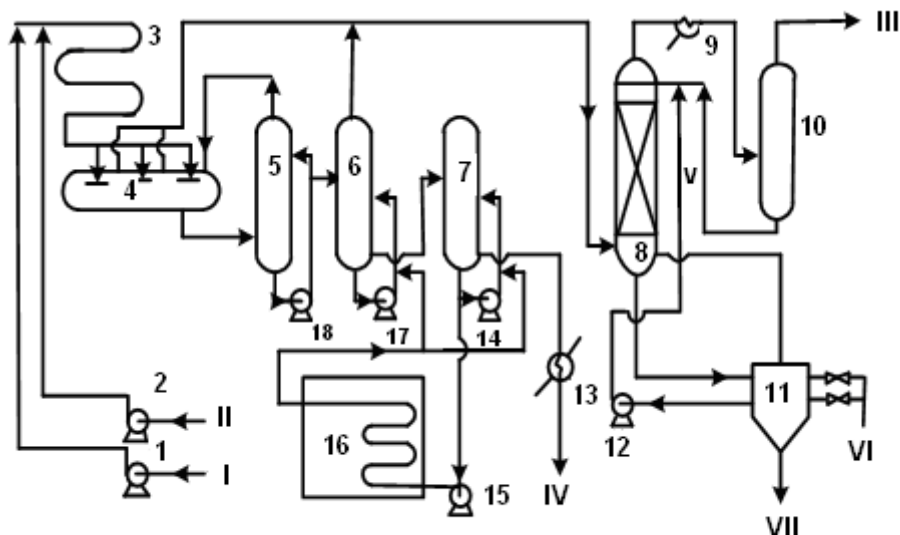


Рисунок 2.4 – Технологічна схема установки утилізації кислого гудрону і відпрацьованої сульфатної кислоти в сірчистий ангідрид та бітум

Устаткування: 1, 2, 12, 14, 15, 17, 18 – насоси; 3 – реактор-змішувач; 4 – випарувач; 5 – 7 – реактори-видержувачі; 8 – скруббер; 9, 13 – холодильники; 10, 11 – сепаратори; 16 – трубчаста піч.

Матеріальні потоки: I – кислий гудрон або відпрацьована сульфатна кислота; II – відновлювальне середовище; III – сірчистий газ; IV – бітум; V – вода; VI – масляний відгін; VII – сірка

Час витримки та температура у реакторах визначаються умовами утворення гомогенної бітумної маси. Підведення тепла у реактори-видержувачі (6), (7) відбувається за рахунок подачі насосом (15) циркулюючого через підігрівач (16) гарячого струму бітуму. Тривалість витримки реакційної суміші у реакторах (5 – 7) забезпечується циркуляцією продукту, що здійснюється насосами (14), (17), (18). Бітум, що утворюється, спрямовується через холодильник (13) постачальнику.

Леткі продукти реакції – сірчистий ангідрид, сірка, водяна пара та масляний відгін – охолоджуються у скрубері (8) водою. Температура води, яка виводиться з нижньої частини скрубера, близька до температури кипіння, що забезпечує мінімальне розчинення в ній сірчистого ангідриду. Після скрубера леткі продукти доохолоджуються у холодильнику (9) та поступають у сепаратор (10), де сірчистий ангідрид відділяється від рідких продуктів, які повертаються у скруббер.

Висококонтрований сірчистий ангідрид, що утворюється, можна використовувати при виробництві сульфатної кислоти, елементної сірки, відправляти споживачам у вигляді сірчистого ангідриду. При переробці сірчистого газу у рідкий сірчистий ангідрид необхідне додаткове його осу-

для змішування надходить відновлювальне середовище – прямогінний гудрон з установки АВТ з температурою 260 °С. Співвідношення прямогінний – кислий гудрони підтримується в заданому інтервалі.

Продукти реакції з реактора-змішувача (2) надходять до випарника (3), де проходить розділення газової та рідкої фаз. Оксидат (рідка фаза), який містить неперетворену сульфатну кислоту та сульфо кислоти, із випарника (3) надходить до реактора-видержувача (5), де завершується розкладання сульфатної кислоти і сульфо кислот. При цьому виділяється SO₂, який спрямовується до випарника (3).

Оксидат насосом (12) подається до десорбера (6) для завершального випарювання сірчистого ангідриду із оксидату водяною парою. Передбачена також циркуляція реакційної суміші в системі (5) – (12) – (5).

З десорбера (6) оксидат (напівбітум) відкачується насосом (13) для додаткового окиснення на установку виробництва бітуму.

Газоподібні продукти реакції розкладання кислого гудрону із випарника (3), реактора-видержувача (5) надходять до гасника піни (4), де відділяються від крапель рідкої фази і разом з газами із десорбера (6) надходять до холодильника (7). Рідка фаза з гасника піни (4) перетікає в реактор-видержувач (5).

Охолоджений до 50 °С сірчистий ангідрид з холодильника (7) через маточник надходить до реактора конверсії (8), в який також подається сірководень з установки каталітичного риформінга. Газоподібні реагенти барботують у воду. Реакція проходить у водному середовищі з утворенням сірки, яка самопливом надходить у флотатор колонного типу (9).

Флотація сірки здійснюється повітрям, що подається із заводської мережі у нижню частину апарата. Піна з сіркою із верхньої частини флотатора по сіркопроводу надходить до буферного накопичувача та на затарювання. Освітлена вода з флотатора (9) насосом (14) подається на зрошення реактора конверсії (8). Гази, що не вступили в реакцію, з реактора (8) спрямовуються на факел.

Ступінь конверсії сірководню за даною технологією становить 90 %, що зменшує викид SO₂ у атмосферу після спалювання H₂S на факельному пальнику.

Технологічна схема установки плазмохімічного розкладання сірководню

Сірководень, який направляється на плазмохімічну переробку, повинен бути 95 %-ної чистоти і містити не більш 3 % вуглеводнів. Обмеження кількості вуглеводнів обумовлене тим, що вони розкладаються до Гідрогену та Карбону, а Карбон, що утворюється у вигляді сажі, забарвлює сірку у чорний колір.

З реактора (1) продукти виходять у пароподібному стані з температурою в межах 420 – 500 °С і надходять у конденсатор-холодильник – збі-

рник рідкої сірки. Сконденсована сірка з конденсатора-збірника (2) через гідрозатвор безперервно дренується у підземну ємність (8), звідкіля насосом (10) відкачується на склад готової продукції.

Оскільки газоподібні продукти можуть захоплювати із конденсатора-збірника (2) краплі рідкої сірки, вони спрямовуються до газосепаратора (3), оснащеного відбійною тарілкою у вигляді кілець Рашига. Уловлена у газосепараторі сірка також через гідрозатвор подається до ємності рідкої сірки (8), а газоподібні продукти з верхньої частини сепаратора надходять на стадію розділення.

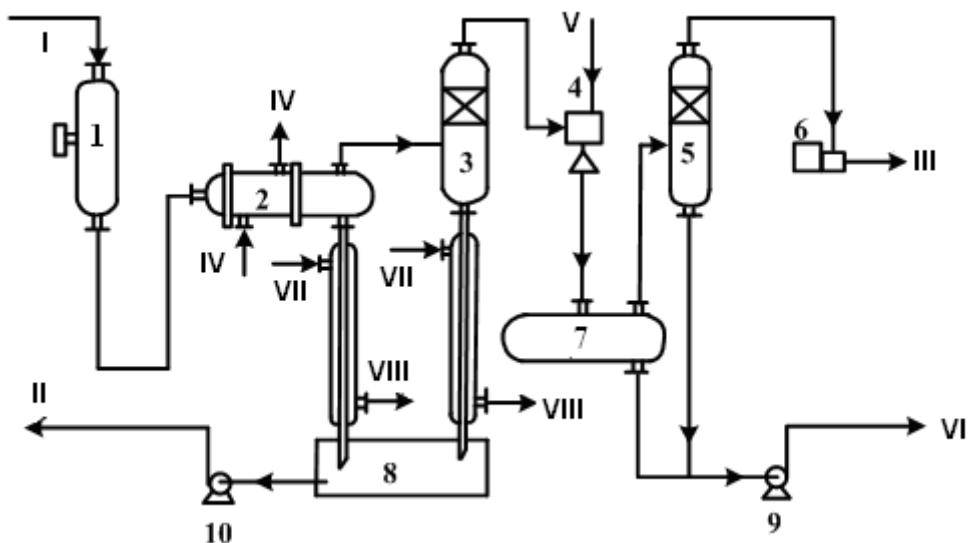
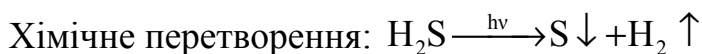
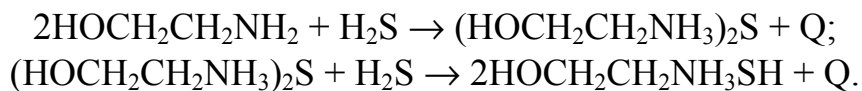


Рисунок 2.6 – Технологічна схема установки плазмохімічного розкладання сірководню

Устаткування: 1 – реактор; 2 – конденсатор-холодильник; 3, 5 – сепаратор; 4 – ежектор; 6 – компресор водню; 7 – ємність; 8 – ємність сірки; 9, 10 – насоси.

Матеріальні потоки: I – сірководень; II – рідка сірка; III – водень; IV – зворотна вода; V – регенований моноетаноламін; VI – насичений розчин моноетаноламіна на регенерацію; VII – водяна пара; VIII – конденсат.

Суміш газоподібних продуктів, охолоджених в конденсаторі-збірнику (2) і сепараторі (3) до 120 – 140 °С, надходить до ежектора (4), який створює у системі вакуум. У ежекторі відбувається інтенсивне перемішування суміші газів з розчином моноетаноламіну – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Сірководень поглинається розчином моноетаноламіну, при цьому утворюється сульфід та гідрогенсульфід моноетаноламіну:



З ежектора насичений сірководнем розчин моноетаноламіну і водень надходять до буферної ємності (7), де очищений від H_2S водень відділяється від розчину моноетаноламіну і спрямовується до сепаратора (5). У сепараторі

раторі (5) видаляються краплі розчину моноетаноламіну, а відсепарований водень нагнітається компресором до робочого тиску, необхідного для використання водню для гідрогенізаційних процесів.

З сепаратора (5) відокремлений розчин моноетаноламіну разом з розчином моноетаноламіну буферної ємності після ежектора спрямовується на регенерацію. Регенерація розчинів, що містять сульфід та гідрогенсульфід моноетаноламіну, основана на термічному їх розкладанні з виділенням сірководню. Далі сірководень подається у реактор плазмохімічного розкладання.

Запитання для самоконтролю

1. Запропонувати способи добування н-гексану за умови, що число атомів Карбону в молекулі алкану:

а) залишається незмінним; б) збільшується в порівнянні з вихідною сполукою.

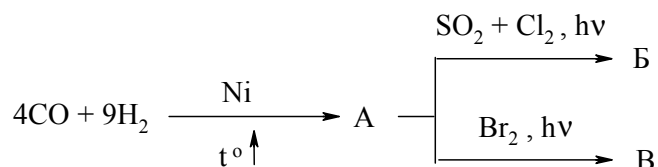
Навести формули структурних ізомерів гексану, назвати їх за номенклатурою IUPAC.

2. Запропонувати схеми синтезу алканів:

а) н-гексану; б) 2-метилгексану; в) 2,7-диметилоктану; г) 2,6-диметилгептану; д) н-декану на основі відповідних галогенопохідних та металевого натрію.

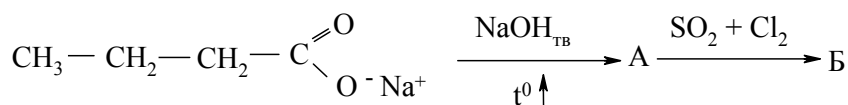
Пояснити можливі побічні процеси.

3. Здійснити перетворення:



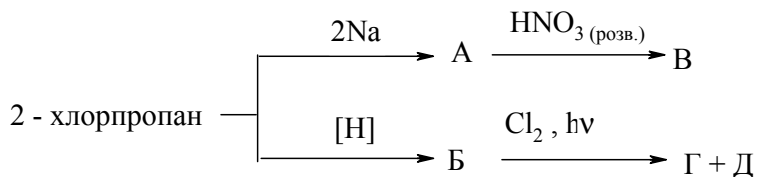
Навести відповідні рівняння реакцій, дати назви процесам і сполукам. Пояснити механізми реакції сульфохлорування та бромовання.

4. Здійснити перетворення:



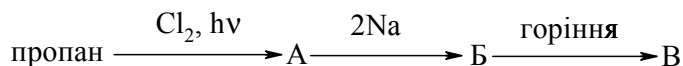
Навести схеми відповідних процесів та їх назви. Вказати умови, за яких вони відбуваються. Пояснити механізм реакції А → Б.

5. Здійснити перетворення:



Пояснити механізм хлорування продукту Б. Назвати продукти реакцій.

6. Здійснити перетворення:



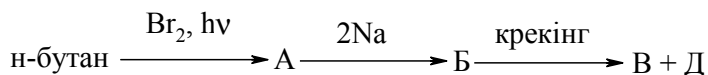
Навести схеми відповідних процесів, назвати процеси і продукти. Вказати практичне значення алканів.

7. Запропонувати раціональні способи добування алканів:

а) ізобутану; **б)** н-гексану; **в)** 2,3,4-триметилгексану; **г)** метилетилпропілметану.

Пояснити вибір способу добування для кожного алкану, вказали умови перебігу реакцій.

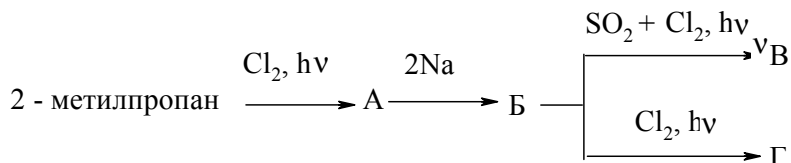
8. Здійснити перетворення:



Навести схеми відповідних процесів, назвати їх, написати структурні формули всіх продуктів. Пояснити практичне застосування алканів.

9. Пояснити основні напрямки хімічних перетворень в процесі крекінгу декану. Навести механізм процесу. Вказати, за яких умов відбувається цей процес, яке практичне значення він має.

10. Здійснити перетворення:



Навести схеми відповідних процесів, дати назви процесам і продуктам.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 46-50.

Основна література

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія. / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **203-228**.
2. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **62-71**.
3. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **120-134**.
4. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Шабаров Ю. С. – М. : Высшая школа, 1996.– Ч. 1. – С. **16-40**.

Додаткова література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **193-204**.
2. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Под ред. проф. Е. Н. Мокрого – Львов : Изд-во ЛГУ, 1989. – 159 с.

2.2 Циклоалкани (карбоциклічні сполуки)

Циклоалканами називають циклічні вуглеводні, у яких атоми Карбону, що утворюють цикли, знаходяться у sp^3 -гібридному стані.

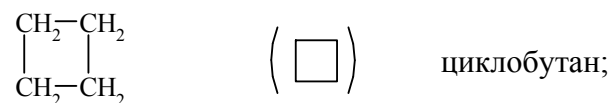
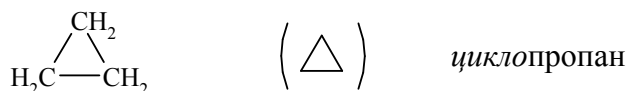
2.2.1. Класифікація. Номенклатура. Ізомерія

Карбоциклічні сполуки – клас органічних сполук, для яких характерною рисою є наявність кілець (циклів), побудованих з атомів Карбону. Карбоциклічні сполуки поділяють на циклоалкани (насичені або циклопарафіни), ненасичені та ароматичні. Насичені та ненасичені циклічні сполуки (за винятком ароматичних) є аліциклічними сполуками (від грец. aleiphar – aleiphatos – олія, смола, жир та syklos – коло, кільце). Тобто всі карбоциклічні сполуки поділяються на аліциклічні та ароматичні.

Циклоалкани можна класифікувати за величиною циклу, кількістю циклів та порядком сполучення циклів між собою.

За величиною циклів розрізняють:

– циклоалкани з малими циклами (три- та чотиричленні):

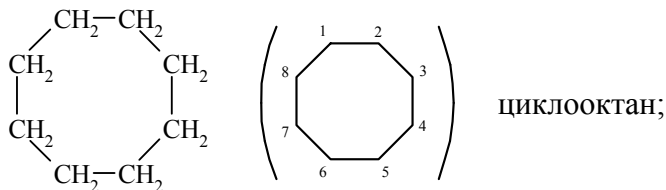


(утворення назви: префікс *цикло* + назва алкану).

– циклоалкани із звичайними циклами (п'яти-шестичленні):



– циклоалкани із середніми циклами (семи-одинадцятичленні):

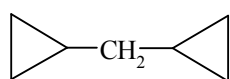


– макроциклічні (≥ 12):

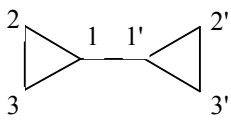
В залежності від кількості циклів в молекулі:

– моноциклічні (розглянуті раніше);

– біциклічні:

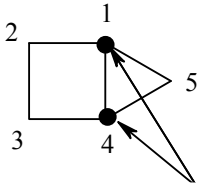


біциклопропілметан (назва циклічного радикала: у назві циклоалкану суфікс *ан* змінюється на *іл*).



1,1'-біциклопропіл (циклопропілциклопропан) (утворення назви: кожен цикл має власну нумерацію, яка починається від місця їх сполучення)

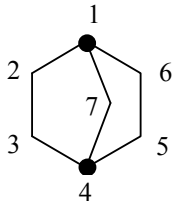
Більш складну номенклатуру мають *конденсовані* та *місткові* циклоалкани:



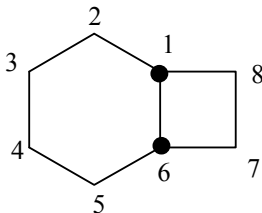
біцикло[2,1,0]пентан

(утворення назви: *біцикло* + назва вуглеводню з урахуванням всіх атомів Карбону; в квадратних дужках – кількість атомів Карбону в кожному із циклів без врахування вузлових атомів; якщо між вузловими атомами не маємо Карбону, пишемо „0”).

вузлові атоми Карбону



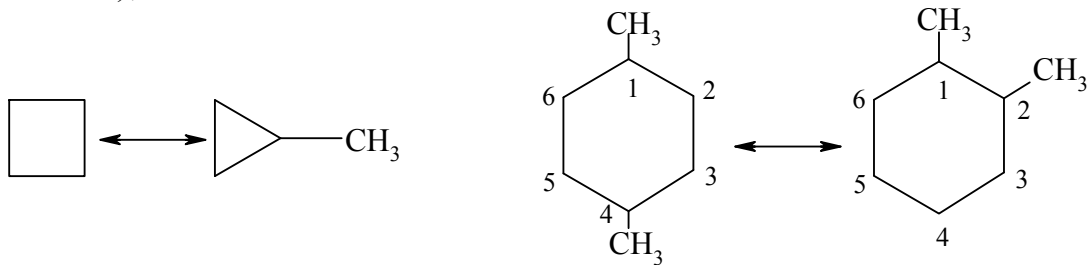
біцикло[2,2,1]гептан



біцикло[4,2,0]октан

Для циклоалканів є характерним наявність всіх видів ізомерії:

– *структурна* (враховує величину циклу, природу та розташування замісників);

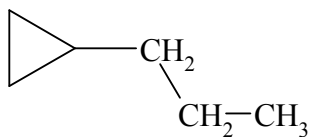


циклобутан

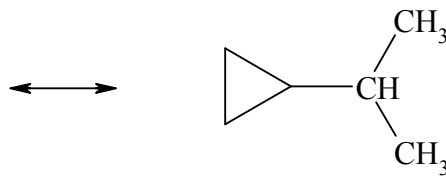
метилциклопропан

1,4-диметил-
циклогексан

1,2-диметил-
циклогексан

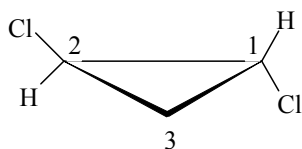


пропілциклопропан

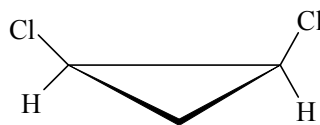


ізопропілциклопропан

– *геометрична* (враховує різне розташування замісників відносно площини циклу):



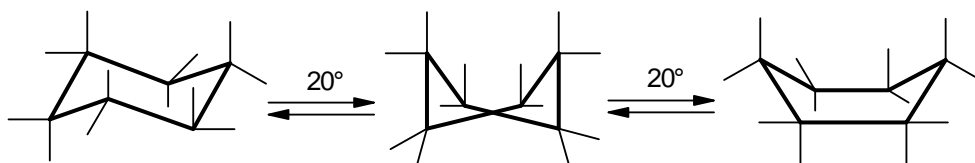
транс-1,2-дихлорциклопропан (E-ізомер)



цис-1,2-дихлорциклопропан (Z-ізомер)

– конформаційна ізомерія (розглянемо на прикладі циклогексану).

Існує декілька конформацій, які швидко переходять одна в одну:

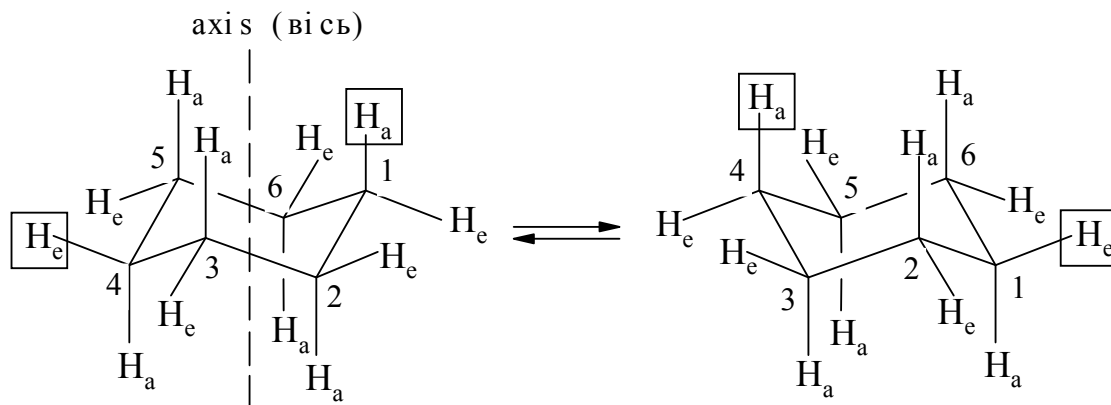


крісло (99,9 %)

твіст-конформація

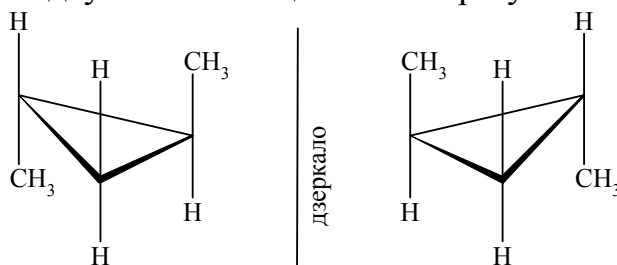
ванна (0,1 %)

Молекула циклогексану не може бути плоскою, тому що у цьому випадку усі валентні кути повинні дорівнювати 120° , а всі атоми Гідрогену повинні мати затулене положення. У неплоскому стані в циклогексані кутові та торсіонні напруження атомів Карбону та Гідрогену мають мінімальні значення. Найбільш енергетично вигідною є конформація крісла, яка на 24-28 кДж/моль стабільніша, ніж конформація ванни. У конформації крісла та ванни циклогексан має 12 С-Н зв'язків.



а-зв'язки, які є паралельними осі симетрії (axis), називають аксіальними, а е-зв'язки, які лежать у перпендикулярному напрямку (так званому екваторі) – екваторіальними. При інверсії циклу а-зв'язки разом із замісниками Гідрогену перетворюються на е-зв'язки: $\boxed{H_a} \rightleftharpoons \boxed{H_e}$.

– оптична (дзеркальна) ізомерія (характерна при наявності хірального атома Карбону і відсутності площини симетрії у молекулі):



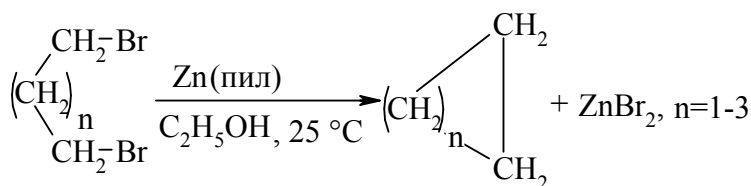
2.2.2 Методи отримання циклоалканів

До промислових методів можна віднести виділення чотири-шестичленних сполук та їх похідних із деяких видів нафти (звідси і відповідна назва – нафтени).

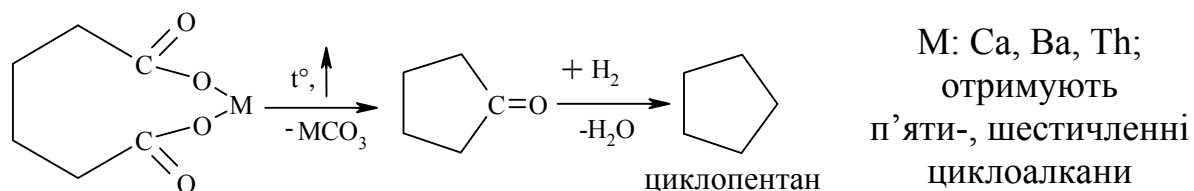
Синтетичні (лабораторні) методи добування базуються на реакціях циклізації. Їх перебіг визначається двома факторами:

- напруженістю цикла (чим меншим є цикл – тим менший вихід кінцевого циклоалкану);
- імовірністю утворення циклу (ентропійний фактор): чим більшим є цикл, тим меншою є імовірність його утворення.

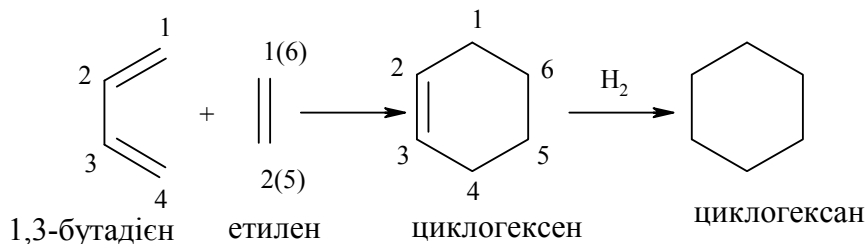
Внутрішньомолекулярна реакція Вюрца (отримання три-п'ятичленних сполук):



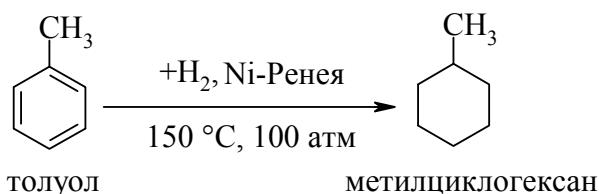
Піроліз солей дикарбонових кислот (Ружичка, 1928 р):



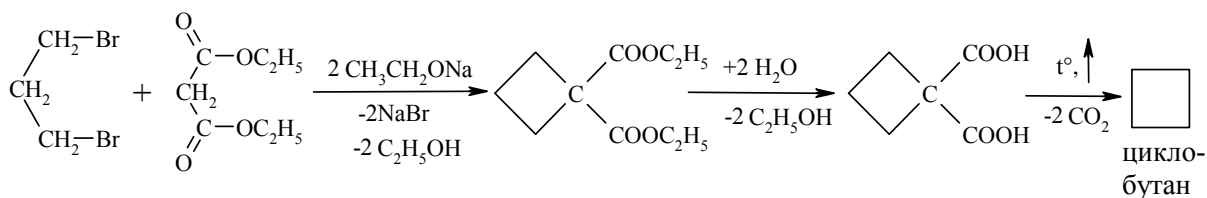
Реакцією Дільса-Альдера (дієновий синтез), [4+2]-циклоприсоединения:



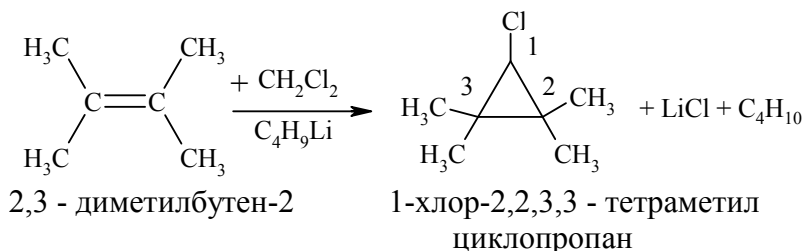
Для добування похідних циклогексану використовують гідрування аренів:



Реакція із використанням натріймалонового естеру, (В. Перкін, 1886 р.):



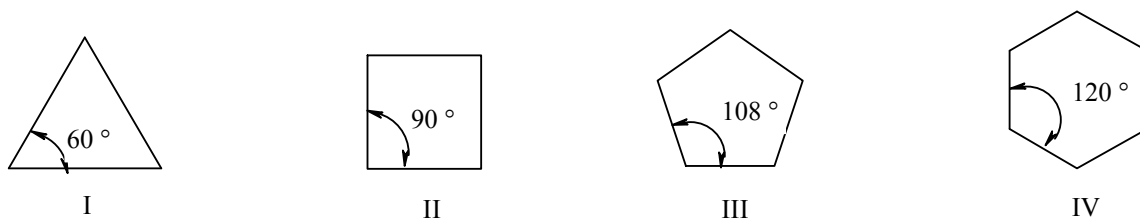
Серед сучасних методів добування циклоалканів, які широко використовуються, можна відмітити реакції циклопропанування – взаємодію алкенів та дигалогеналканів:



2.2.3 Будова циклоалканів

Згідно з теорією напруження циклів (А. Байер, 1885 р.), циклоалкани являють собою плоскі багатокутники, а фактором, що визначає їх стійкість є внутрішнє „байєрівське” напруження. Останнє визначається відхиленням внутрішніх валентних кутів циклу порівняно з “класичним” тетраедричним кутом.

Розглядаючи найпростіші плоскі форми циклоалканів, можна констатувати, що при збільшенні циклу зростають валентні кути сполук:



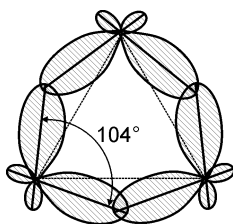
Чим більше відхилення від тетраедричного кута ($109^\circ 28'$), тим більшим є напруження в циклі. Розраховані значення кутових напружень (α) наведені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Значення кутових напружень та термодинамічні характеристики деяких циклоалканів

Кількість атомів Карбону в циклі	Теплота згоряння ($\Delta H_{\text{згор}}$), кДж/моль	Енергія напруження ($\Delta H_{\text{згор}} - n \times 658,6$), кДж/моль	Енергія напруження на одну CH_2 групу, кДж/моль	Відхилення від тетраедричного кута за Байєром, α
3	2019,2	115,5	38,5	$24^\circ 44''$
4	2743,9	109,5	27,4	$9^\circ 44''$
5	3320,0	27,3	5,4	$0^\circ 44''$
6	3951,8	0	0	$-5^\circ 16''$
7	4635,9	25,9	3,7	$-9^\circ 33''$
8	5310,3	41,8	5,2	$-12^\circ 46''$
12	7917,8	15,1	1,2	$-20^\circ 16''$

За Байєром шестичленний цикл (кут 120°) має бути менш стійким, ніж п'ятичленний, однак практичні дані вказують на зворотну залежність. Це пояснюється тим, що циклогексан не має плоскої будови, оскільки просторова будова циклоалканів визначається різною конформаційною рухомістю атомів Карбону, та їх кількістю у циклі. Молекула циклоалкану намагається прийняти таку просторову форму (конформацію), у якій сума кутового, торсійного та ван-дер-ваальсового напруження буде мінімальною.

Найбільш „жорсткою” структурою є циклопропан, який має плоску будову. Квантовохімічні розрахунки свідчать, що в його молекулі валентний кут складає не 60° , а 104° . Тому зв'язок С–С нагадує sp^2 -, а не sp^3 -гібридизацію. Такий зв'язок називають „банановим” (τ – „тау”-зв'язок).



„Банановий” зв'язок: перекривання орбіталей проходить не вздовж прямої лінії трикутника, а за межами його площини.

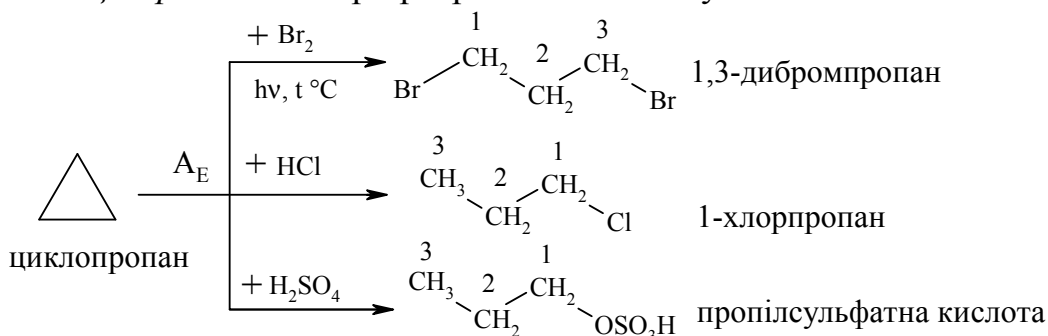
Циклобутан є менш напруженим, порівняно із циклопропаном, а найбільш стійкими є п'яти-, шести- та багаточленні циклоалкани. Їх властивості подібні до алканів: не взаємодіють на холоді з Br_2 , розчином $KMnO_4$, озоном. Виняток складають *циклопропан* та *циклобутан*, що мають малі цикли і за властивостями подібні до *алкенів*.

Фізичні властивості циклоалканів

Циклоалкани $C_3 - C_4$ – це газу; $C_5 - C_{11}$ – рідини; інші – тверді сполуки. Не розчинні у воді, температури кипіння та температури плавлення циклоалканів нижчі у порівнянні із відповідними нециклічними алканами.

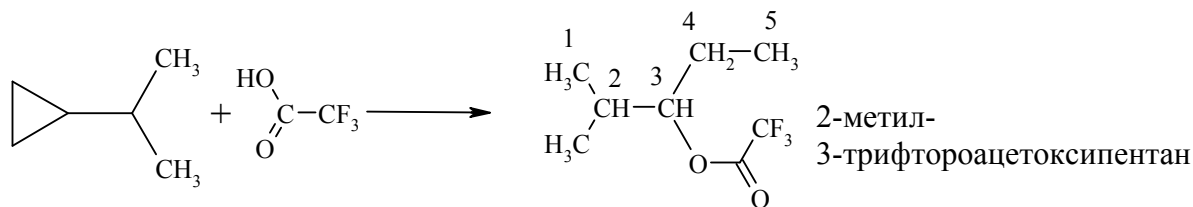
2.2.4 Хімічні властивості циклоалканів

Реакції приєднання при розриві С–С зв'язку:

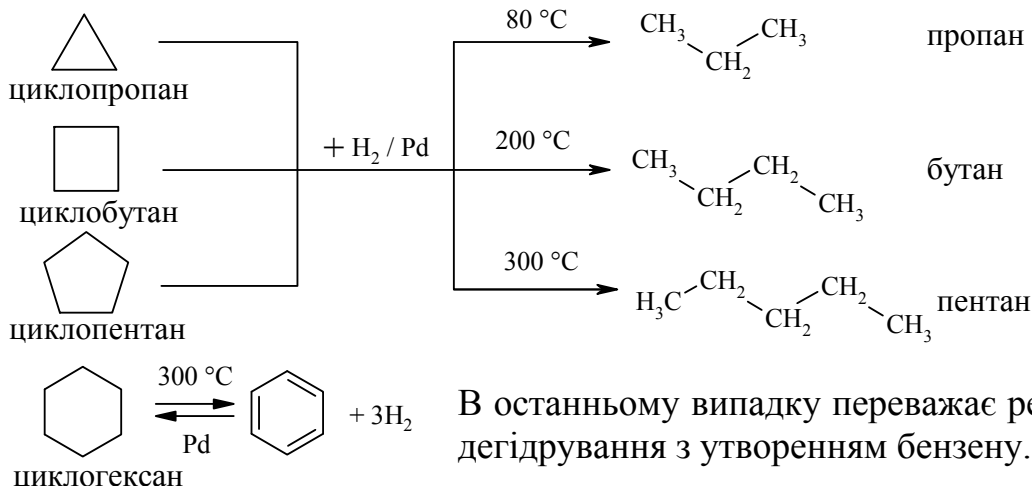


За механізмом наведені перетворення є реакціями електрофільного приєднання (A_E). При наявності у циклі замісників приєднання галогено-

воднів та оксигеновмісних кислот відбувається за правилом Марковнікова:

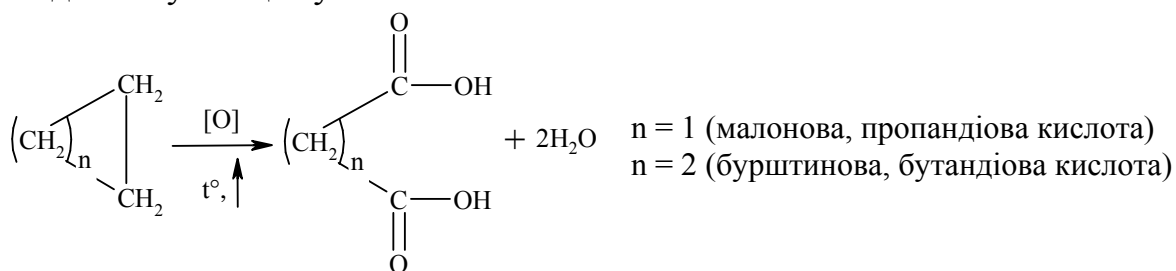


Реакція гідронування (гідрогеноліз). Наведені реакції проходять як за звичайних умов, так і при підвищенні температури, що вказує на зростання відносної стійкості циклічних сполук:

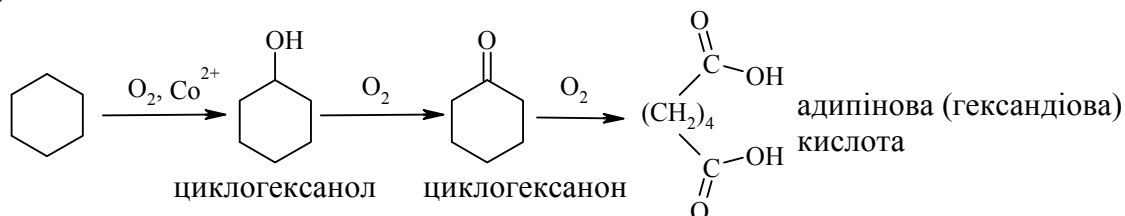


Реакції окиснення

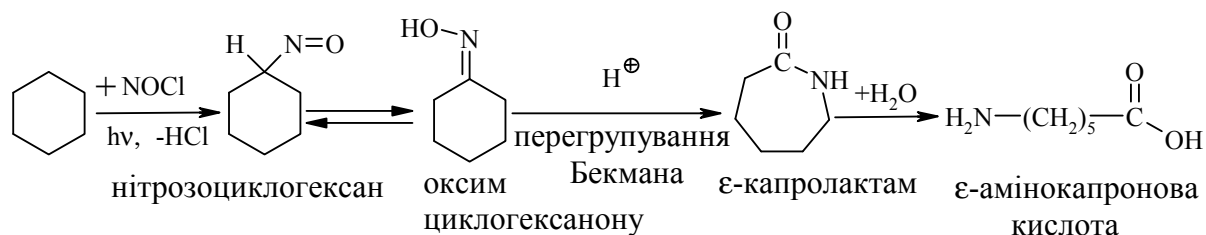
Окиснення, як і у випадку парафінів, проходить в „жорстких” умовах з утворенням циклічних кетонів, спиртів, а також дикарбонових кислот при розриві циклу та збереженні загальної кількості атомів Карбону у вуглеводневому ланцюгу:



Промислове значення має добування адипінової кислоти окисненням циклогексану в присутності каталізатора (нафтенату кобальта або мангану):

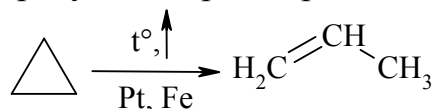


а також добування ε-амінокапронової кислоти:

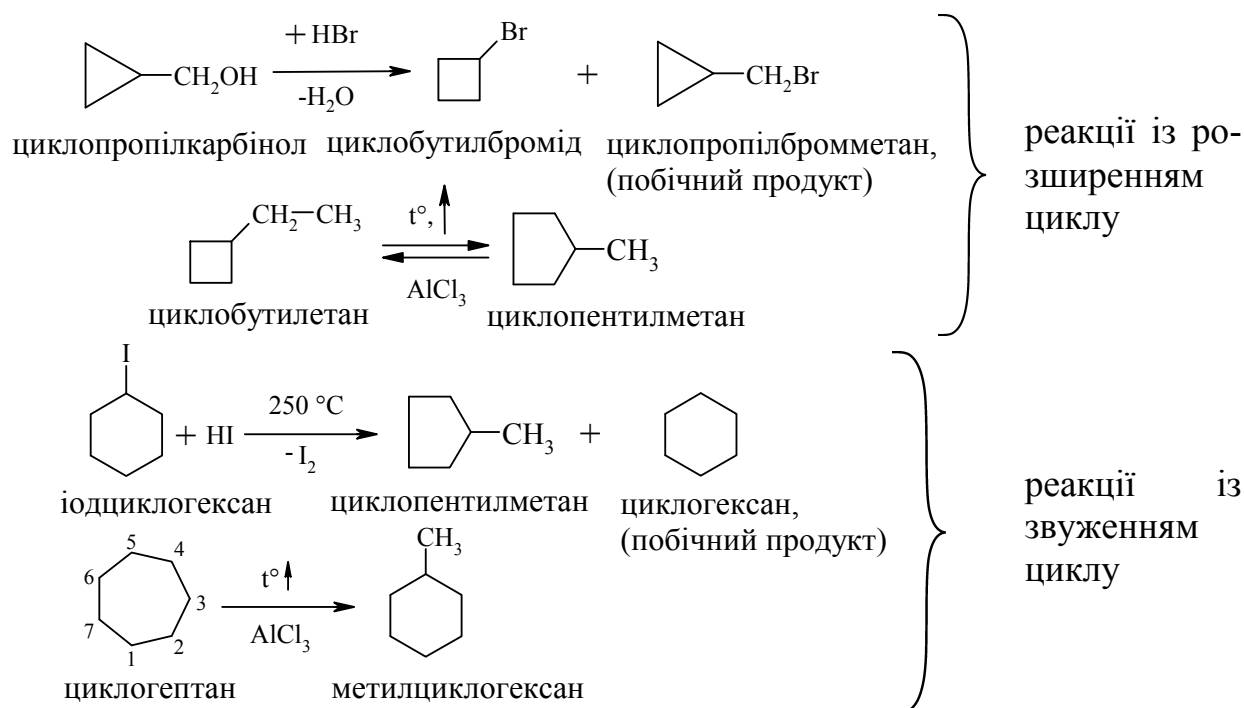


Ізомеризація циклів

Циклопропан ізомеризується при нагріванні із розкриттям циклу:

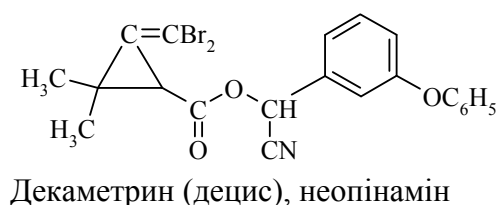


Інші циклоалкани можуть ізомеризуватись з розширенням або звужуванням циклу: якщо функціональна група знаходиться у боковому ланцюгу цикл розширюється, а якщо вона безпосередньо зв'язана із ланцюгом – звужується:

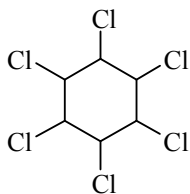


2.2.5 Екологічні питання

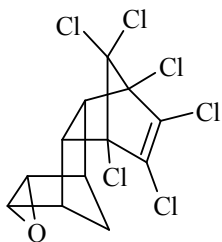
Похідні циклоалканів дуже поширені у природі. Вони та їх синтетичні аналоги можуть використовуватись як інсектициди (похідні хризантемової кислоти):



Похідні циклогексану та адамантану – гексахлорциклогексан, дільдрин та мірекс є дуже токсичними речовинами і на сьогодні їх використання у країнах ЄС заборонено.



γ-ГХЦГ, гексахлорциклогексан, гексахлоран (hexachloran)



Дільдрин

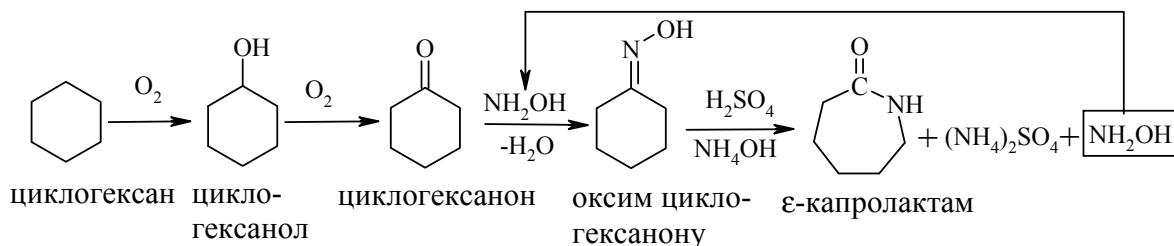
Ці сполуки належать до так званої “чорної дюжини” поліхлорвмісних сполук, які відповідно до Стокгольмської конвенції заборонено використовувати у 128 країнах світу, до яких входить і Україна, яка підписала цю конвенцію у 2001 році.

Екологічні питання циклоалканів пов’язані, в першу чергу, із можливим використанням їх як вихідної сировини в нафтохімічній переробці та органічному синтезі. Нафтоорганічна переробка використовується у каталітичному риформінгу з

метою отримання мінеральних палив для ДВЗ з високим октановим числом. Органічний синтез пов’язаний, перш за все, із синтезом адипінової та ε-амінокапронової кислот та зменшенням побічних продуктів цих реакцій, а також з використанням їх у синтезі полімерних поліамідів – найлону і капрону. Велике значення має промислове виробництво капролактаму.

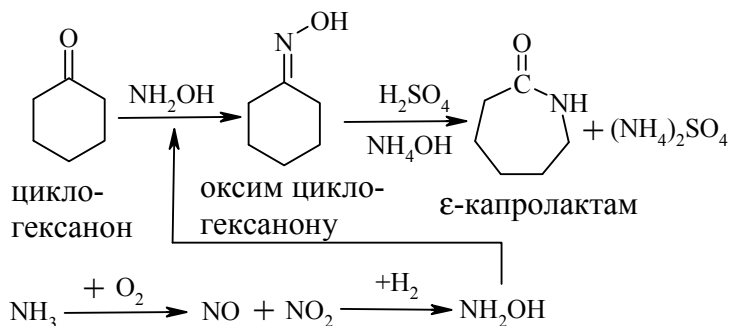
Капролактаму використовують для отримання пластмас, плівок та синтетичного волокна. Його отримують із різної вихідної сировини, що супроводжується утворенням різних побічних продуктів. Розглянемо основні методи:

а) із *циклогексану* виробляють 60 % капролактаму:



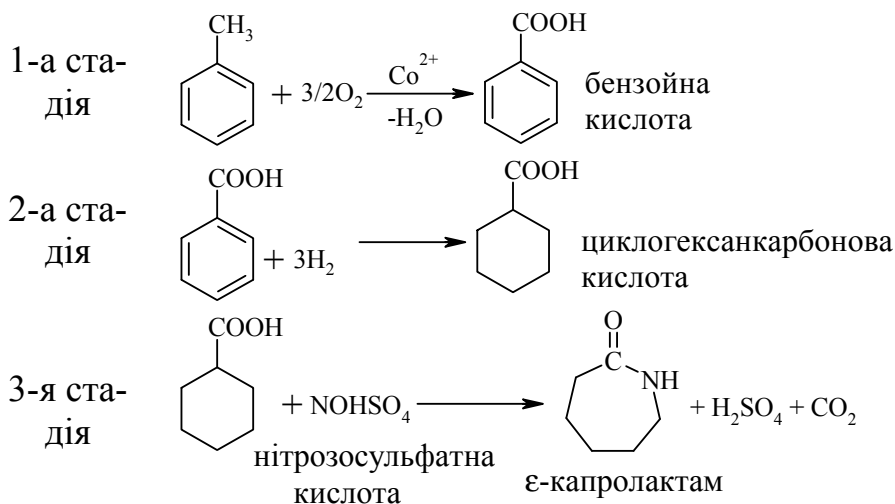
При цьому утворюється велика кількість $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 4,5 т на 1 т капролактаму. Витратні показники технологічного процесу на 1 т ε-капролактаму такі: циклогексанону – 1 т; олеуму – 1 т; аміаку – 0,9 т; сульфатної кислоти – 0,52 т; водню – 420 м³; кисню – 340 м³. При цьому утилізація $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до NH_3 та SO_3 дозволяє зменшити витрати NH_3 до 0,24 т, а також здійснити рецикл олеуму та H_2SO_4 ; в свою чергу NH_3 використовують для утворення гідроксиламіну: $\text{NH}_3 + \text{O}_2(\text{повітря}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{NH}_2\text{OH}$;

б) із *циклогексанону* DSM-процесом отримують капролактаму високої чистоти з низьким виходом амоній сульфату:



Витратні показники технологічного процесу на 1 т капролактаму: циклогексану 0,9 т; аміаку 0,8 т; сульфатної кислоти 1,4 т; водню 96 кг; пару 6600 кг; електроенергії 224 кВт/г; технічної води 2,5 т. У цьому випадку утворюється лише 1,1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

в) із *толуолу*. Процес складається із трьох стадій:

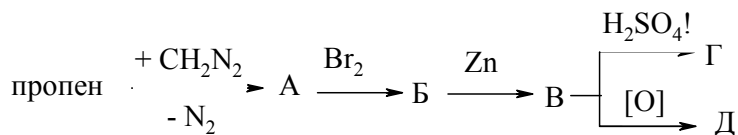


Порівняння техніко-економічних показників наведених методів виробництва капролактаму дозволяє зробити висновок, що процес із використанням толуолу є більш економічно вигідним.

Запитання для самоконтролю

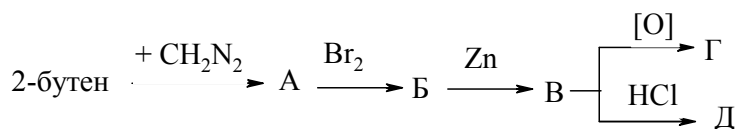
1. На основі сучасних уявлень порівняти і пояснити будову і властивості 1,1,2-триметилциклопропану та ізомерного йому циклогексану.
2. Сформулювати сучасні уявлення про будову циклопропану. Пояснити причини підвищеної реакційної здатності цієї сполуки у порівнянні з циклогексаном і циклопентаном. Відповідь обґрунтувати на основі аналізу хімічної будови цих сполук і підтвердити рівняннями відповідних реакцій. Навести схему окиснення циклопропану.
3. Пояснити класифікацію циклоалканів в залежності від розміру циклів в їх молекулах. Які різновидності напружень існують в циклах і як вони змінюються в залежності від розміру циклу? Пояснити на основі порівняння будови молекул циклопропану та циклогексану.

4. Зобразити найбільш енергетично вигідну конформацію метилциклогексану. Відповідь пояснити. Навести способи добування метилциклогексану.
5. Заповнити схему послідовних перетворень:



Пояснити будову сполук "А" та "В".

6. Загальні уявлення про конформаційну ізомерію на прикладі метилциклогексану. Який з можливих конформерів є найбільш стабільним і чому?
7. Визначити будову вуглеводню складу C_6H_8 , якщо він приєднує 4 атоми бромів, а при озонуванні утворює лише малоновий альдегід ($\text{O}=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$). Навести схеми реакцій.
8. Циклічний вуглеводень загальної формули C_5H_{10} приєднує бромоводень. Навести можливі структурні формули вихідного вуглеводню. Які з цих вуглеводнів можуть існувати у вигляді цис- і транс-ізомерів? Навести відповідні формули, назвати їх. Написати рівняння реакції C_5H_{10} з бромоводнем. Навести схему способу його добування на прикладі одного з можливих ізомерів.
9. Навести структурні формули проміжних та кінцевих продуктів у схемі багатостадійного синтезу:



Назвати всі сполуки. Пояснити механізм добування сполуки "Д".

10. Порівняти стереоізометрію 2-бутену та 1,3-диметилциклобутану. В чому причина появи геометричних ізомерів у кожній з цих сполук? Навести схеми можливих способів добування 1,3-диметилциклобутану.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 64-67.

Основна література

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 567-588.

2. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Шабаров Ю. С. – М. : Химия, 1996. – Ч. 1. – С. **502-552**.
3. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **264-295**.

Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **189-209**.
2. Стойкие органические загрязнители экосистемы / А. П. Ранский, В. С. Коваленко, М. Ф. Ткачук [та ін.] // Вопросы химии и хим. технологии. 2006. – № 5. – С. **239-245**.
3. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Под ред. проф. Е. Н. Мокрого. – Львов : ЛГУ, 1989. – 159 с.

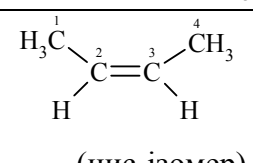
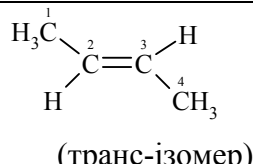
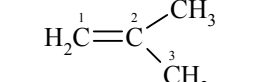
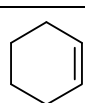
2.3 Алкени

Алкени – це вуглеводні, у молекулах яких атоми Карбону з'єднані між собою одним подвійним ($\sigma + \pi$) зв'язком.

2.3.1 Класифікація. Номенклатура. Ізомерія

Алкени (олефіни, ненасичені вуглеводні) мають загальну формулу C_nH_{2n} та утворюють відповідний гомологічний ряд. Родоначальником гомологічного ряду алкенів (етиленових вуглеводнів) є етилен – C_2H_4 . Фізичні властивості та назви деяких алкенів наведено у табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Назви та фізичні константи деяких алкенів

Формула	Номенклатура		T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	раціональна	IUPAC		
$H_2C=CH_2$	етилен	етен	-169,4	-102,4
$H_2C=CH-CH_3$	метилетилен	пропен	-185,2	-47,7
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	етилетилен	бутен-1	-185,4	-6,3
 (цис-ізомер)	симетричний диметилетилен (Z-ізомер)	Z-бутен-2	-139,3	-3,7
 (транс-ізомер)	симетричний диметилетилен (E-ізомер)	E-бутен-2	-105,8	0,9
	несиметричний диметилетилен	2-метилпропен	-140,7	-6,6
$H_2C=CH-(CH_2)_3-CH_3$	бутилетилен	гексен-1	-138,0	63,5
		циклогексен	-103,5	82,9

Назва за номенклатурою IUPAC: *вуглеводень* + суфікс *-ен* + *цифра*, що показує положення подвійного зв'язку в алкені.

Назва за раціональною номенклатурою: *вуглеводневий радикал* + *етилен*.

Утворення одновалентних радикалів та їх назви: *алкен* + суфікс *-іл*,
наприклад: $H_3C-CH=CH-$ пропен-1-іл; $H_3C-C(CH_3)=CH_2$ 1-метилетеніл.

Часто використовують тривіальні назви радикалів, наприклад: $CH_2=CH-$ (вініл), $CH_2=CH-CH_2-$ (аліл).

бре розчинні в органічних розчинниках. Із збільшенням молекулярної маси закономірно зростають температури плавлення та кипіння, (табл. 2.8).

2.3.3 Будова алкенів

В алкенах атоми Карбону біля подвійного зв'язку знаходяться у другому валентному стані (sp^2 -гібридація). Орбітальну модель молекули етилену наведено на рис. 2.7.

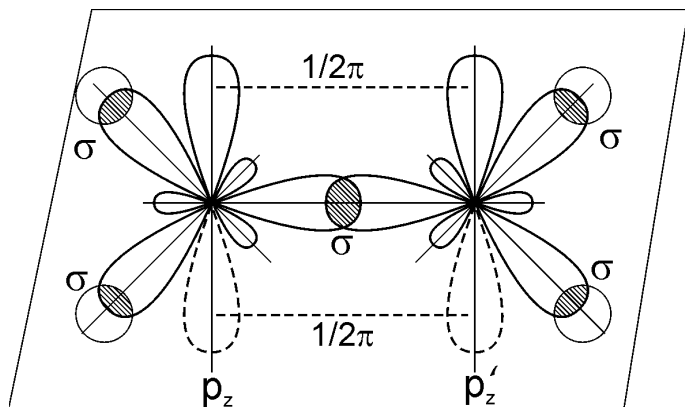


Рисунок 2.7 - Орбітальна модель молекули етилену (утворення π - та σ -зв'язків).

σ -зв'язок в алкенах утворюється при перекриванні s -орбіталей атома Гідрогену і гібридизованих sp^2 -орбіталей атома Карбону або при їх перекриванні між собою; π -зв'язок – при бічному перекриванні негібридизованих p_z -орбіталей сусідніх атомів Карбону.

Характеристики подвійного хімічного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ в алкенах на-

ведені в табл. 2.9. При цьому необхідно відмітити, що енергії дисоціації зв'язку С–Н в алканах і алкенах досить близькі і коливаються в межах 402 – 425 кДж/моль, а довжина зв'язку С–Н для метану і етилену, відповідно, складає 0,111 та 0,110 нм. Ці дані свідчать про те, що хімічні перетворення по зв'язку С–Н для алканів і алкенів повинні бути подібними, тому їх ми не будемо розглядати.

Таблиця 2.9 – Характеристики хімічних зв'язків алкенів

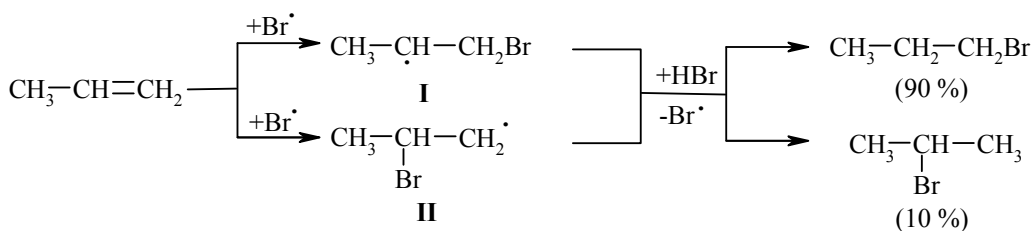
Зв'язок	Характеристика	Довжина, l , нм	Енергія, E , кДж/моль	Полярність, μ , D	Поляризованість, R_D , см^3
C–C		0,154	366	0	1,296
C=C		0,134	607	0	4,170

π -зв'язок подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ значно слабший за σ -зв'язки, тому реакції, в першу чергу, відбуваються при його дисоціації, про що переконливо свідчить розрахунок його енергії:

$$E_{\pi} = E_{\sigma+\pi} - E_{\sigma} = 607 - 336 = 271 \text{ кДж/моль.}$$

2.3.4 Хімічні властивості алкенів

Розглядаючи хімічні властивості алкенів, необхідно відзначити загальний принцип систематизації при вивченні органічних сполук: *хімічні властивості визначаються наявною функціональною групою та атомами,*

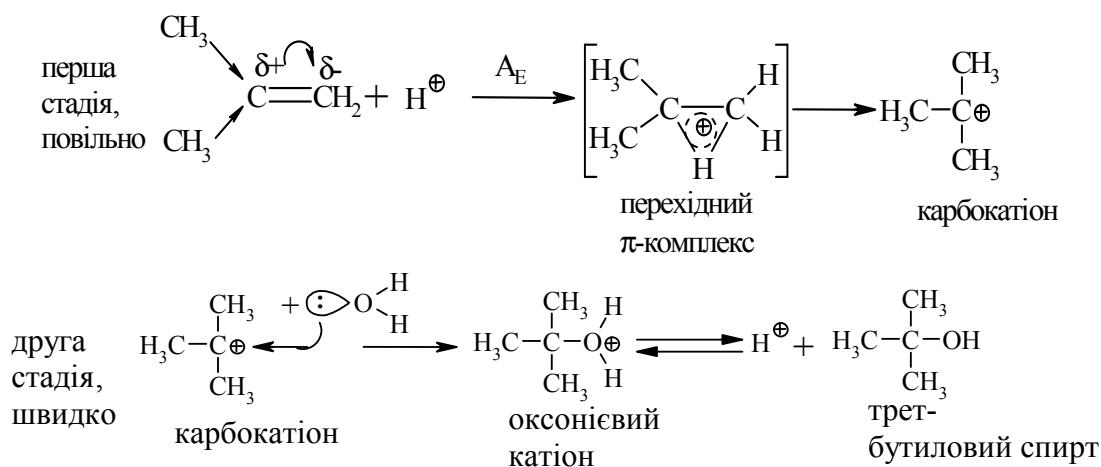


радикал **I** є більш стабільним, ніж радикал **II**, що є визначальним при утворенні кінцевого 1-бромпропану (90 %).

Радикали **I** та **II** стабілізуються за рахунок взаємодії із наступною молекулою бромоводню.

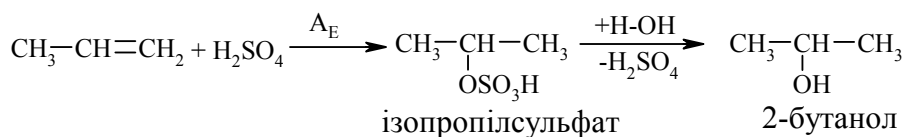
Таким чином, наявність в реакційному середовищі пероксидів приводить до зміни механізму реакції та до приєднання галогеноводнів всупереч правилу Марковнікова.

Приєднання води (гідратація) (hydration) алкенів відбувається в присутності мінеральних кислот за схемою:

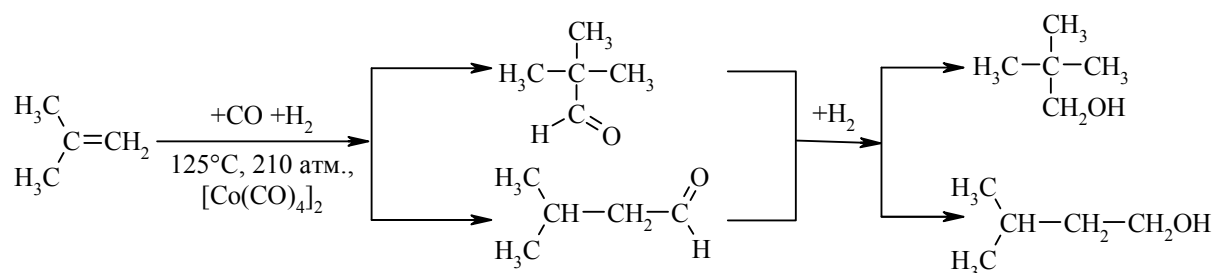


Реакція гідратації відбувається за механізмом A_E , відповідно до правила Марковнікова.

Приєднання сульфатної кислоти проходить за схемою:



Гідроформілювання (приєднання синтез-газу: $\text{CO} + \text{H}_2$ під дією каталізаторів) відбувається за схемою:



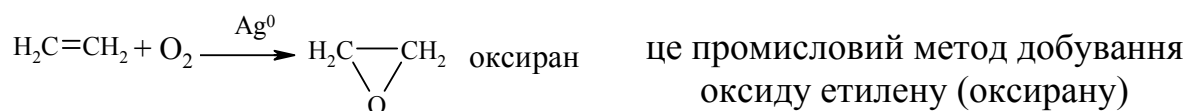
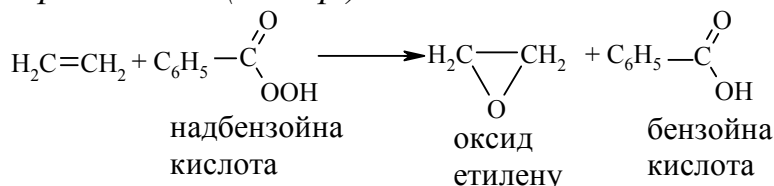
Промисловий метод добування альдегідів, які легко відновлюються до відповідних спиртів, було розроблено в США.

Окиснення алкенів

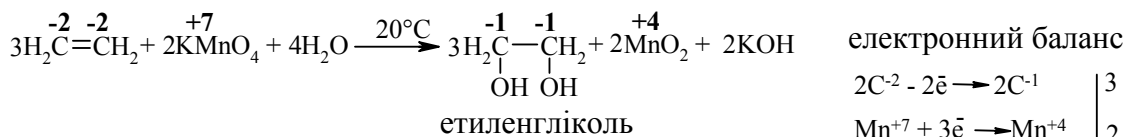
Окиснення відбувається дуже легко, а характер продуктів реакції залежить від природи окисника та умов перебігу реакцій.

Окиснення без розриву подвійного зв'язку в олефінах.

Реакція Прилежасєва (1912 р.):

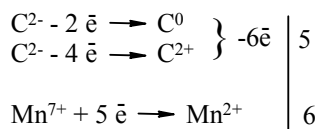
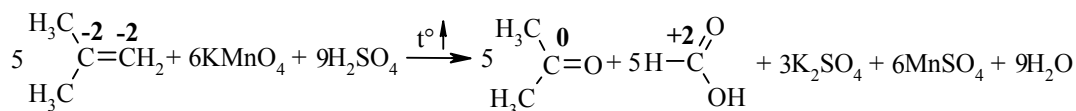


Реакція Вагнера (1888 р.):

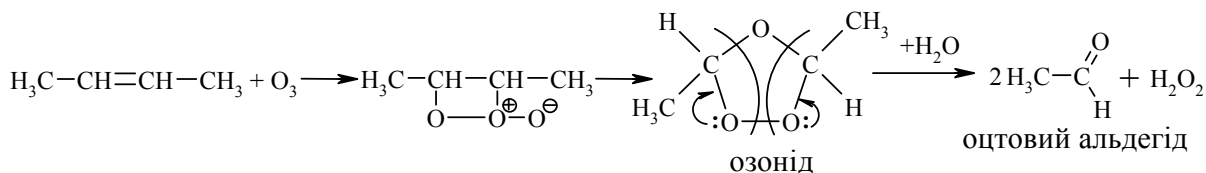


Якщо ввести термін „умовного ступеня окиснення” для атома Карбону в органічних сполуках, то у таких реакціях стехіометричні коефіцієнти можна розставити за допомогою електронного балансу.

Окиснення алкенів із розривом подвійного зв'язку (реакція відбувається в жорстких умовах із використанням сильних неорганічних окисників: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4!$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4!$, $t^\circ \uparrow$):



Алкени окиснюються також під дією озону (озоноліз):



2.3.6 Екологічні питання

Екологічні питання, що пов'язані з хімією алкенів, перш за все, обумовлені їх промисловим виробництвом як мономерів та синтезом на їх основі багатофункціональних полімерних матеріалів (пластмас). Світове виробництво полімерів зростає в середньому на 5 – 6 % щороку і в 2010 році досягло близько 250 млн. тонн.

Збільшення обсягу виробництва та використання пластмас супроводжується накопиченням виробів, які вже не використовуються, у вигляді промислових відходів, що призводить до значного погіршення стану навколишнього середовища. Більшість пластмасових відходів при цьому припадає на харчову упаковку. Так, в Європі 41 % полімерних матеріалів, що вироблялись та використовувались як пакувальний матеріал, у ціновому вираженні в 2004 році склали 14,7 млрд. доларів США. У загальному об'ємі полімерних відходів основна питома вага припадає на поліетилен-терефталат (ПЕТФ) – 25 %, на поліетилен низького тиску (ПЕНТ) та поліетилен високого тиску (ПЕВТ) – по 15 %, поліпропілен (ПП) – 13 %, полістирол (ПС) – 6 %, полівінілхлорид (ПВХ) – 5 % та інші полімерні матеріали – 21 %. Однак, наразі лише 10 % відходів полімерних матеріалів від загального їх обсягу повторно переробляються, а ті полімерні відходи, що залишаються у багатьох країнах, компостуються на спеціальних полігонах. Але оскільки вони не розкладаються протягом тривалого часу (у середньому до 80 років) стрімко збільшується кількість земельних ділянок для їх складування. Необхідність утилізації відходів є однією із найбільш гострих проблем великих мегаполісів та міст Європи, включаючи і такі міста України як Київ, Харків, Дніпропетровськ, Донецьк, Одесу та Львів.

Із екологічних проблем у світі полімерних матеріалів можна виділити ряд закономірностей:

- не зважаючи на обмеженість світових запасів нафти і газу та збільшення ринкової ціни на цю природну сировину, темпи та обсяги виробництва полімерних матеріалів стрімко зростають. Полімерні матеріали витісняють металеві вироби та конструкції у виробництві автомобілів, літаків, будівництві річкових та морських суден, а також у житловому будівництві;

- виробництво, використання та обмін полімерних матеріалів із навколишнім середовищем (environment) досягли таких розмірів, що потребують цілеспрямованих і затратних робіт на державному рівні для запобігання забрудненню довкілля хімічно стійкими полімерними матеріалами;

- в Україні дефіцит природної хімічної сировини (нафта, газ) перетворив полімерні відходи у економічно привабливу, перспективну вторинну сировину, що різко інтенсифікувало роботи зі створення ефективних технологій переробки полімерних відходів.

В Україні не існує на державному рівні системи видалення із навколишнього середовища відпрацьованих полімерних матеріалів. Тому ряд організацій та фірм самотужки намагаються вирішити цю проблему. Так, науково-промисловою фірмою „Біолог” (м. Херсон) сумісно з науковцями Українського державного хіміко-технологічного університету (м. Дніпропетровськ) розроблені нові полімерні композиційні матеріали на основі вторинного поліетилену (ПЕВТ та ПЕНТ) як зв’язуючого з подальшим створенням вітчизняного покрівельного матеріалу „Біолайн”) [4]. Висока ефективність досліджених та впроваджених у виробництво композиційних матеріалів визначалась використанням світло- та термостабілізаторів Tinuvin 622 LD та Chimassorb 944 LD (фірма Ciba, м. Базель, Швейцарія). Захисні та стабілізуючі властивості домішок класу HALS обумовлені комбінованим використанням УФ-абсорберів (похідні класу бензофенону) та інгібіторів радикальних реакцій: (просторово-затруднені аміни) [5]. Високі експлуатаційні властивості покрівельного матеріалу „Біолайн” досягнуті ефективною підготовкою первинної поліетиленової сировини на першій стадії (сортування, відмивання від забруднення, висушування, рис. 2.8) та дотриманням температурних та часових технологічних параметрів виробництва покрівельного матеріалу „Біолайн”, рис. 2.9.

Потужність розробленої технології з переробки вторинного поліетилену складає 8 ÷ 10 тонн на добу.

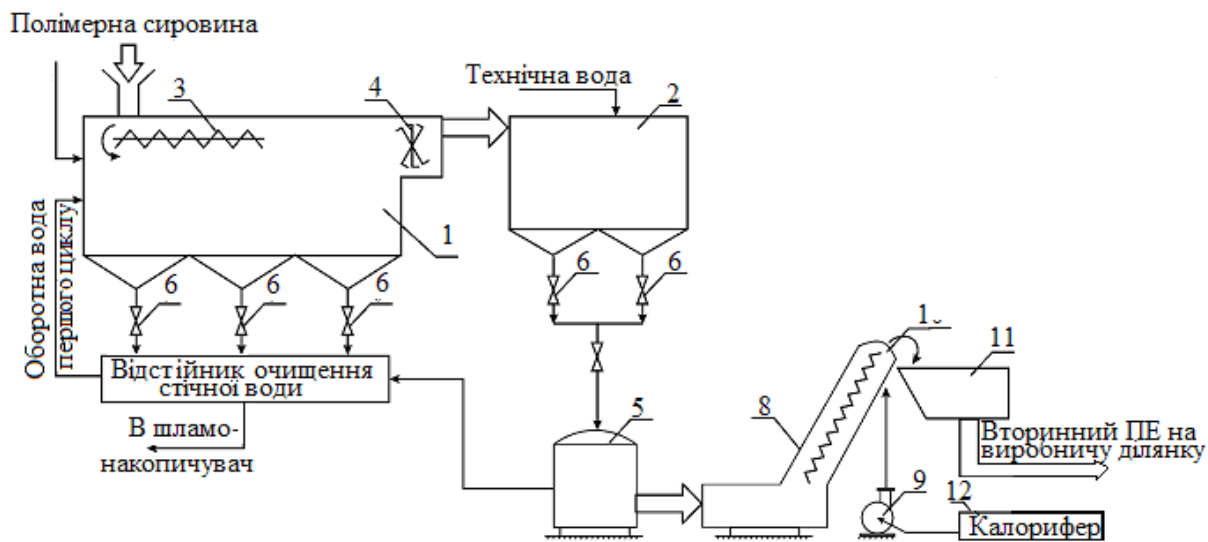


Рисунок 2.8 – Технологічна схема мийно-сушильної установки для вторинного поліетилену

Умовні позначення: 1 – первинна ванна; 2 – вторинна ванна; 3 – шнек; 4 – різак; 5 – центрифуга; 6 – запірні вентилі; 7 – відстійник; 8 – повітряно-шнекова сушарка; 9 – крильчатка для нагнітання гарячого повітря; 10 – радіальний розподільник гарячого повітря; 11 – прийомний бункер; 12 – калорифер

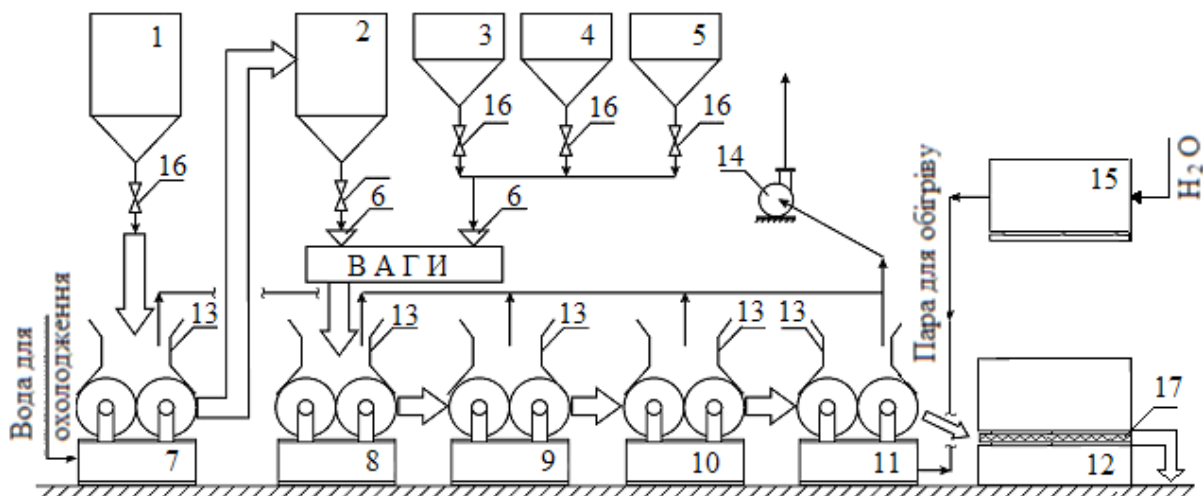


Рисунок – 2.9 Технологічна схема виробництва покрівельного матеріалу „Біолайн”

Умовні позначення: 1-5 – ємності для вихідних інгредієнтів; 6 – ваги; 7 – вальці для пластикації ПЕ; 8,9 – змішувальні вальці; 10 – вальці для усереднення складу композиції; 11 – калібрувальні вальці; 12 – гідравлічний прес; 13 – витяжний зонд; 14 – витяжна крильчатка; 15 – парогенератор; 16 – запірні вентиля; 17 – прес-форма покрівельного листа

Запитання для самоконтролю

1. Добути алкени з відповідних галогеналканів:

- а) 2,3-дихлорбутан;
- б) 1-бром-3-метилбутан;
- в) 2,3-дихлор-3-метилпентан.

Для синтезованих алкенів навести схеми реакцій гідратації і гідрогалогенування та пояснити механізм реакції гідрогалогенування для б). Вказати умови реакцій.

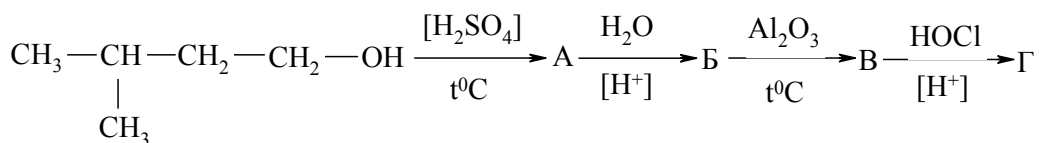
2. Здійснити перетворення в кілька стадій:

- а) 2-метилпентан → 2-метил-2-пентен;
- б) пропілен → 2,3-диметил-2-бутен;
- в) 4-метил-2-пентен → 2-метил-2-пентен.

Навести схеми відповідних реакцій, вказати їх умови, для продуктів навести реакції озонулізу. Яке значення має реакція озонування алкенів?

3. Визначити структурну формулу вуглеводню загальної формули C_6H_{12} , який знебарвлює бромну воду і розведений розчин $KMnO_4$, а при озонулізі утворює суміш формальдегіду і метилбутанону $(CH_3)_2CH-CO-CH_3$. Навести схеми відповідних реакцій. Пояснити механізм реакції бромування.

4. Здійснити перетворення:



Дати назви процесам та сполукам. Для продукту А навести схему: механізм аніонної полімеризації.

5. Визначити структурну формулу вуглеводню C_7H_{14} , який знебарвлює бромну воду, розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті, при окисненні концентрованим розчином калій перманганату утворює суміш оцтової і ізовалеріанової $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ кислот. Навести схеми відповідних реакцій. Синтезувати алкен C_7H_{14} двома способами:
 - а) із спирту;
 - б) із моногалогенопохідного.
6. При нагріванні н-бутильодиду із спиртовим розчином натрій гідроксиду добуто відповідний алкен. Пояснити механізми його реакцій з:
 - а) хлороводнем;
 - б) гіпохлоритною кислотою.
7. Навести реакції добування 2-бутену та ізобутену із відповідного:
 - а) моноклоралкану;
 - б) дихлоралкану;
 - в) спирту.
 Вказати умови реакції. Для ізобутену навести схему та механізм катіонної полімеризації в присутності H_2SO_4 .
8. За допомогою реакцій гідратації і дегідратації здійснити такі перетворення:
 - а) 1-бутен \rightarrow 2-бутен;
 - б) 4-метил-1-пентен \rightarrow 4-метил-2-пентен;
 - в) 2-метил-1-пентен \rightarrow 2-метил-2-пентен.
 Для 2-метил-1-пентену пояснити механізми електрофільного та радикального (у присутності пероксиду водню) приєднання бромоводню.
9. Визначити структурну формулу вуглеводню загальної формули C_4H_8 , який знебарвлює бромну воду, при гідратації утворює третинний спирт, при окисненні – суміш ацетону і мурашиної кислоти, а при озонолізі – мурашиний альдегід та ацетон. Навести схеми відповідних реакцій, пояснити механізм реакції бромовання. Синтезувати вуглеводень C_4H_8 :
 - а) із спирту;
 - б) моногалогеналкану.
10. Алкен нормальної будови містить подвійний зв'язок біля першого атома Карбону, при бромованні 0,7 г приєднує 1,6 г бром. Встановити формулу алкену, навести схеми і механізм реакцій гідратації та гідробромовання.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **50-55**.

Основна література

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов.– Львів : Центр Європи, 2001. – С. **229-252**.
2. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **84-92**.
3. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **135-146**.

Додаткова література

1. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Шабаров Ю. С. – М. : Химия, 1996. – Ч. 1. – С. **41-74**.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **143-170**.
3. Гауптман З. Органическая химия. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **219-239**.
4. Бурмистр М. В. Технология переработки вторичного полиэтилена в кровельный материал «Биолайн» / М. В. Бурмистр, В. В. Лук'яненко, А. П. Ранский // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 5. – С. **70-72**.
5. Модификация вторичного полиэтилена при механическом рециклинге свето- и термостабилизаторами HALS / М. В. Бурмистр, В. В. Лук'яненко, А. П. Ранский, И. А. Лебедева // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 1. – С. **25-28**.

2.4 Алкіни

Алкіни – це вуглеводні, що містять у своєму складі один потрійний ($\sigma + 2\pi$) зв'язок.

2.4.1 Класифікація. Ізомерія. Номенклатура

Алкіни (ацетиленові вуглеводні) мають загальну формулу C_nH_{2n-2} та утворюють відповідний гомологічний ряд. Родоначальником гомологічного ряду алкінів (ацетиленових вуглеводнів) є *ацетилен* – C_2H_2 . Фізичні властивості та назви деяких алкінів наведено у табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Назви та фізичні константи деяких алкінів

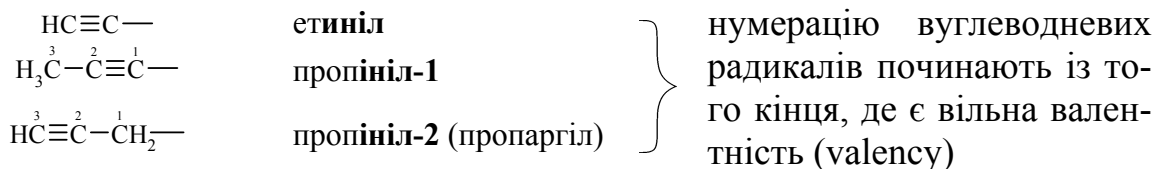
Формула	Номенклатура		T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	раціональна	IUPAC		
$HC\equiv CH$	ацетилен	етин	-81,8	-83,6
$HC\equiv C-CH_3$	метилацетилен	пропін	-101,5	-23,2
$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	етилацетилен	бутин-1	-122,5	8,6
$H_3C-C\equiv C-CH_3$	симетричний диметилацетилен	бутин-2	-28,3	27,2
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	пропілацетилен	пентин-1	-98,0	39,7
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	бутилацетилен	гексин-1	-124,0	71,4
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	пентилацетилен	гептин-1	-80,9	99,7

Для першого члена гомологічного ряду назва за номенклатурою IUPAC *етин*, за раціональною – *ацетилен*.

Назва за номенклатурою IUPAC: *вуглеводень* + суфікс *-ін* (*ин*) + *цифра*, що показує положення потрійного зв'язку в алкіні. Нумерацію вуглеводневого радикала починаємо з того кінця, до якого ближче розташований потрійний зв'язок:



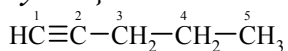
Утворення одновалентних радикалів та їх назва: алкін + суфікс *-іл*, наприклад:



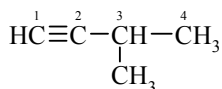
Назва за раціональною номенклатурою: *вуглеводневий радикал* + *ацетилен*.

Для алкінів характерна ізомерія карбонового скелета та ізомерія положення потрійного зв'язку:

– ізомерія вуглецевого скелета:

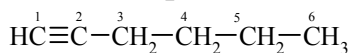


пентин-1

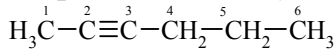


3-метилбутин-1

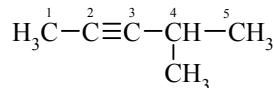
– ізомерія положення потрійного зв'язку:



гексин-1



гексин-2

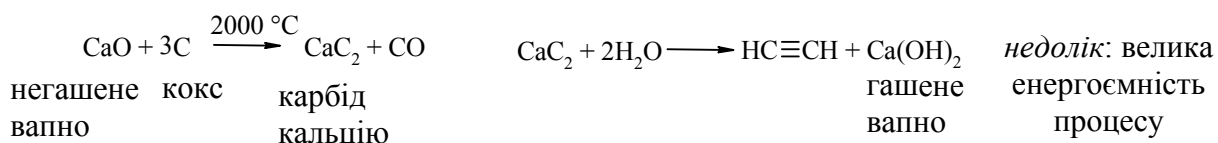


4-метилпентин-2

2.4.2 Методи добування алкінів

Промислові методи добування ацетилену

Карбідний метод (Ф. Велер, 1862 р.):

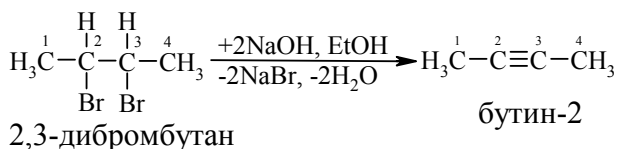


Високотемпературний термічний або електротермічний крекінг метану та нафтових фракцій:

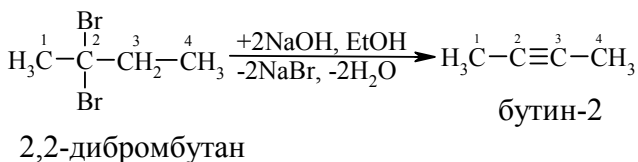


Лабораторні методи добування

Дегідрогалогенування віцинальних та гемінальних дигалогенопохідних вуглеводнів:



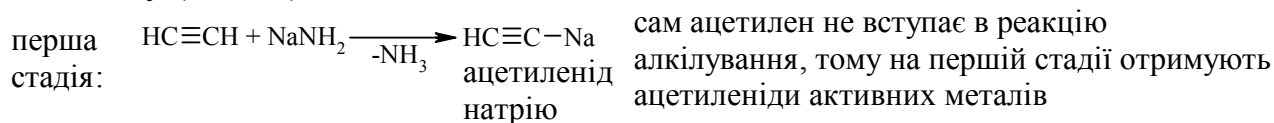
віцинальні дигалогенопохідні:
атоми галогену знаходяться біля сусідніх атомів Карбону

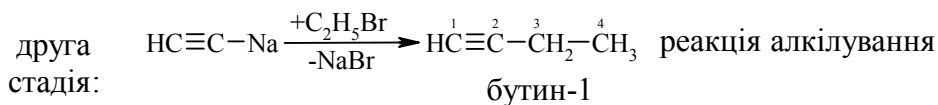


гемінальні дигалогенопохідні:
атоми галогену знаходяться біля одного атома Карбону

Відщеплення галогеноводнів (HBr) відбувається за правилом Зайцева.

Алкілуванням (alkylation) ацетиленідів металів отримують похідні ацетилену (алкіни):





Фізичні властивості алкінів

У гомологічному ряду алкінів перші три представники $\text{C}_2 - \text{C}_4$ – гази, $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$ – рідини, а від C_{16} – тверді речовини. Температури плавлення та кипіння в ряду алкінів підпорядковані таким же закономірностям, що і у ряду алканів та алкенів, табл. 2.10. Аліфатичні супряжені полієни (алкадієни, алкатриєни) розкладаються з вибухом. Ацетилен при підвищеному тиску – вибухонебезпечний, тому його зберігають у балонах із кізельгуром у ацетоні при тиску 14,0 атм.

2.4.3 Будова алкінів

В алкінах атоми Карбону біля потрійного зв'язку знаходяться у третьому валентному стані (*sp*-гібридизація). Орбітальна модель молекули ацетилену наведена на рис. 2.10.

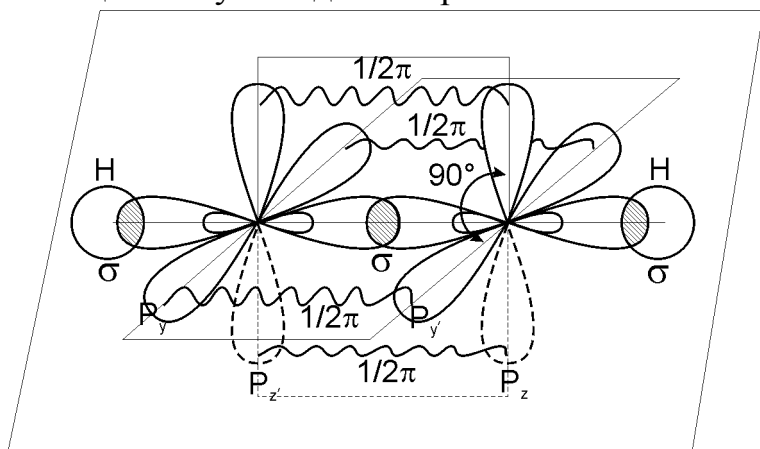
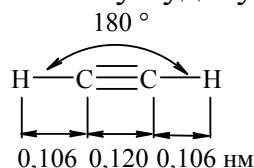


Рисунок – 2.10 Орбітальна будова молекули ацетилену (утворення σ - та двох π - зв'язків)

σ -зв'язок утворюється в алкінах при перекриванні *s*-орбіталей атома Гідрогену і гібридизованих *sp*-орбіталей атома Карбону або при осьовому перекриванні *sp*-орбіталей між собою; два π -зв'язки – при бічному перекриванні негібридизованих $p_y - p_{y'}$ та $p_z - p_{z'}$ орбіталей сусідніх атомів Карбону.

При цьому валентний кут між негібридизованими p_y та p_z орбіталями складає 90° , а сама молекула має лінійну будову:



Порівняльна характеристика хімічних C–C зв'язків в алканах, алкенах і алкінах наведена в табл. 2.11.

Розрахована енергія π -зв'язку в алкінах складає:

$$E_\pi = \frac{E_{\sigma+2\pi} - E_\sigma}{2} = \frac{822 - 336}{2} = 243 \text{ кДж/моль},$$

що на $(271 - 243) = 28$ кДж/моль менше, ніж у алкенах.

Таблиця 2.11 – Характеристики хімічних зв'язків в молекулах вуглеводнів

Зв'язок	Довжина, l , нм	Енергія, E , кДж/моль	Полярність, μ , D*	Поляризованість, R_D , см ³
C–C	0,154	336	0,0	1,296
C=C	0,134	607	0,0	4,170
C≡C	0,120	822	0,0	5,870

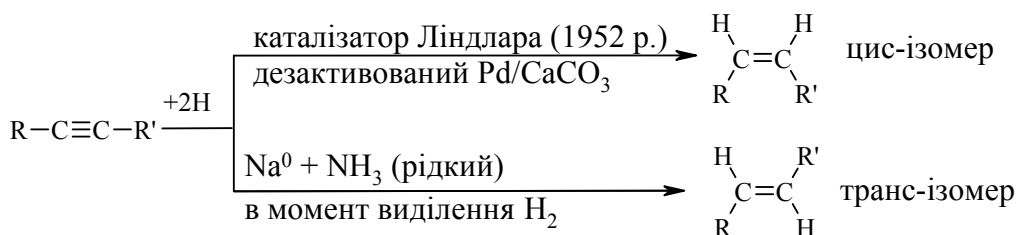
Примітка. * Значення для симетричних молекул.

Наведені в табл. 2.11 дані, які характеризують C–C-зв'язок насичених та ненасичених вуглеводнів, показують, що із збільшенням кратності зв'язку його довжина закономірно зменшується, а енергія зв'язку зростає. При цьому різке збільшення поляризованості зв'язку та зменшення енергії π -зв'язку від 271 кДж/моль у алкенах до 243 кДж/моль у алкінах вказує на суттєве збільшення реакційної здатності цих сполук. Це дає змогу зробити відносно алкінів такі висновки:

- реакційним центром в алкінах виступає потрійний зв'язок, який має два легкодоступних з просторової точки зору π -зв'язки;
- для алкінів, як і для алкенів, характерні реакції електрофільного приєднання (A_E);
- із збільшенням електронегативності sp -гібридизованого атома Карбону алкінів у порівнянні із sp^2 -гібридизованим атомом Карбону у алкенах, для алканів стають можливими реакції нуклеофільного приєднання (A_N);
- збільшення електронегативності атома Карбону C_{sp} та зменшення довжини зв'язку $-C\equiv C-$ (0,120 нм) приводить до появи слабкого кислотного характеру зв'язку $C_{sp}^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ в алкінах та до можливості реакцій заміщення атома Гідрогену при C_{sp} -гібридизованому атомі Карбону на активні атоми металів (Li, Rb, Na, Cu, Ag).

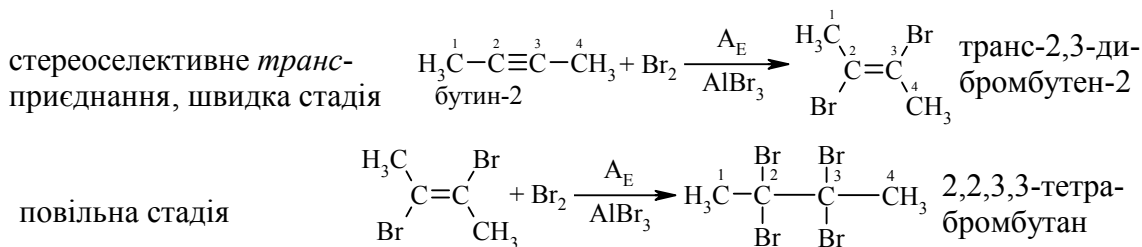
2.4.4 Хімічні властивості алкінів

Реакція гідрування (приєднання водню) проходить стереоселективно у присутності каталізаторів з утворенням продуктів *цис*- та *транс*-приєднання:



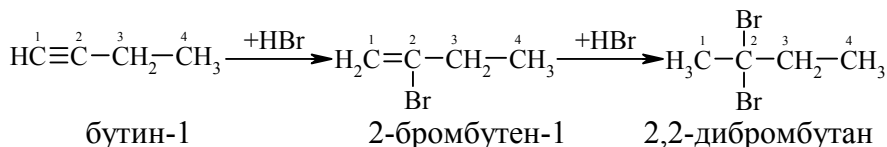
Реакції електрофільного приєднання (A_E)

Реакції галогенування (приєднання Cl_2 , Br_2) проходять ступінчасто із різною швидкістю, що дозволяє розділити продукти реакції:



В інших умовах ($\text{Br}_2, h\nu$) реакція може протікати за радикальним механізмом – A_R .

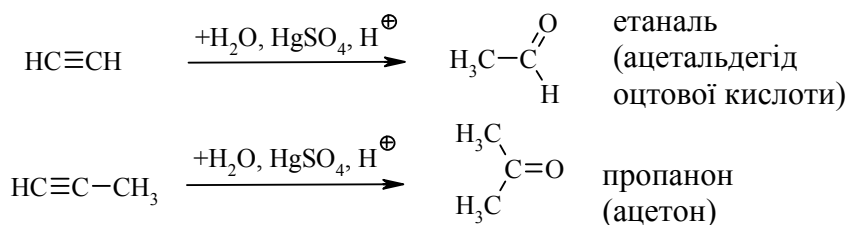
Реакція гідрогалогенування (приєднання $\text{H}-\text{Hal}$) проходить повільніше, ніж у ряду алкенів, з дотриманням правила Марковникова:



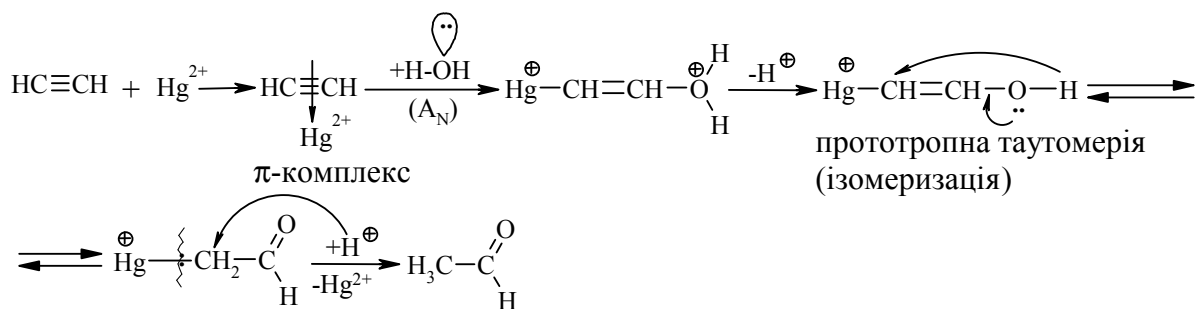
Механізм A_E в ряду алкінів принципово не відрізняється від розглянутого раніше механізму A_E в ряду алкенів: π -комплекс \rightarrow онієвий йон \rightarrow кабротатіон \rightarrow продукт приєднання.

Реакції нуклеофільного приєднання (A_N)

Реакція гідратації (приєднання води; Кучеров, 1881 р.) проходить дуже легко у присутності каталітичних кількостей HgSO_4 в розчині сульфатної кислоти. Із ацетилену утворюється оцтовий альдегід, а із його похідних – відповідні кетони:



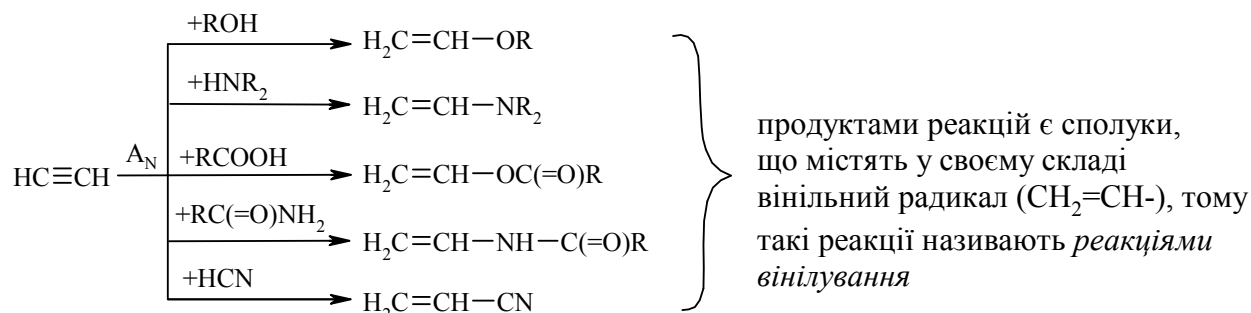
Механізм реакції:



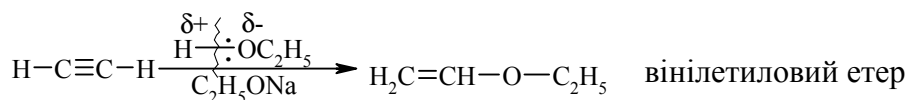
Прототропну таутомерію – переміщення протона з утворенням більш стабільних сполук, пояснює **правило Ельтекова (1877 р.): ненасичені спирти, що мають безпосередньо при подвійному зв'язку гідроксильну**

групу, нестійкі і підлягають подальшій ізомеризації – первинні ненасичені спирти до альдегідів, а вторинні – до кетонів.

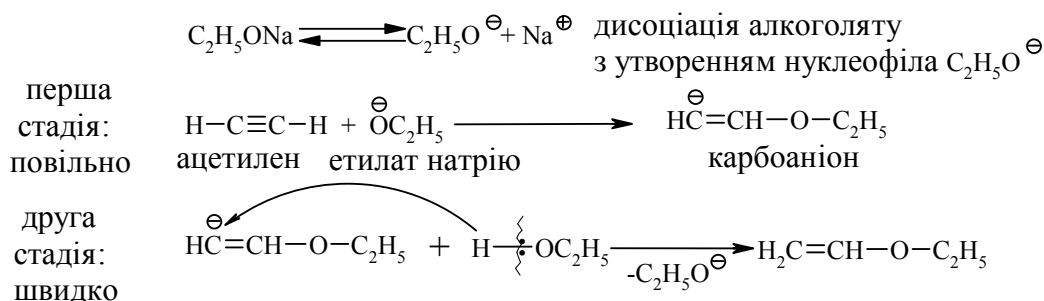
Інші реакції нуклеофільного приєднання (A_N) відбуваються за загальною схемою:



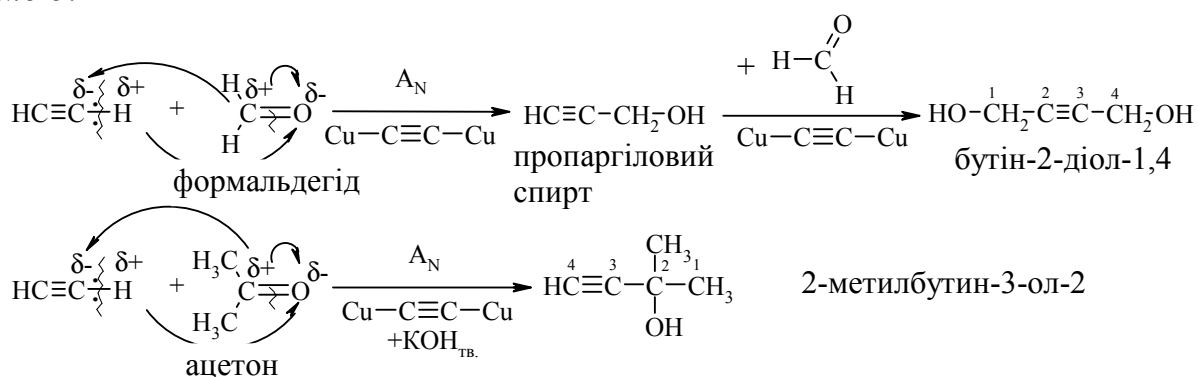
Приєднання спиртів проходить за схемою:



Механізм реакції:

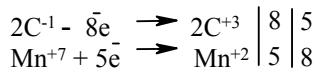
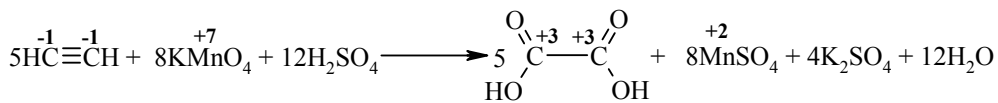


Приєднання альдегідів та кетонів до ацетилену проходить за схемою:

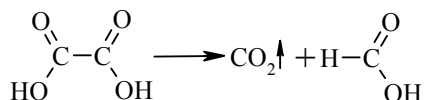


Наведені каталізатори сприяють утворенню карбоаніона $HC\equiv C^-$, який атакує електрофільний центр альдегіду або кетону. Реакції мають промислове впровадження та використовуються для синтезу важливих мономерів реакції полімеризації: бутадієну-1,3 та ізопрену.

Утворення ацетиленідів (кислотні властивості ацетилену)



Щавлева кислота в наведених умовах декарбоксилюється з утворенням мурашиної кислоти:

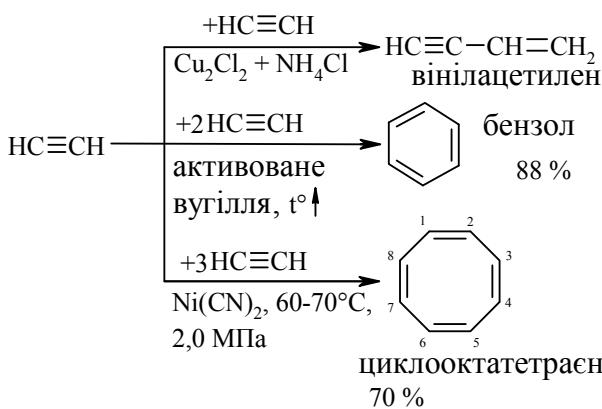


Дизаміщені похідні алкінів теж окиснюються в жорстких умовах з розривом потрійного зв'язку:



Цю реакцію можна використовувати для визначення будови алкінів, якщо аналізувати склад карбонових кислот, які при цьому утворились.

Реакції олігомеризації (ди-, три- та тетрамеризація) ацетилену:

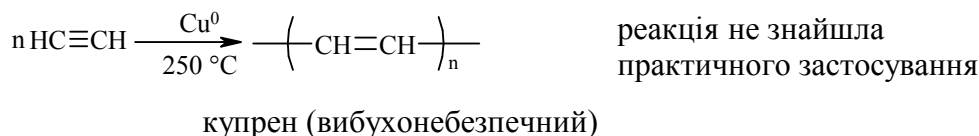


(Ньюленд, 1925 р.), реакція має промислове значення: добування хлоропрену

(Зелінський, Казанський, 1927 р.);

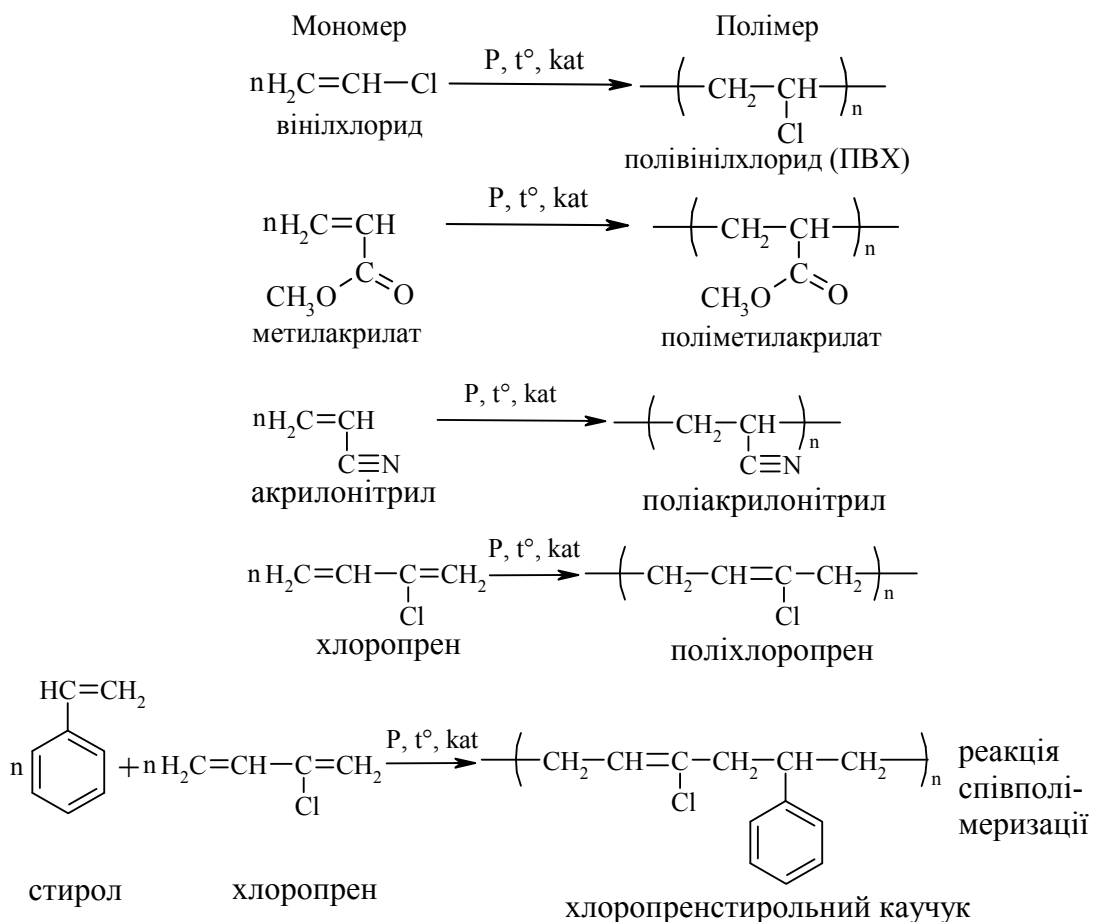
при використанні каталізаторів Реппе $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ реакцію проводять при $60 - 70^\circ\text{C}$ (Реппе, 1945 р.)

Крім реакцій олігомеризації, відома реакція каталітичної полімеризації ацетилену:



2.4.5 Екологічні питання

Екологічні питання алкінів пов'язані із використанням, в першу чергу, ацетилену для зварювання та різки металів (до 3000°C), а також як органічної сировини для синтезу найважливіших мономерів в реакціях полімеризації та співполімеризації:



Інші екологічні проблеми, що пов'язані з утилізацією полімерних матеріалів, синтетичних каучуків та волокон, як відпрацьованих промислових виробів, які забруднюють навколишнє середовище, такі:

- соціальна проблема стосується збору, транспортування та зберігання полімерних відходів;
- технологічна проблема полягає в пошуку економічно привабливої схеми сортування, очищення та переробки вторинної полімерної сировини у технічні конкурентноспроможні вироби (полімерні труби, покрівельні матеріали, інші будівельні матеріали).

Запитання для самоконтролю

1. З карбїду кальцію отримати 1-бутин, з якого добути такі алкіни:

- а) 6,6-диметил-3-гептин;
- б) 2-метил-3-гексин;
- в) 5,6-диметил-3-гептин.

Навести реакції синтезованих алкінів з водою, бромоводнем і бромом. Назвати продукти, пояснити механізм гідратації алкінів.

2. Добути із ацетилену:

- | | |
|----------------------|---------------------|
| а) метилацетилен; | в) діетил-ацетилен; |
| б) 4-метил-пентин-1; | г) 5-метилгексин-1. |

Для сполук (**а** – **г**) записати реакцію гідратації, пояснити, які з цих сполук реагують з амідом натрію.

3. Здійснити перетворення в кілька стадій:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------------|
| а) бутан → 2-бутин; | г) ацетилен → полівінілацетат; |
| б) 1-бутен → 2-бутин; | д) ацетилен → 1,4-бутандіол. |
| в) пропен → пропін; | |

4. Здійснити перетворення в кілька стадій:

- | | |
|--|-------------------------------------|
| а) ацетилен → оцтова кислота; | г) метан → пропін; |
| б) ацетилен → бутан; | д) метан → поліакрилонітрил. |
| в) 1,2-диброметан → 1,1-диброметан; | |

Навести схеми відповідних реакцій, вказати умови їх перебігу.

5. Добути метилацетилен із пропілену. Навести схеми реакції метилацетилену з:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| а) етиловим спиртом; | в) оцтовим альдегідом; |
| б) оцтовою кислотою; | г) водою. |

Навести механізм реакцій **а)** та **г)**.

6. Навести схеми добування пропілацетилену та диметилетилацетилену з ацетилену. За допомогою яких реакцій можна розрізнити ці ізомери? Як хімічним шляхом розділити ці сполуки? Навести схеми відповідних реакцій.

7. Зобразити структурну формулу вуглеводню C_5H_8 , якщо відомо, що він реагує з бромом, амоніачним розчином аргентум оксиду; а при гідратації утворює метилізопропілкетон. Навести схеми вказаних реакцій, назвати встановлений C_5H_8 за раціональною та систематичною номенклатурами.

8. Запропонувати схему добування втор-бутилацетилену з метану. Назвати його за систематичною номенклатурою. Навести для нього схеми реакцій:

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------|
| а) із синильною кислотою; | в) з ацетоном; |
| б) із формальдегідом; | г) з оцтовою кислотою. |

Вказати умови перебігу реакцій, для реакції **а)**, навести механізм.

9. Визначити будову двох ізомерних вуглеводнів загальної формули C_5H_8 , якщо відомо, що вони приєднують по дві молекули бромоводню; при окисненні хромовою сумішшю один утворює карбонатну та масляну кислоти, а інший – карбонатну та малонову ($HOOC-CH_2-COOH$) кислоти. Назвати вуглеводні за систематичною номенклатурою. Навести для обох вуглеводнів схеми відповідних реакцій.

10. Розрізнити за допомогою хімічних реакцій такі пари сполук:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| а) 1-бутин і 2-бутин; | в) 1-бутін і 1-бутен. |
|------------------------------|------------------------------|

б) 2-пентин і 1,3-пентадієн;

Навести схеми відповідних реакцій та пояснити різницю у хімічних властивостях цих сполук. Добути 2-пентин трьома способами.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **55-59**.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **50-81**.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **208-280**.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **100-107**.
4. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **147-154**.

Додаткова література

1. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Шабаров Ю. С. – М. : Химия, 1996. – Ч. 1. – С. **101-115**.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **228-240**.

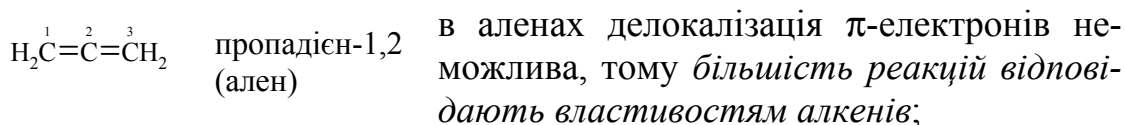
2.5 Алкадієни

Алкадієни – це вуглеводні з відкритим ланцюгом, які містять два подвійних $-C=C-$ ($\sigma + \pi$) зв'язки.

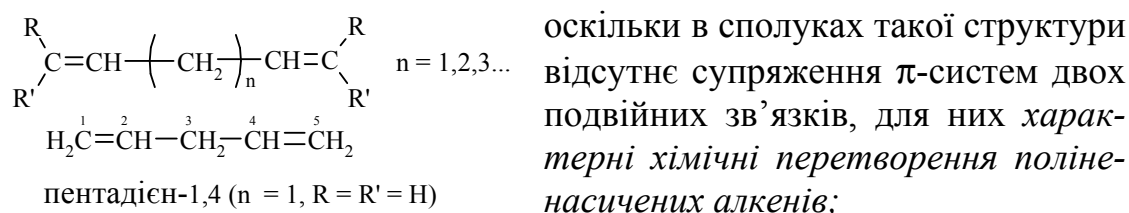
2.5.1 Класифікація. Номенклатура

Алкадієни мають загальну формулу C_nH_{2n-2} (молекулярні ізомери алкінів) та утворюють гомологічний ряд. В залежності від положення двох подвійних зв'язків в молекулі алкадієни поділяються на три групи:

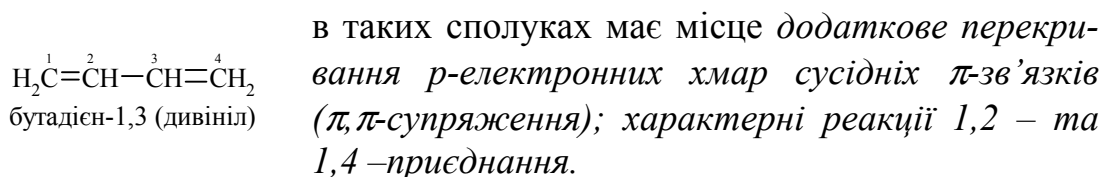
– з кумльованими подвійними зв'язками (аленові вуглеводні):



– з ізольованими подвійними зв'язками загальної формули:

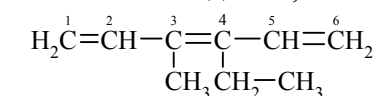
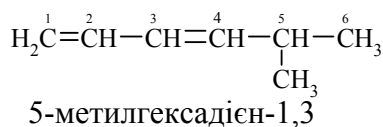


– з супряженими подвійними зв'язками (подвійні зв'язки ($\sigma + \pi$) розділяє лише один σ -зв'язок):



Сполуки цієї групи дієнових вуглеводнів мають велике значення (перш за все, синтез та промислове використання бутадієну-1,3), тому далі будуть розглянуті лише алкадієни із супряженими подвійними зв'язками.

Назва за номенклатурою IUPAC: вуглеводень + суфікс -дієн + цифри, які вказують положення подвійних зв'язків у головному вуглецевому ланцюзі.



3-метил-4-етилгексатрієн-1,3,5

Вибраний головний ланцюг нумерують так, щоб положення подвійних зв'язків позначались найменшими номерами.

Вуглеводні з двома, трьома і більшою кількістю подвійних зв'язків називають алкадієн, алкатриєн, алкатетраєн, вказуючи положення подвійних зв'язків.

Назва за раціональною номенклатурою: вуглеводневий радикал + ален.

Фізичні властивості та назви деяких алкадієнів наведено у табл. 2.12.

Таблиця 2.12 – Назви та фізичні константи деяких алкадієнів

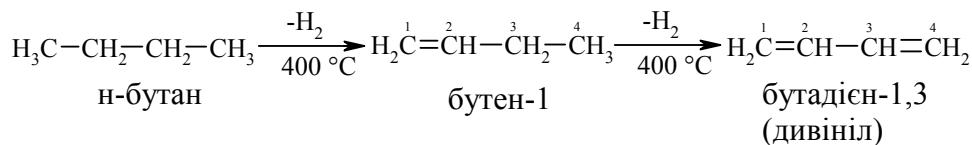
Формула	Номенклатура		T _{кип.} , °C	d ₄ ²⁰ , г/мл
	Раціональна або тривіальна	IUPAC		
H ₂ C=C=CH ₂	ален	пропадієн-1,2	-34,5	0,622
H ₂ C ¹ =C ² =CH ³ -CH ₃ ⁴	метилален	бутадієн-1,2	10,8	0,676
H ₂ C ¹ =CH ² -CH ³ =CH ₂ ⁴	дивініл	бутадієн-1,3	-4,4	0,650
H ₂ C ¹ =C ² (CH ₃) ³ -CH ⁴ =CH ₂	ізопрен	2-метилбутадієн-1,3	34,0	0,681
H ₂ C ¹ =C ² (Cl)-CH ³ =CH ₂ ⁴	хлоропрен	2-хлорбутадієн-1,3	59,4	0,953
H ₂ C ¹ =CH ² -CH ₂ ³ -CH ₂ ⁴ -CH ⁵ =CH ₂ ⁶	діаліл	гексадієн-1,5	59,6	0,688

2.5.2 Методи добування алкадієнів

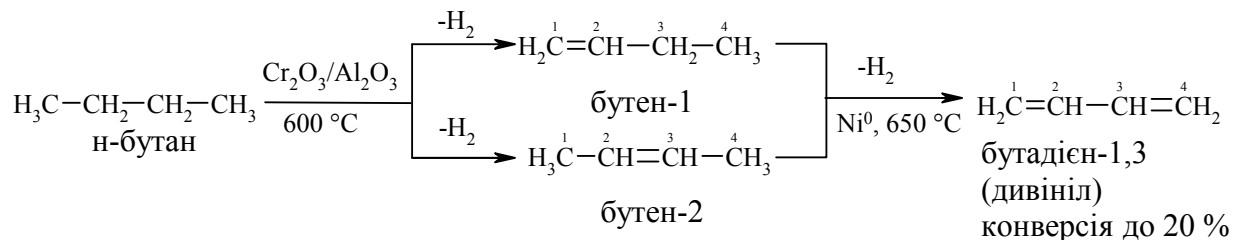
Методи добування алкадієнів принципово не відрізняються від методів добування алкенів. Тому розглянемо лише промислові методи добування найважливіших алкадієнів.

Каталітичне дегідрування алканів та алкенів

Дегідруванням бутану на мідно-хромовому каталізаторі із супутніх газів нафтодобування отримують дивініл:

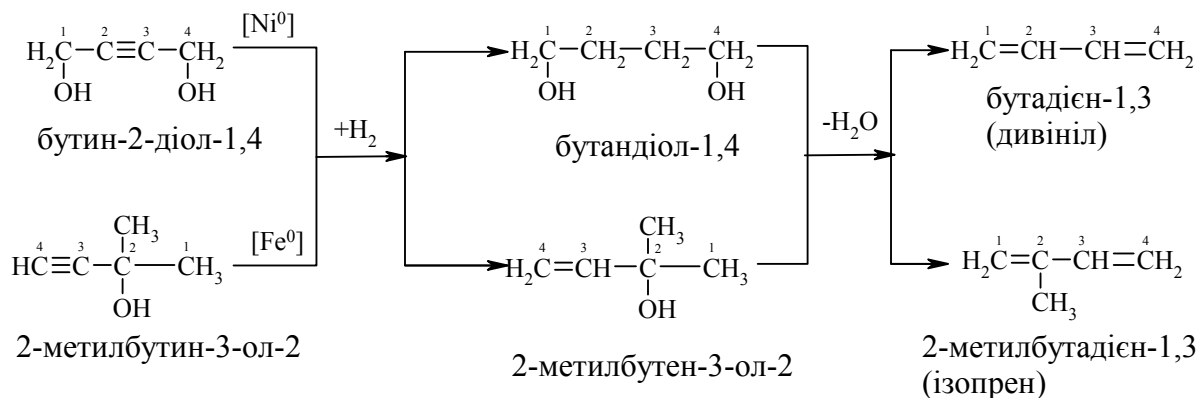


Дегідруванням бутан-бутенової фракції піролізу або каталітичного крекінгу алканів при переробці сирій нафти отримують дивініл:



Дегідруванням ізопентан-ізоаміленової фракції піролізу при нафтопереробці отримують ізопрен:

Одночасне гідрування та дегідратація похідних алкінів:



Фізичні властивості алкадієнів

У гомологічному ряду алкадієнів перші представники $\text{C}_3 - \text{C}_4$ – гази; $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$ – рідини, а від C_{16} – тверді речовини. Із збільшенням молекулярної маси зростають температури плавлення та кипіння, які підпорядковані таким же закономірностям, що і в рядах алканів та алкенів (табл. 2.12).

2.5.3 Будова алкадієнів

В алкадієнах атоми Карбону подвійного зв'язку знаходяться у sp^2 -гібридному стані. Орбітальна модель молекули бутадієну-1,3 наведена на рис. 2.11.

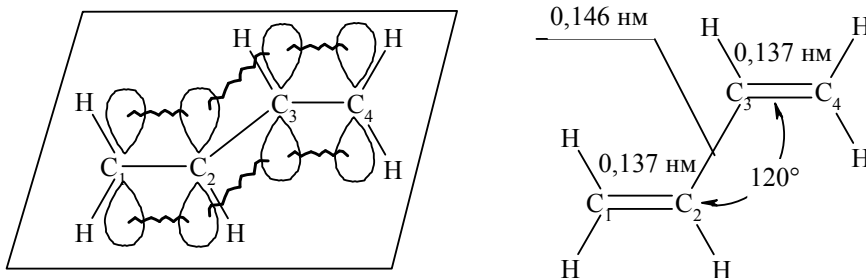
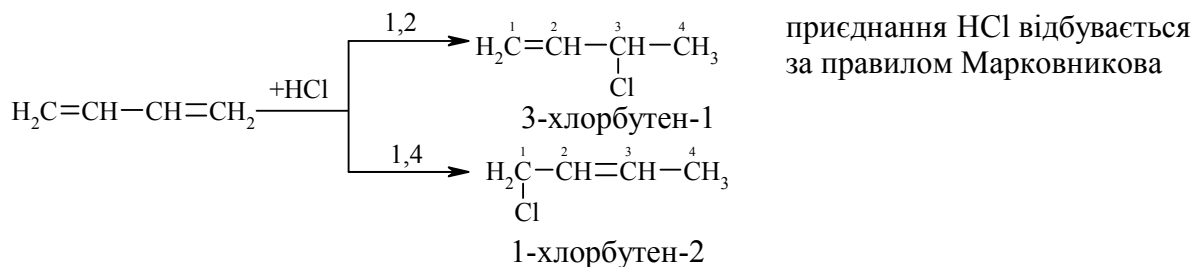


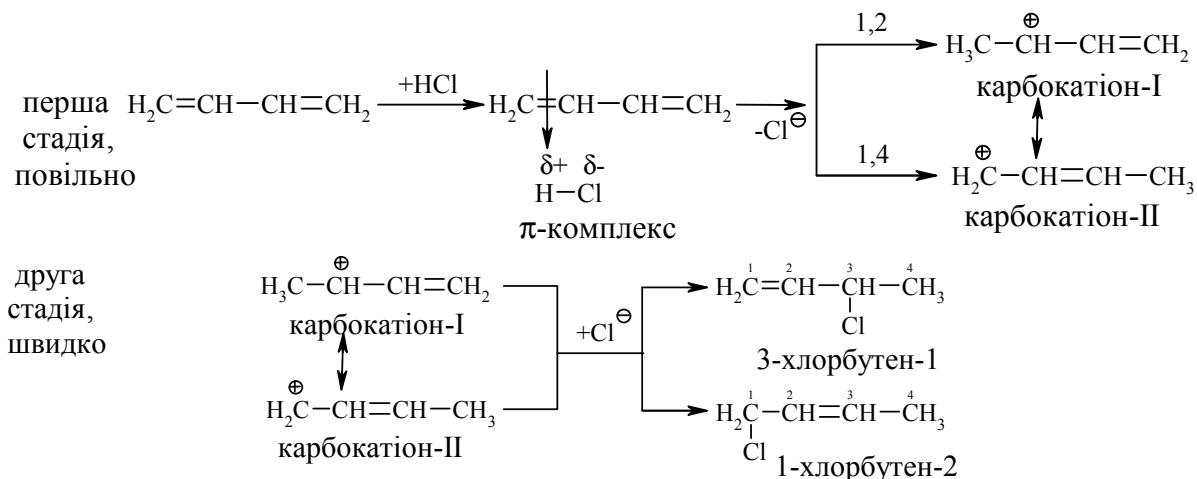
Рисунок – 2.11 Орбітальна модель π, π -супряження в молекулі бутадієну-1,3.

Молекула дивінілу копланарна, тобто всі гібридизовані sp^2 -атомні орбіталі знаходяться у одній площині, а негібридизовані p_z -орбіталі атомів Карбону розташовуються у перпендикулярній до неї площині. σ -зв'язок в бутадієні-1,3 утворюється при перекриванні s -атомних орбіталей Гідрогену і гібридизованих sp^2 -орбіталей атома Карбону або при перекриванні орбіталей атомів Карбону між собою; природа утворення π -зв'язку дещо інша, ніж у алкенах. У цьому випадку маємо π, π -супряження, при якому при перекриванні p_z -орбіталей атомів Карбону C_1-C_2 та C_3-C_4 , має місце часткове додаткове перекривання p_z -орбіталей атомів Карбону C_2-C_3 . При цьому відбувається перерозподіл (делокалізація) π -електронної густини з утворенням єдиної π -електронної супряженої системи.



Співвідношення продуктів реакції залежить від умов її перебігу (температури і часу), а сама реакція відбувається за механізмами A_E або A_R .

Механізм реакції A_E :



На першій стадії йде утворення карбокатионів I та II, за рахунок π, p -супряження. Подальше утворення та співвідношення продуктів 1,2- та 1,4-приєднання (друга стадія) підлягає *кінетичному та термодинамічному контролю*.

Як правило, вихід продуктів 1,4-приєднання з підвищенням температури зростає:

Температура, °C	Продукти, %	
	1,2-приєднання	1,4-приєднання
-80	80	20
+20	34	66
+40	20	80

Цей факт можна пояснити за допомогою енергетичної діаграми гідрохлорування бутадієну-1,3, рис. 2.12.

При низьких температурах швидкість реакції визначається енергією активації $\Delta E_{\text{акт.}}^1$, яка значно менша, ніж $\Delta E_{\text{акт.}}^2$, тобто реакція 1,2-приєднання контролюється кінетичним фактором.

Із збільшенням температури реакція 1,2-приєднання конкурує із реакцією 1,4-приєднання.

У цьому випадку продукти реакції 1,4-приєднання значно стабільніші (на різницю ΔE між продуктами 1,2- та 1,4-приєднання), тому реакція буде контролюватися термодинамічним фактором.

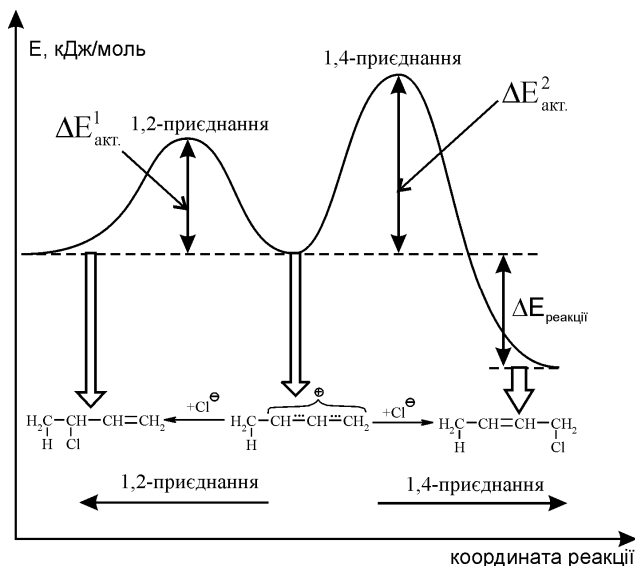
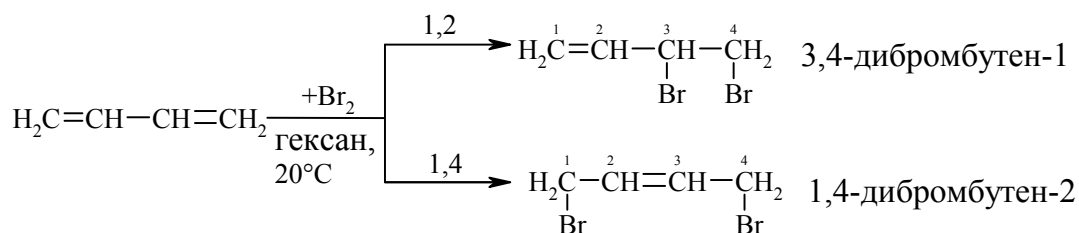
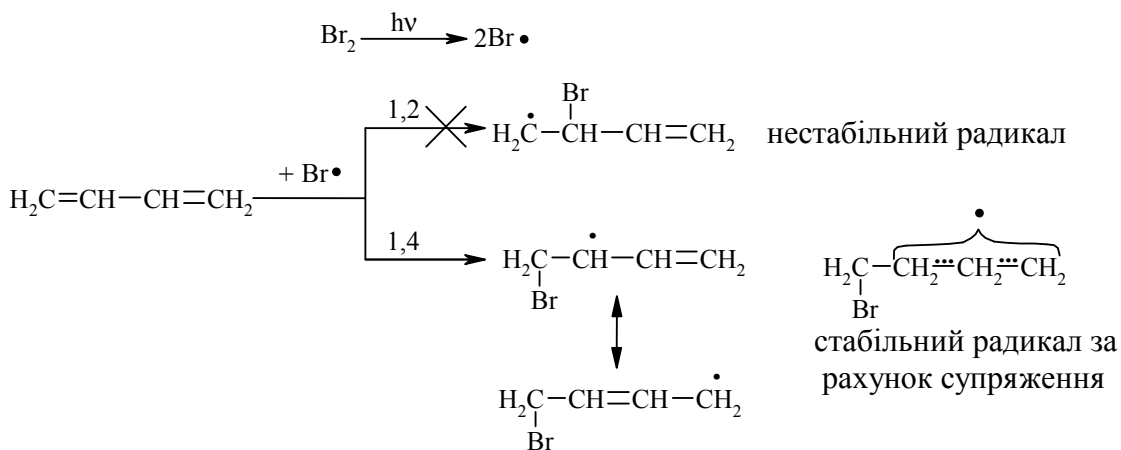


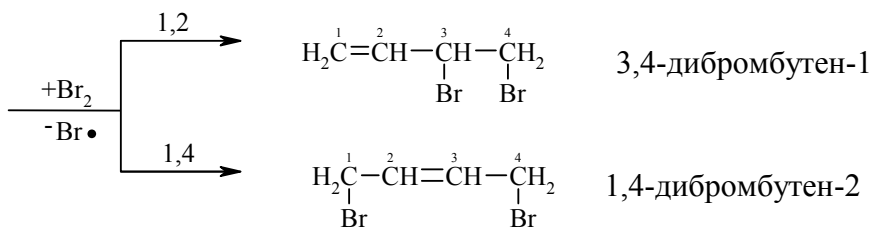
Рисунок 2.12 – Енергетична діаграма гідрохлорування бутадієну-1,3

Приєднання галогенів (Cl_2 , Br_2) відбувається, як і у випадку з галогеноводнями, з утворенням продуктів 1,2- та 1,4-приєднання за A_E та A_R -механізмами:

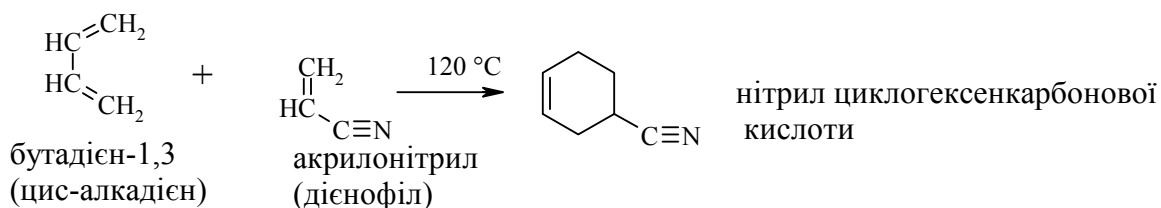


У випадку ініціювання молекулярного броду ($h\nu$) реакція відбувається за A_R -механізмом:



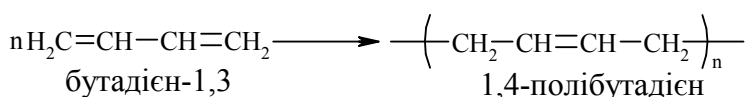


Реакція дієнового синтезу (реакція 1,4-приєднання Дільса-Альдера, 1923 р.; Нобелівська премія 1950 р.). Взаємодіють супряжені *цис*-алкадієни та дієнофіли (алкени або алкіни із електроноакцепторними групами: $-NO_2$, $-CN$, $-COOH$):

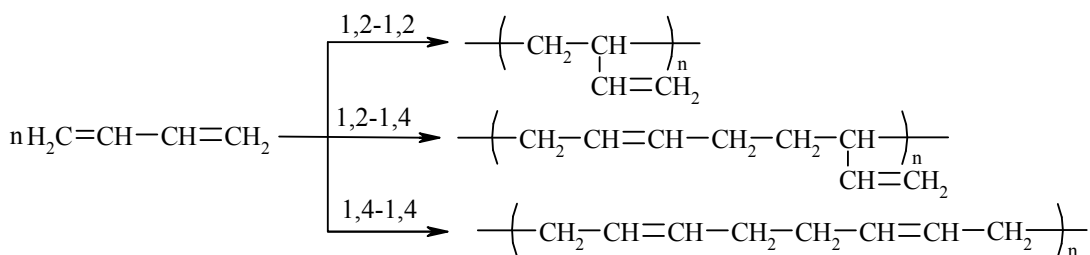


Реакція полімеризації

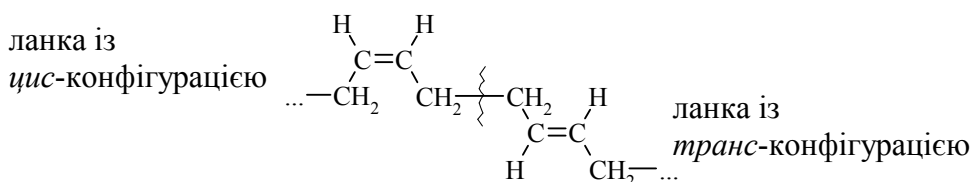
Здатність вступати в реакцію полімеризації є важливою властивістю дієнових вуглеводнів. Полімеризація 1,3-дієнів відбувається за рахунок розкриття подвійних зв'язків переважно в положеннях 1,4 як за радикальним, так і за йонним механізмами:



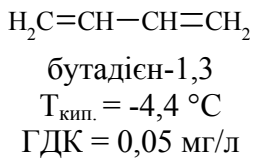
Необхідно відзначити, що в залежності від типу реакції полімеризації та умов її перебігу дієни реагують в 1,2- та 1,4-положення:



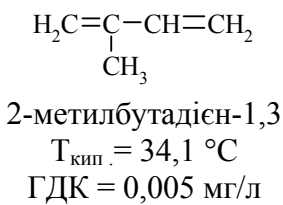
При цьому ланки головного ланцюга полібутадієну можуть мати *цис*- або *транс*-конфігурацію:



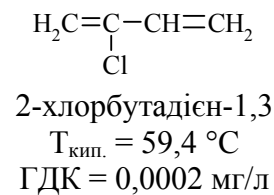
В табл. 2.13 наведені найважливіші синтетичні каучуки (СК) полімеризації супряжених дієнових вуглеводнів та їх функціональних похідних.



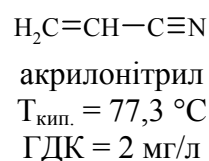
Газ із запахом часнику і хрону. Розчинний у спирті, мало розчинний у воді (0,13 г/100 мл). Використовується як мономер у виробництві синтетичних каучуків. Для пацюків $\text{LD}_{50} = 5500$ мг/кг. Бутадієн-1,3 впливає на діяльність центральної нервової системи (ЦНС), а також на репродуктивну функцію у пацюків. Виявлена пряма мутагенна активність в тест-системі Еймса. Бутадієн-1,3 збільшує мутагенність акрилонітрилу у тварин. *Хемобіокінетика*: в мікосомах печінки бутадієн-1,3 метаболує до бутадієноксиду, який потім епоксигідролазами мікосом трансформується в 3-бутен-1,2-діол.



Безбарвна рідина із різким запахом. Розчинна у воді (1,2 г/л). Введення 4,5 г/кг викликає смерть у пацюків. Для пацюків $\text{LD}_{50} = 1400$ мг/кг. Має мутагенну дію. *Хемобіокінетика*: при інкубації ізопрену в присутності мікосом печінки мишей, основні продукти біотрансформації – 3,4-епокси-3-метилбутен-1 та 3,4-епокси-2-метилбутен-1. Останній підлягає в присутності мікосом подальшій епоксидзації з утворенням мутагенного ізопреноксиду.

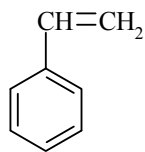


Безбарвна із сильним запахом рідина. Добре розчинна у спирті, гірше – у воді (0,5 мг/л). Мономер у виробництві хлоропренового СК, а також співполімер з акрилонітрилом та метакрилонітрилом. Доза в 0,4 г/кг викликає смерть всіх мишей та пацюків. Для пацюків $\text{LD}_{50} = 250$ мг/кг. Впливає на діяльність ЦНС. Патоморфологічні зміни зводились до крововиливів і дистрофічних змін у ЦНС, а також у внутрішніх органах. Хлоропрен виявляє мутагенну дію та впливає на генеративну функцію при інгаляційному впливі на рівні ГДК. Концентрація в 1,5 мг/м³ викликає підвищення кількості мікроядер в кістковому мозку мишей.



Безбарвна рідина із різким запахом. Добре розчинна у воді та спирті. Для пацюків $\text{LD}_{50} = 46$ мг/кг. Введення пацюкам дози 0,05 мг/кг викликало порушення функціонування нирок. При патоморфологічних дослідженнях – загальні зміни в легенях, зменшення відносної маси печінки.

Акрилонітрил має мутагенну дію в тесті Еймса, при дозі 1,2 мг/кг проявляє мутагенну активність в дослідах на ссавцях. Впливає на репродуктивну функцію: введення 65 мг/кг під час вагітності виявляє ембріотоксичну та тератогенну дію. *Хемобіокінетика*: органічні ціаніди перетворюються у організмі в тиоціананти, вміст яких у сечі тварин після отруєння зростає. Встановлено, що основним метаболітом акрилонітрилу є S-(2-ціаноетил) меркаптурова кислота і що акрилонітрил зв'язується з еритроцитами у вигляді цілої молекули.



стирол
 $T_{\text{кип.}} = 145,2 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\text{ГДК} = 0,1 \text{ мг/л}$

Безбарвна в'язка рідина із характерним неприємним запахом. Для пацюків $\text{ЛД}_{50} = 5000 \text{ мг/кг}$. Переважно діє на нервову систему, при отруєнні – судоми, втрата рефлексів, циноз, зниження температури тіла. Вражає вищі відділи ЦНС, викликає дистрофічні зміни в печінці та нирках. *Хемобіокінетика*: під дією монооксидаз печінки за участю цитохрома Р-450 перетворюється у стиролоксид, який може ковалентно зв'язуватись з макромолекулами цетатоцитів. Стиролоксид швидко гідролізується та перетворюється на мигдальну кислоту і далі у фенілгліоксилову.

Екологічні питання промислового виробництва і використання шин та гумотехнічних виробів можна розділити на дві частини: *виробництво і переробка та використання відходів* шинної промисловості.

Виробництво шин і гумотехнічних виробів, підвищення їх якості, освоєння нових виробів, як правило, супроводжується збільшенням викидів, що забруднюють атмосферу різними токсичними речовинами. У гумотехнічному виробництві використовується близько 30 видів синтетичних каучуків (СК) та більше 100 різних інгредієнтів, розчинників, органічних домішок. Тому викиди в атмосферу таких виробництв є найбільш значими як з якісного, так і з агрегатного складу: пари, аерозолі, тверді речовини, табл. 2.14 [5].

Таблиця 2.14 – Характеристика токсичності інгредієнтів гумотехнічних виробів, газів і аерозолів, що виділяються при їх виробництві [5]

Хімічна назва	ГДК робочої зони, мг/м ³	ГДК житлової зони, (ОБУВ) мг/м ³	Клас небезпеки	Характер токсичної дії
1	2	3	4	5
Технічний вуглець (сажа)	4,0	0,15	3	Викликає захворювання дихальних шляхів
Фенілнафтиламін (неозон Д)	–	0,50	4	При тривалій роботі викликає зміни в печінці та нирках
Сірка	10,0	0,50	4	Викликає запалення слизових оболонок очей і верхніх дихальних шляхів
Оксид цинку	3,0	0,05 (середньодобова)	3	Викликає захворювання верхніх дихальних шляхів, нирок, шлункового тракту
ТМТД (тіурам)	0,5	0,01	2	Викликає захворювання верхніх дихальних шляхів, нирок, шлункового тракту
α -Меркаптобензотіазол (каптакс)	2,0	0,50	3	Викликає хронічне захворювання верхніх дихальних шляхів, дерматити

Продовження табл. 2.14

1	2	3	4	5
Бісдисульфід (аль-такс)	2,0	0,50	4	Викликає подразнення верхніх дихальних шляхів, бронхів, запалення легенів
Бензин нафтовий	100,0	5,00	4	Викликає розладнання нервової системи
Аліфатичні насичені вуглеводні	300,0	5,00	4	Викликають розладнання нервової системи
Ацетон	200,0	0,35	4	Послідовно вражає всі органи ЦНС
Ацетофенон	5,0	0,003	3	Викликає подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів
Акролеїн	0,2	0,03	2	Подразнює слизові оболонки, токсикант загальної дії
Акрилонітрил*	0,5	0,03 (середньодобова)	2	Уражає ЦНС, добре всмоктується шкірою
Бутадієн-1,3 (дивініл)	100,0	3,00	4	Подразнює слизові оболонки, сильноотруйна речовина
Диметиламін	1,0	0,005	2	Уражає ЦНС, подразнює шкіру
Дихлоретан*	10,0	3,00	2	Викликає дистрофічні зміни в нирках та печінці
Капролактам	10,0	0,06	3	Порушує функції шлунка, печінки, викликає дерматити
Ксилол	50,0	0,20	3	Подразнює слизові оболонки очей, носа, горла
Оксид пропілену	1,0	0,08	1	Викликає гемодинамічні розладнання
Скипидар	300,0	2,00	4	Збуджує та паралізує ЦНС
Метиловий спирт*	5,0	1,00	3	Нервова та судинна отрута
Стирол	5,0	0,04	3	Подразнює слизові оболонки, вражає печінку
Толуол	50,0	0,60	3	Діє на ЦНС
Бензен*	5,0	1,50	2	Діє на ЦНС
Фенол*	0,3	0,01	2	Гострі отруєння
Формальдегід	0,5	0,035	2	Викликає сильну дію на ЦНС
Фурфурол	10,0	0,05	3	Нервова отрута, викликає судому та параліч
Хлоропрен	0,05	0,02	2	Викликає загальнотоксичну дію
Оксид етилену	1,0	0,30	3	Дуже сильно отруйна речовина
Уайт-спірит	300,0	1,00	–	Отруюча дія

Продовження табл. 2.14

1	2	3	4	5
Дибутілфталат	0,5	0,10	–	Функціональні зміни у ЦНС
Оксиди нітрогену	2,0	0,60	3	Подразнення та набряк легенів
Оксид сульфур(IV)	10,0	0,50	3	Подразнення верхніх дихальних шляхів, спазми бронхів
Хлороводень	5,0	0,20	2	Подразнює слизові оболонки і катар верхніх дихальних шляхів, викликає запалення шкіри
Свинець і його сполуки	0,01	0,003	1	Викликає зміни у ЦНС, крові та судинах, дуже токсичний
Сірководень*	10,0	0,008	2	Сильна нервова отрута, подразнює верхні дихальні шляхи
Оксид карбону (II)	20,0	5,00	3	Витісняє кисень із оксигемоглобіну крові, вражає ЦНС
Фтороводень	0,05	0,02	2	Подразнення верхніх дихальних шляхів

Примітка. *Сполука небезпечна при потраплянні на шкіру.

При цьому практично всі технологічні операції виробництва гумотехнічних виробів (ГТВ) супроводжуються виділенням великої кількості токсичних речовин: пилу – в залежності від природи твердих інгредієнтів, які використовуються, та газових викидів – в залежності від виду каучука, що при цьому використовується. Викиди твердих та газоподібних речовин при основних технологічних операціях наведені в табл. 2.15.

Таблиця 2.15 – Викиди в атмосферу різних забруднювачів, що утворюються в процесі виробництва гумотехнічних виробів

Технологічна операція	Викиди в атмосферу
1	2
Виготовлення гумових сумішей у підготовчому цеху	Твердий вуглець, альтакс, каптакс, неозон Д, тіурам, сірка, оксид цинку
Нагрівання гум на основі:	
СКІ	Ізопрен, СО
СКС	Дибутілфталат, стирол, СО
СКЕП	Оксид етилену, пропілен, етилен
БК	Ізобутилен
СКФ	HF, СО, HCl
СКБФ, СКТ	Ацетофенон, HCl, СО
Наїриту	Хлоропрен, HCl, СО
Вулканізація ГТВ; t = 140-170 °С:	
гуми на основі НК, СКН, СКС, СКМС, СКІ, СКД, наїриту, БК, СКЕП	Дивініл, ізопрен, акрилонітрил, стирол, α-метил-стирол, оксид етилену, пропілен, етилен, ізобутилен, HCl, бутілфталат, SO ₂ , СО, хлоропрен, NO _x ;
гуми на основі СКФ, СКТ, СКТВ	Ацетофенон, HF, HCl, фенол, СО, фурфурол, кремнійорганічні та фосфорорганічні сполуки, метанол, формальдегід, перфторізобутилен

Наведені в табл. 2.14 – 2.15 дані свідчать про те, що при виробництві гумотехнічних виробів використовуються багато органічних та неорганічних речовин 1 – 4 класу небезпеки, а самі технологічні операції супроводжуються викидами в атмосферу великої кількості токсичних речовин. За даними розрахунків розсіювання токсичного етилацетату в атмосферу на межі 300-метрової санітарної зони його концентрація перевищує ГДК в 2 і більше разів. Це стосується і інших органічних розчинників, сірководню, викидів твердих речовин у вигляді пилу тощо. Зменшити кількість викидів у атмосферу можна лише підвищенням технологічності кожної із перерахованих стадій виробництва.

Відновлення та утилізація зношених шин, переробка та використання відходів шинної промисловості.

Відходи, що утворюються при виготовленні та експлуатації шин та гумотехнічних виробів, поділяють на дві категорії: *відходи виробництва* та *відходи споживання*. Відходи виробництва знову повертаються у виробничий цикл, а відходи споживання складають найбільш масову частину відходів у вигляді зношених автомобільних покришок. Незначну частину зношених покришок використовують у незмінному вигляді для запобігання ерозії ґрунтів, ударів суден при швартуванні, виготовлення бар'єрів на шосе та автостадах. Але основні зусилля щодо зменшення забруднення довкілля автомобільними покришками направлені на їх руйнування з метою виділення цінних компонентів. Основні методи переробки включають:

– *спалювання автомобільних покришок*. До їх складу входять $\approx 50\%$ каучука, 35% наповнювача (переважно технічний вуглець), 6% сталюого корду. За своєю теплотворною здатністю (35 кДж/кг) відпрацьовані шини мають перевагу над вугіллями, але при спалюванні значно забруднюють атмосферу повітря оксидами сульфуру та токсичними сполуками;

– *крекінг та піроліз* – найбільш поширені методи переробки не лише автомобільних шин, але й будь-якої полімерної продукції. При цьому, в залежності від умов перебігу процесу, може утворюватись суміш хімічних речовин, які використовують як хімічну сировину або як паливо;

– *регенерація автомобільних покришок методом термоокиснювальної деструкції* - автоклавний, паровий або термомеханічних процес;

– *методи переробки, що забезпечують максимальне збереження структури вихідного матеріалу*: криогенне подрібнення, подрібнення у високоеластичному стані та інше. Широке використання знайшла гумова крихта: інертний наповнювач в азбестових трубах – для збирання розливів нафти на поверхні води, для фільтрування води – у дорожньому будівництві, звукоізолюючі та вібропоглинальні матеріали, антикорозійні покриття, електроізоляційні матеріали. Найбільш перспективним є можливість використання гумової крихти в автомобільних шинах, що може значно знизити собівартість останніх.

Питання для самоконтролю

- Добути відповідні алкадієни з:
 - 3,4-дибром-1-гексену;
 - 1,3-бутандіолу;
 - 1,3-дихлор-2-метилбутану.Вказати умови перебігу реакцій. Для продукту добутого із сполуки **б)**, навести схему та механізм реакції з бромоводнем.
- Добути 2,3-диметил-1,3-бутадієн з відповідного дигалогенпохідного. Для 2,3-диметил-1,3-бутадієну навести схеми реакцій:
 - бромовання;
 - полімеризації;
 - співполімеризації зі стиролом.Навести механізм реакції бромовання.
- Запропонувати способи добування ізопрену. Приєднати до нього 1 моль бромоводню та пояснити механізм цієї реакції. Навести схему реакції ізопрену з дієнофілами:
 - кротоновим альдегідом;
 - акрилонітрилом;
 - малеїновим ангідридом.
- Визначити структурну формулу вуглеводню складу C_6H_{10} , якщо він приєднує 4 атоми бромоводню, вступає в реакцію Дільса-Альдера з малеїновим ангідридом, а при озонолізі утворює формальдегід $CH_2=O$ і 2,3-бутадіон $CH_3-CO-CO-CH_3$. Навести схеми відповідних реакцій, дати назви продуктам.
- Визначити структурну формулу вуглеводню загальної формули C_6H_{10} , якщо він приєднує 4 атоми бромоводню, не вступає в реакцію Дільса-Альдера з малеїновим ангідридом, а при озонолізі утворює формальдегід $CH_2=O$ і бурштиновий альдегід $O=CH-CH_2-CH_2-CH=O$. Навести схеми відповідних реакцій, дати назви продуктам. Навести механізм бромовання відповідного дієну.
- Вуглеводень загальної формули C_6H_{10} можна добути дегідратацією 2,3-диметилбутандіолу-2,3 над Al_2O_3 . Сполука C_6H_{10} приєднує бромоводень, вступає в реакцію дієнового синтезу з акролеїном $CH_2=CH-CHO$. Визначити структуру цієї сполуки. Навести схему і механізм її бромовання та реакцію дієнового синтезу.
- Які дієнові вуглеводні можна добути при дії надлишку спиртового розчину луку на такі сполуки:
 - 1,6-дибромгептан;
 - 2,4-дибром-2-метилбутан.Порівняти структури та властивості добутих дієнів, навести схеми реакцій.

кцій, які підтверджують відмінність у їх хімічних властивостях. Дати назви сполукам. Який з двох дієнів використовується у виробництві каучуку? Навести схему його полімеризації.

8. Які дієнові вуглеводні можна добути при дії металевого цинку на наведені нижче сполуки?

а) 2,3-дибромпропен-1;

в) 1,2,4,5-тетрахлоргексан;

б) 3,4-дибромгексен-1;

г) 3,4-дибром-метилбутен-1.

Порівняти будову та властивості добутих дієнів. Особливості хімічних властивостей довести відповідними реакціями. Назвати всі сполуки.

9. Визначити структурну формулу гліколю, необхідного для добування супряженого алкадієну, при гідруванні якого утворюється 2-метилбутан. Навести схеми відповідних реакцій і назвати вихідні та кінцеві сполуки.

10. Визначити будову сполуки C_5H_8 , якщо при її гіпогалогенуванні утворюється 1-бром-2-метилбутен-3-ол-2. Вуглеводень C_5H_8 приєднує 4 атоми Броду, вступає у реакцію дієнового синтезу з акролеїном, полімеризується. Навести реакції та пояснити механізм полімеризації.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 46-50.

Основна література

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 203-228.

2. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 62-71.

3. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 120-134.

4. Шабаров Ю. С. Органическая химия / Шабаров Ю. С. – М. : Высшая школа, 1996. – Ч. 1. – С. 16-40.

5. Анализ состояния выбросов в атмосферу и мероприятий по их уменьшению при производстве резинотехнических изделий / Тематический обзор. Б. А. Томский. – М. : ЦНИИТЭНефтехим, 1988. – 42 с.

6. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 193-204.

Навчальне видання

Ранський Анатолій Петрович

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ЕКОЛОГІЯ

Частина 1

Теоретичні основи органічної хімії

Аліфатичні вуглеводні

Посібник

Редактор В. Дружиніна

Коректор З. Поліщук

Оригінал-макет підготовлено А. Ранським

Підписано до друку

Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman.

Друк різнографічний. Ум. др. арк.

Наклад прим. Зам. №

Вінницький національний технічний університет,
навчально-методичний відділ ВНТУ.

21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,

ВНТУ, к. 2201.

Тел. (0432) 59-87-36.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі.

21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,

ВНТУ, ГНК, к. 114.

Тел. (0432) 59-87-38.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.