

А. П. Ранський

**ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І
ЕКОЛОГІЯ**

ЧАСТИНА 2

**АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ**

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Вінницький національний технічний університет

А. П. Ранський

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ЕКОЛОГІЯ

Частина 2

Ароматичні вуглеводні

Функціональні похідні

Навчальний посібник

Вінниця
ВНТУ
2012

УДК 378.147(075)
ББК 24.2я73
Р22

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.

Р22 Органічна хімія і екологія: В 2-х частинах. Частина 2. Ароматичні вуглеводні. Функціональні похідні : навчальний посібник / Ранський А. П. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 249 с.

Навчальний посібник містить методи добування, будову, фізичні і хімічні властивості ароматичних вуглеводнів та функціональних аліфатичних і ароматичних похідних. Екологічні питання органічної хімії охоплюють аналіз сучасного хімічного комплексу України, способи знешкодження деяких високотоксичних органічних сполук, а також характеристику альтернативних (відновлювальних) джерел енергії.

УДК 547(075)

ББК 24.2я73

ЗМІСТ

Частина 1. Теоретичні основи органічної хімії. Аліфатичні вуглеводні.....	3 – 119
Частина 2. Ароматичні вуглеводні. Функціональні похідні.....	123
3 Ароматичні вуглеводні.....	125
3.1 Ароматичні сполуки (арени).....	125
3.1.1 Класифікація. Номенклатура.....	125
3.1.2 Ознаки ароматичності.....	125
3.1.3 Будова ароматичних сполук. Критерії ароматичності	126
3.1.4 Небензойдні ароматичні сполуки.....	129
3.1.5 Неароматичні та антиароматичні сполуки.....	130
3.2 Арени. Бензен та його похідні.....	132
3.2.1 Класифікація. Номенклатура. Ізомерія.....	132
3.2.2 Методи добування аренів.....	134
3.2.3 Хімічні властивості аренів.....	135
3.2.4 Екологічні питання.....	140
3.3 Багатоядерні арени. Нафталін.....	147
3.3.1 Класифікація. Номенклатура.....	147
3.3.2 Методи добування нафталіну.....	148
3.3.3 Будова нафталіну.....	148
3.3.4 Хімічні властивості нафталіну.....	149
3.3.5 Екологічні питання.....	152
4 Функціональні похідні.....	155
4.1 Галогенопохідні вуглеводнів.....	155
4.1.1 Класифікація. Номенклатура.....	155
4.1.2 Методи добування галогенопохідних вуглеводнів.....	156
4.1.3 Характеристика зв'язків Карбон–галоген (C–Hal).....	157
4.1.4 Хімічні властивості галогенопохідних вуглеводнів.....	159
4.1.5 Екологічні питання.....	166
4.2 Спирти. Феноли.....	178
4.2.1 Класифікація. Номенклатура.....	178
4.2.2 Методи добування спиртів та фенолів.....	179
4.2.3 Характеристика хімічних зв'язків у спиртах та фенолах...	182
4.2.4 Хімічні властивості спиртів та фенолів.....	183
4.2.5 Екологічні питання.....	192
4.3 Етери (прості ефіри).....	199
4.3.1 Класифікація. Номенклатура.....	199
4.3.2 Методи отримання етерів.....	200
4.3.3 Будова етерів.....	200

4.3.4 Хімічні властивості етерів.....	201
4.3.5 Екологічні питання.....	203
4.4 Сульфуровмісні сполуки.....	206
4.4.1 Тіоспирти (тіоли, меркаптани).....	206
4.4.2 Тіоетери (сульфіди).....	208
4.4.3 Екологічні питання.....	210
4.5 Альдегіди та кетони.....	216
4.5.1 Класифікація. Номенклатура.....	216
4.5.2 Методи добування альдегідів та кетонів.....	218
4.5.3 Будова карбонільної групи.....	221
4.5.4 Хімічні властивості альдегідів та кетонів.....	223
4.5.5 Екологічні питання.....	231
Словник термінів.....	234
Додаток А Фізико-хімічні характеристики та показники токсичності стійких органічних забрудників (СОЗ).....	238
Додаток Б Характеристика сульфуро- і фосфоровмісних препаратів груп “А” та “Б”.....	245

3 АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

3.1 Ароматичні сполуки (арени)

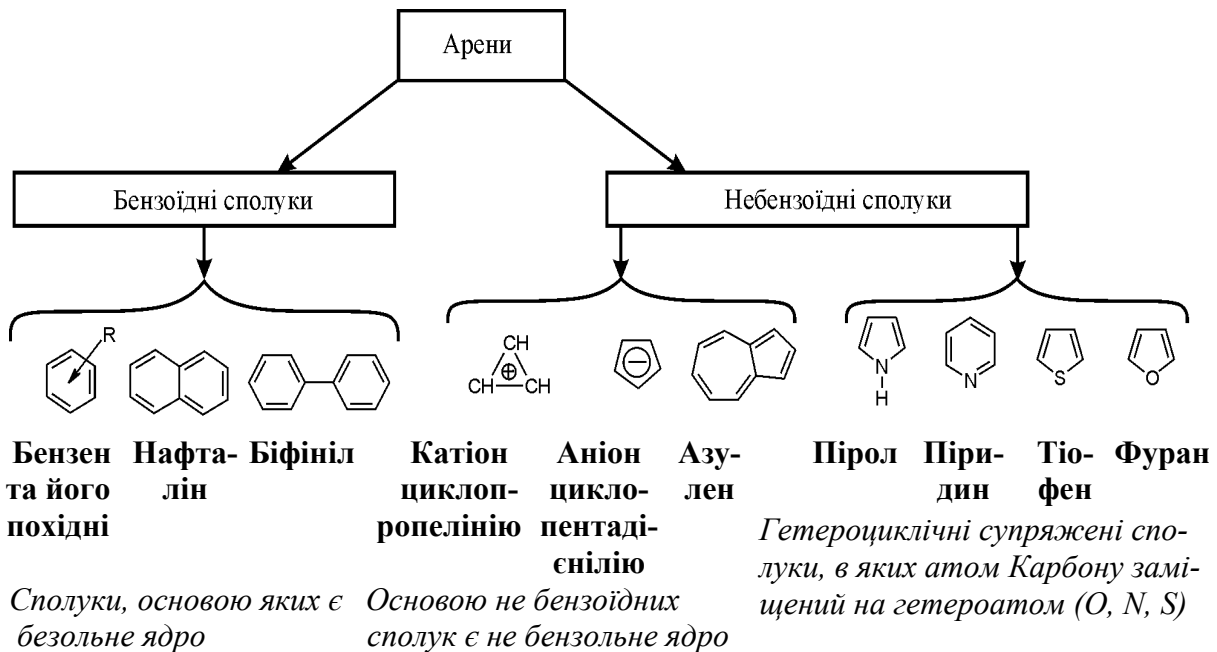
Ароматичні вуглеводні (арени) – це циклічні, супряжені сполуки, які проявляють особливі фізико-хімічні властивості, обумовлені їх будовою.

3.1.1 Класифікація. Номенклатура

Перші представники аренів із своєрідним запахом були виділені із природних сполук (ванілін, бензальдегід) і отримали назву “ароматичних”. Пізніше до поняття “ароматичні вуглеводні” було віднесено їх специфічні фізико-хімічні властивості:

- здатність переважно вступати в реакції заміщення;
- стійкість до дії окисників та високих температур.

Найпростішим представником аренів є бензен (бензол) та його гомологи, конденсовані бензоїдні, небензоїдні та гетероциклічні сполуки:



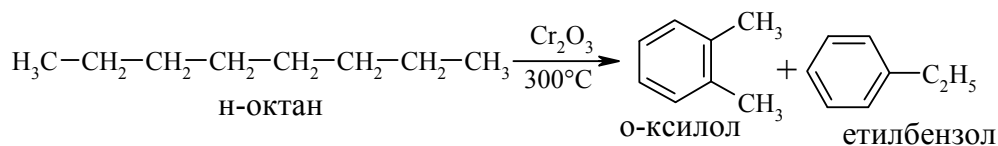
3.1.2 Ознаки ароматичності

Ароматичний характер вуглеводнів обумовлений як легкістю утворення ароматичних циклів, так і особливістю їх фізичних та хімічних властивостей.

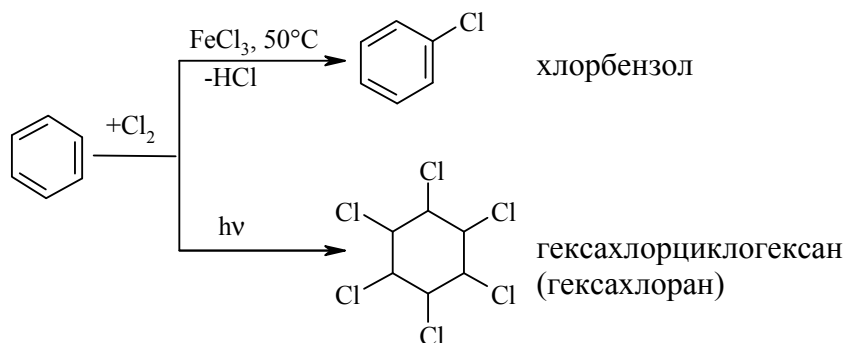
Характерні властивості ароматичних сполук (аренів) визначаються своєрідністю їх будови і обумовлюють *хімічний критерій ароматичності*:

- *легкість утворення ароматичних сполук*. Якщо під час хімічних перетворень з'являється мінімальна можливість утворення ароматичної системи, то така можливість реалізовується миттєво за рахунок її енергетичної „вигідності”. Так, наприклад, при каталітичному та термічному

крекінгу нафти або коксуванні кам'яного вугілля утворюється помітна кількість ароматичних сполук, що підтверджує цю тезу:



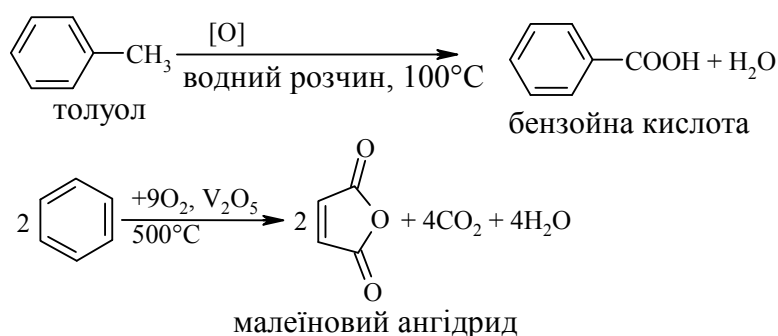
– *характерність реакцій заміщення та нехарактерність реакцій приєднання*, оскільки в реакціях заміщення зберігається їх ароматичний характер:



характерні реакції електрофільного заміщення (S_E); зберігається ароматичний цикл.

малохарактерні реакції приєднання проходять в умовах „жорсткого” УФ-опроміювання; ароматичний цикл порушується.

– *висока стійкість до реакцій окиснення та термічна (термодинамічна) стійкість*:

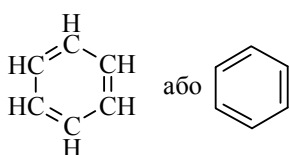


реакція веде до окиснення вуглецевого ланцюга та збереження ароматичного циклу;

реакція веде до порушення ароматичного циклу лише в „жорстких” умовах та наявності каталізатора у реакційній масі.

3.1.3 Будова ароматичних сполук. Критерії ароматичності

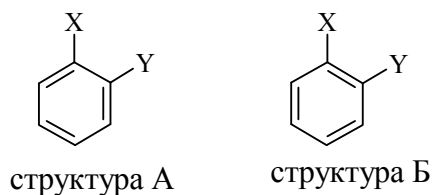
Будову ароматичних сполук розглянемо на прикладі найпростішого представника аренів – бензену C₆H₆ (М. Фарадей у 1825 р. вперше виділив бензен із світільного газу). Складу C₆H₆ приписували різні структурні формули (Д. Дьюар, А. Ладенбург, І. Тіле). Найбільш вдалою виявилась формула, запропонована А. Кекуле в 1865 році – шестичленний цикл з атомами Карбону і простими та подвійними зв'язками:



формула передбачала рівноцінність усіх атомів Карбону та Гідрогену в молекулі

Структура молекули бензену, що була запропонована А. Кекуле, мала ряд недоліків:

– не пояснювала відсутність ізомерних структур А і Б у 1,2-дизаміщених похідних бензену:



– не пояснювала переважну схильність бензену до реакцій заміщення;

– не пояснювала високу термічну стійкість бензену та стійкість до окиснення.

Тобто така структура бензену не узгоджувалась з рядом експериментально встановлених фактів.

Згідно з сучасними уявленнями про будову атома (Н. Бор, 1913 р.), теорією ковалентного зв'язку (К. Інгольд, 1926 р.), квантово-механічними розрахунками (Л. Полінг) запропоновано сучасну модель будови молекули бензену. За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що молекула бензену є плоским правильним шестикутником з валентним кутом 120° , у якому всі атоми Карбону знаходяться у sp^2 -гібридному стані. На рис. 3.1 наведено орбітальну модель утворення σ -зв'язків у молекулі бензену.

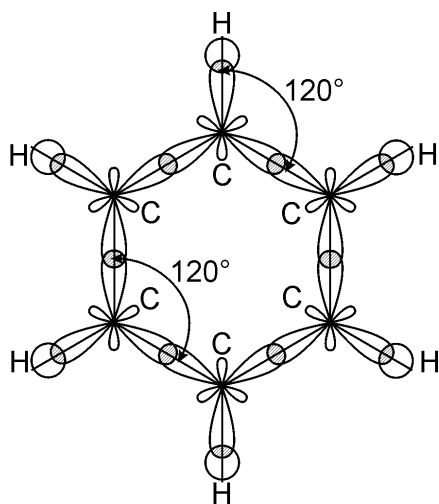


Рисунок 3.1 - Орбітальна модель утворення σ -зв'язків у молекулі бензену

σ -зв'язок у молекулі бензену утворюється при осьовому перекриванні s -атомних орбіталей атома Гідрогену і гібридизованих sp^2 -орбіталей атома Карбону (шість σ -зв'язків) та перекриванні sp^2 -гібридизованих орбіталей атомів Карбону між собою (шість σ -зв'язків).

Негібридизовані p_z -орбіталі атомів Карбону беруть участь в утворенні π -електронної супряженої ароматичної системи, рис. 3.2.

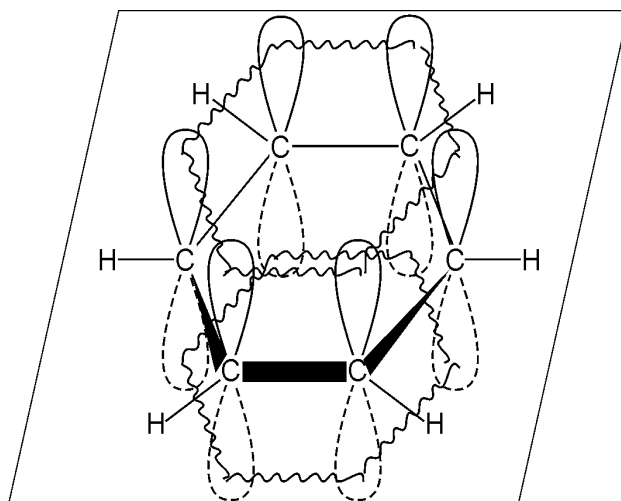


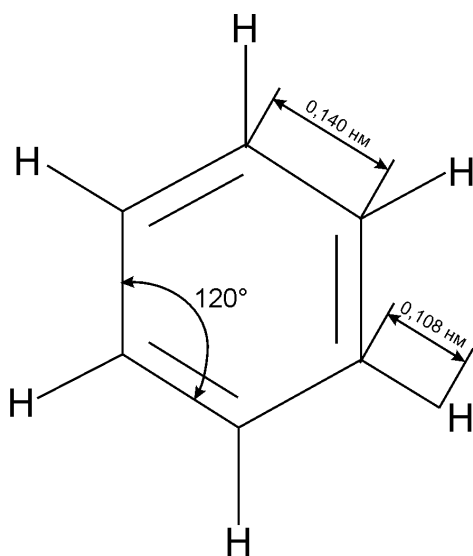
Рисунок 3.2 - Орбітальна модель утворення π -електронної супряженої ароматичної системи

Супряжений ароматичний секстет бензену утворюється при взаємному (двосторонньому) перекриванні негібризованих p_z -орбіталей атомів Карбону. Це приводить до делокалізації p -орбіталей з утворенням на їх основі стабільної π -електронної супряженої ароматичної системи. Експериментально встановлено, що супряження в бензеновому циклі обумовлює значне зменшення вільної енергії бензену у порівнянні з розрахованим значенням вільної енергії циклогексатриєну. Ця різниця складає $150,7$ кДж/моль і називається енергією супряження.

Можна стверджувати, що в бензені не існує простих або подвійних зв'язків, що підтверджують дані, які наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Порівняльна характеристика довжин зв'язків вуглеводнів

Зв'язок \ Сполуки	l , нм алкани	l , нм алкени	l , нм арени
C–C	0,154	0,134	0,140
C–H	0,110	0,108	0,108



За рахунок супряження проходить вирівнювання зв'язку C–C в аренах (0,140 нм) у порівнянні з алканами (0,154 нм) та алкенами (0,134 нм), тоді як практично однаковою є довжина зв'язку C–H у розглянутих сполуках. Таким чином, особливі властивості всіх ароматичних сполук є наслідком їх розглянутої будови.

Рисунок 3.3 – Геометрія молекули бензену

Це в свою чергу дає змогу сформулювати основні критерії ароматичності:

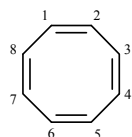
- молекула повинна бути циклічною та плоскою;
- молекула повинна мати замкнений ланцюг супряження π -електронів;
- кількість π -електронів (N) у ланцюгу супряження повинна відповідати правилу Хюккеля (Е. Хюккель, 1931 р.): $N = 4n + 2$, де $n = 0, 1, 2, 3...$

Наприклад:

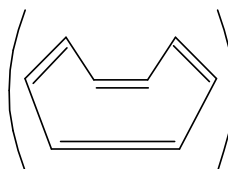


бензен,
ароматична
сполука

$N = 4 \cdot 1 + 2 = 6\pi e^-$
в супряженій си-
стемі ($n = 1$), що
відповідає пра-
вилу Хюккеля



циклооктатетраєн-1,3,5,7
неароматична сполука

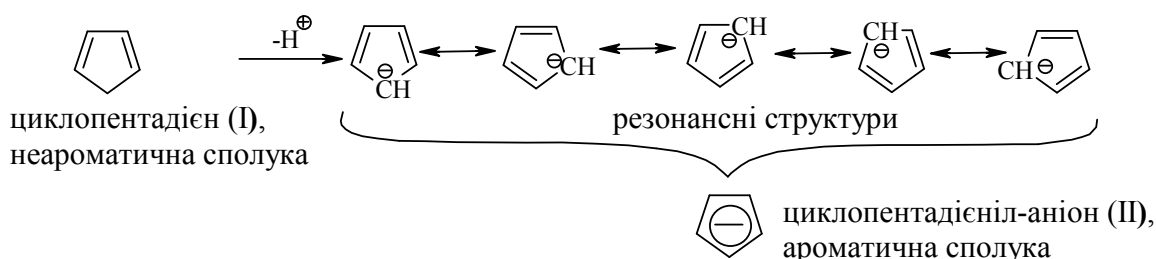


$N = 8\pi e^-$, не
відповідає
правилу Хю-
ккеля, а сама
молекула не є
копланарною

Якщо сполука відповідає всім критеріям ароматичності, то енергія супряження у таких молекулах досягає максимального значення, а сама сполука внаслідок цього стає надзвичайно стабільною. Тому енергія супряження є головним критерієм ароматичності.

3.1.4 Небензоїдні ароматичні сполуки

Розглянемо небензоїдні ароматичні сполуки на конкретних прикладах:

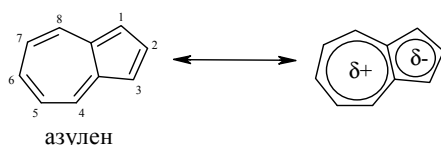


В сполуці I розрив супряження та невідповідність правилу Хюккеля ($N = 4e^-$); в сполуці II існує замкнений ланцюг супряження та має місце відповідність правилу Хюккеля ($N = 6e^-$).

тіофен,
ароматична
сполука



Молекула плоска, супряжена, оскільки атом Сульфуру постачає у супряжену систему два електрони, що знаходяться на $3p_z$ - атомній орбіталі. Згідно з правилом Хюккеля в супряженій системі $N = 6e^-$.

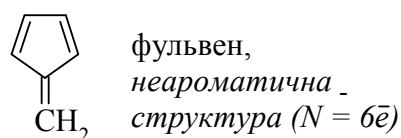


Азулен – конденсований арен, молекула якого складається із п'яти- та семичленного циклів. Молекула плоска, супряжена, відповідає правилу Хюккеля: $N = 10e^-$.

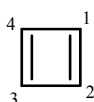
3.1.5 Неароматичні та антиароматичні сполуки

Якщо в циклічній супряженій системі кількість π -електронів відповідає правилу Хюккеля ($N = 4n + 2$, $n = 0, 1, 2, 3\dots$), то така система буде бідніша енергією, ніж відповідні системи з ізольованими π -зв'язками, а сама сполука буде ароматичною.

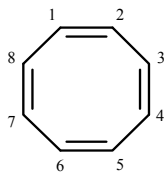
Якщо циклічні системи формально мають супряження π -електронів, але не відповідають правилу Хюккеля, то при цьому зростає енергія делокалізації π -електронів і такі системи можуть бути неароматичними або антиароматичними:



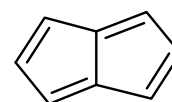
У таких сполуках стабільність приблизно дорівнює стабільності відповідних сполук з відкритим ланцюгом.



циклобутадієн-1,3
антиароматична структура ($N = 4\bar{e}$)



циклооктатетраєн-1,3,5,7
антиароматична
структура ($N = 8\bar{e}$)



пентален
антиароматична
структура ($N = 8\bar{e}$)

Системи із замкненими ланцюгами супряження (циклобутадієн-1,3; циклооктатетраєн-1,3,5,7; пентален), що мають в супряженій системі $4n$ -електронів називаються антиароматичними (Дьюар, 1952 р.). Їх стабільність значно менша, ніж у відповідних сполук з відкритим ланцюгом.

Запитання для самоконтролю

1. Навести формули: катіона трифенілциклопропенілію, аніона циклопентадієнілію, катіона циклогептатриєнілію (тропілію). Пояснити їх будову та ароматичність на основі квантово-хімічних уявлень.
2. Навести формули циклопентадієну, циклобутадієну, циклогептатриєну. Чи будуть ці сполуки ароматичними? Відповідь обґрунтувати на основі будови сполук та уявлень про ароматичність.
3. Навести формули катіона тропілію (циклогептатриєнілію), катіона циклопропенілію, аніона циклопентадієнілію та пояснити їх будову та ароматичний характер, використовуючи квантово-хімічний критерій ароматичності.
4. Порівняти будову і властивості циклопентадієну і циклопентадієнілнатрію. Пояснити, яка з цих сполук є ароматичною?
5. Навести структурні формули сполук: а) 1,3-циклогексадієн, б) нафталін в) аніон циклопентадієнілію, г) 1,3-циклопентадієн, д) фуран. Користу-

ючись уявленням про ароматичність та правилом Хюккеля, пояснити, які з сполук (а – д) виявляють ароматичний характер.

6. Сформулювати сучасні уявлення про будову бензену. Навести орбітальну схему утворення σ - та π -зв'язків в молекулі бензену. Пояснити поняття "супряження", "енергія супряження", "ароматичність".
7. Порівняти будову сполук: а) циклопентадієну та аніону циклопентадієнілію; б) 1,3,5-циклогептатриєну і катіону циклогептатриєнілію. Які з них виявляють ароматичні властивості? Пояснити будову ароматичних сполук, використовуючи критерії ароматичності.
8. Аніон бензену $C_6H_5^-$ має ароматичний характер. Пояснити цей факт, зобразивши його орбітальну будову та використовуючи критерії ароматичності.
9. Пояснити π -електроноорбітальну будову та ароматичність фурану, тіофену, піролу на основі квантовохімічних уявлень.
10. Пояснити, яка сполука утворюється при взаємодії циклопентадієнілкалію з $FeCl_2$. Охарактеризувати її будову та властивості.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 67-76.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 257-263.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 295-620.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 107-122.

Додаткова література

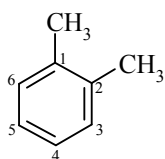
1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 168-177.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. 301-322.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ: Видавництво ДНУ, 2003. – С. 144-166.

3.2 Арени. Бензен та його похідні

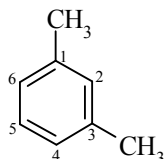
Органічні сполуки, що містять у своєму складі бензеновий фрагмент C_6H_5-R , утворюють бензен ($R=H$) та його похідні (арени).

3.2.1 Класифікація. Номенклатура. Ізомерія

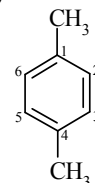
Вуглеводні бензенового ряду мають загальну формулу C_nH_{2n-6} , ($n = 6, 7, 8, \dots$) та утворюють гомологічний ряд аренів. Якщо бензенове кільце містить два замісники, то в залежності від положення одного замісника відносно іншого утворюються: *орто*-, *мета*-, *пара*- ізомери. Так, для аренів загальної формули C_8H_{10} можна навести формули таких ізомерів:



1,2-диметилбензен
(орто-ксилол)



1,3-диметилбензен
(мета-ксилол)



1,4-диметилбензен
(пара-ксилол)

Фізичні властивості та назви деяких похідних бензену наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Назви та фізичні константи деяких аренів

Формула	Номенклатура		Т _{пл.} , °C	Т _{кип.} , °C
	тривіальна	IUPAC		
1	2	3	4	5
	бензен	бензен	5,5	80,1
	толуол	толуен (метилбензен)	-95,0	110,6
	о-ксилол	1,2-диметилбензен	-25,2	144,4
	м-ксилол	1,3-диметилбензен	-47,9	139,1
	п-ксилол	1,4-диметилбензен	13,3	138,4
	мезитилен	1,3,5-триметилбензен	-44,7	164,7
		етилбензен	-95,0	136,2
	стирол	вінілбензен		146,0
	кумол	ізопропілбензен	-96,0	152,4

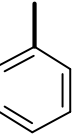
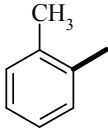
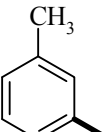
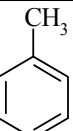
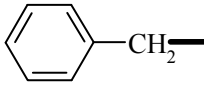
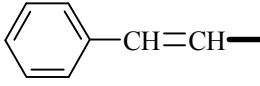
Продовження табл. 3.2

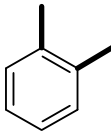
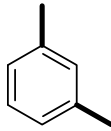
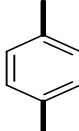
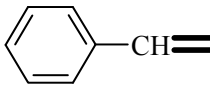
1	2	3	4	5
	нафтаген	нафтаген	80,0	218,0
	антрацен	антрацен	217,0	354,0
	фенантрен	фенантрен	100,0	340,0

Назва за замісниковою номенклатурою – IUPAC: цифри, що вказують положення радикалів + вуглеводневі радикали + бензен. Крім назв за замісниковою номенклатурою IUPAC широко використовуються тривіальні назви: толуол, ксилол, кумол тощо, які наведені в табл. 3.3.

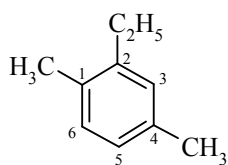
Якщо ароматичні вуглеводні мають загальну назву арили (ArH), то їх радикали називаються арілами ($Ar-$).

Таблиця 3.3 – Деякі найбільш поширені радикали ароматичних сполук

Одновалентні радикали	
формула радикала	назва
	феніл
	о-толіл
	м-толіл
	о-толіл
	бензил
	стиріл

Двовалентні радикали	
формула радикала	назва
	о-фенілен
	м-фенілен
	п-фенілен
	бензиліден

Назва утворюється шляхом заміни в арилах суфікса **-ол** на суфікс **-іл (-ил)**, у випадку одновалентних радикалів, та на суфікс **-ілен (-іден)** у випадку двовалентних радикалів.



2-етил-1,4-диметилбензен

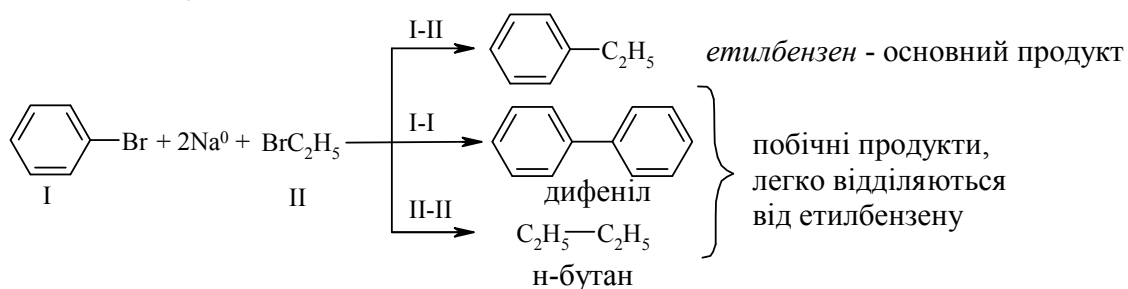
У випадку більш складних похідних бензену, нумерацію замісників проводять так, щоб загальна сума цифр була мінімальною (у наведеному прикладі вона складає: $1 + 2 + 4 = 7$), замісники перераховують в алфавітному порядку.

3.2.2 Методи добування аренів

Промислові методи добування стосуються, в першу чергу, основної природної органічної сировини: нафти, газу та кам'яного вугілля. Ароматизація парафінів (тема „Алкани”), дегідрування циклопарафінів (тема „Циклопарафіни”), тримеризація ацетилену (тема „Алкіни”) були розглянуті нами раніше. Тому розглянемо найбільш важливі лабораторні методи добування аренів.

Лабораторні методи

Реакція Вюрца-Фіттіга, (1863 р.) є зручним методом добування похідних бензену:



Алкилування за Фріделем-Крафтсом (1877 р.) в присутності $AlCl_3$ відбувається за схемою:



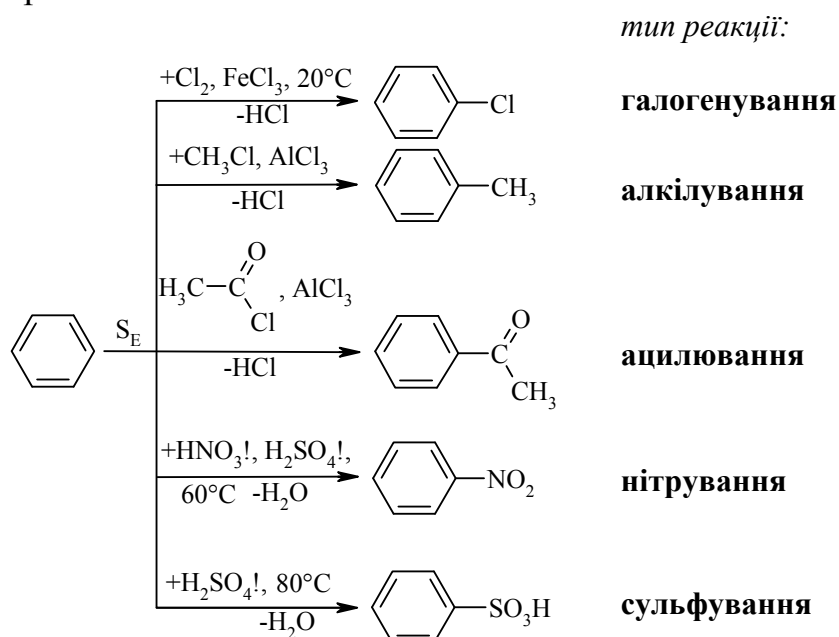
Фізичні властивості аренів

Бензен та його гомологи – безбарвні рідини з характерним запахом. Нерозчинні у воді, добре розчинні у більшості органічних розчинників; легко переганяються із водяною парою. Із збільшенням молекулярної маси, температури кипіння сполук закономірно зростають, табл. 3.2.

3.2.3 Хімічні властивості аренів

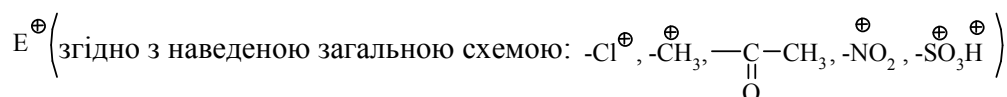
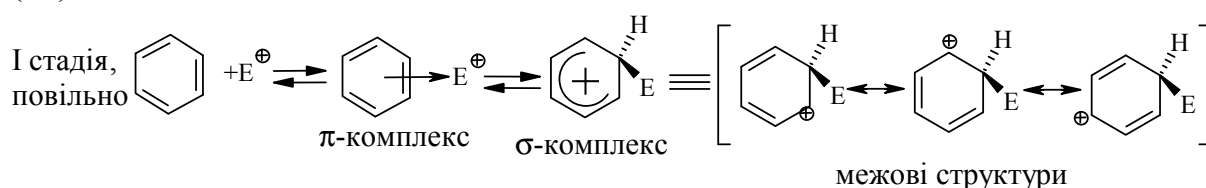
Хімічні властивості бензену та його похідних визначаються наявністю π -електронної супрженої системи. Арени – хімічні сполуки з яскраво вираженим нуклеофільним характером, тому для них характерні реакції електрофільного заміщення (S_E) із збереженням ароматичного циклу. Реакції приєднання (A_E) для аренів менш характерні, тому як при цьому порушується ароматичність циклу; лише в жорстких умовах арени вступають у реакцію окиснення.

Реакції електрофільного заміщення (S_E) – головний і найважливіший тип реакцій аренів:

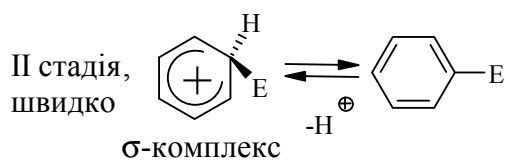


тип реакції:

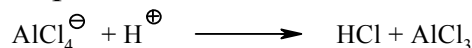
Ці реакції відбуваються за механізмом електрофільного заміщення (S_E):



На першій стадії спочатку утворюється нестійкий π -комплекс, який потім переходить у σ -комплекс (карбокатион). Утворення останнього відбувається із порушенням ароматичності системи і переходом одного атома Карбону в sp^3 -гібридний стан. Утворення σ -комплексу є найбільш енергоємною стадією реакції, тому позитивний заряд карбокатиона делокалізується за допомогою наведених резонансних межових структур.



На другій стадії відщеплення протону в присутності сильного нуклеофіла, наприклад AlCl_4^- , відбувається швидко з подальшою регенерацією каталізатора:



Реакція електрофільного заміщення є реакцією другого порядку:

$$v = k[\text{C}_6\text{H}_6][\text{E}^+]$$

Механізм реакції електрофільного заміщення можна розглянути за допомогою енергетичної діаграми, рис. 3.4. Точка 1 енергетичного профілю відповідає π -комплексу (енергія активації ΔE_1); точка 2 – σ -комплексу (енергія активації ΔE_2); відщепленню протону, а утворенню продукту реакції відповідає енергія активації ΔE_3 . За такою енергетичною діаграмою реакція екзотермічна, що відповідає ΔE_p реакції.

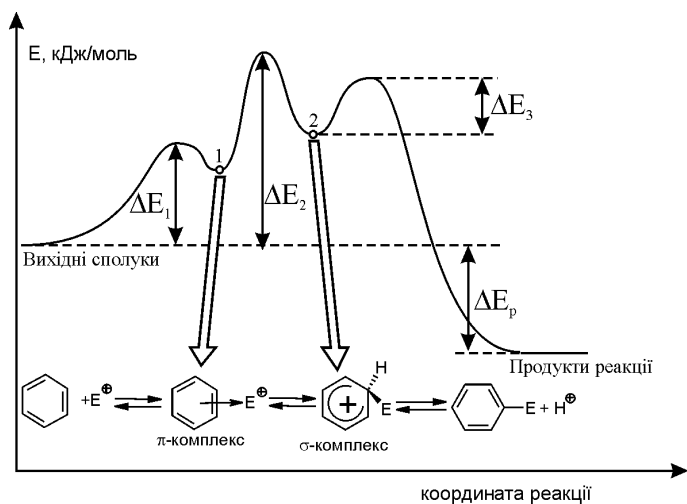
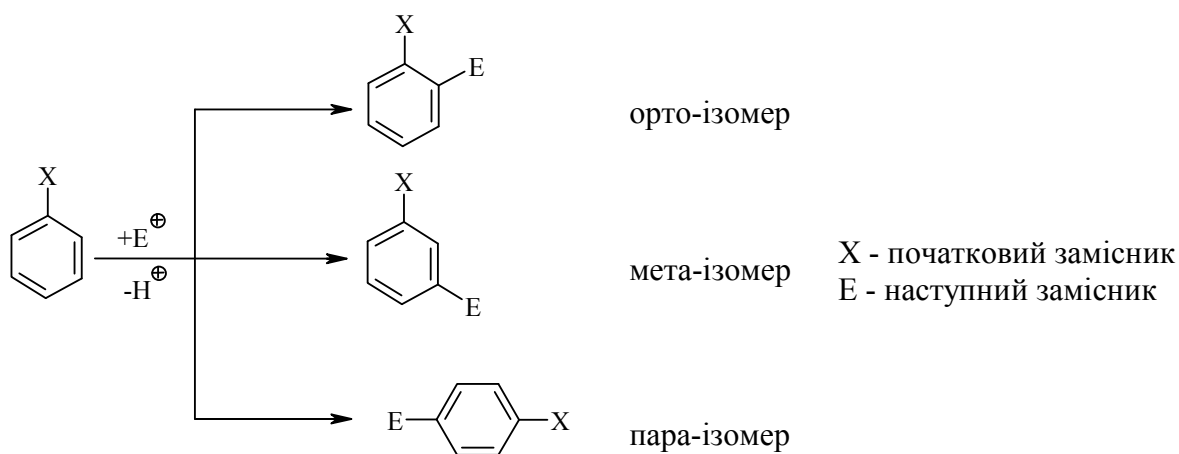


Рисунок 3.4 – Енергетична діаграма реакції електрофільного заміщення

а утворенню продукту реакції відповідає енергія активації ΔE_3 . За такою енергетичною діаграмою реакція екзотермічна, що відповідає ΔE_p реакції.

Правила орієнтації при заміщенні у бензеновому ядрі

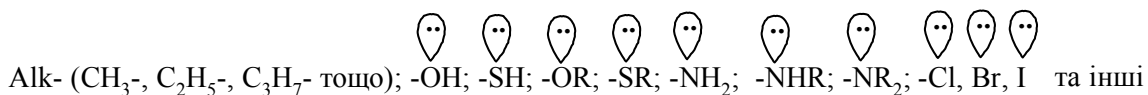
Молекула бензену симетрична і тому всі атоми Карбону абсолютно рівноцінні при утворенні монозаміщених продуктів реакції. Якщо у бензеновому ядрі уже є замісник і ми вводимо туди ще один, то при цьому можуть утворюватись такі ізомери:



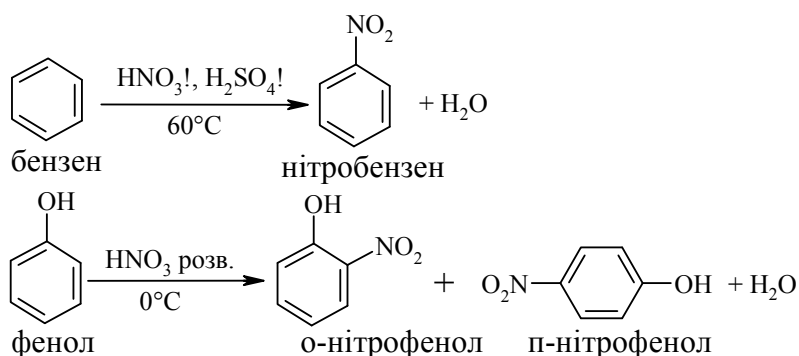
Положення, яке буде займати наступний замісник визначається природою початкового замісника ($\pm M$ та $\pm I$ -ефектами). Згідно з цим початкові

замісники (X) можна розділити на дві групи: замісники I та замісники II роду.

Замісники I роду (орто- та параорієнтанти в реакціях S_E) – це атоми або групи атомів, які є донорами електронів. За винятком алкільних радикалів (Alk-) вони мають вільні електронні пари на атомі, який безпосередньо з'єднаний із ароматичним ядром:

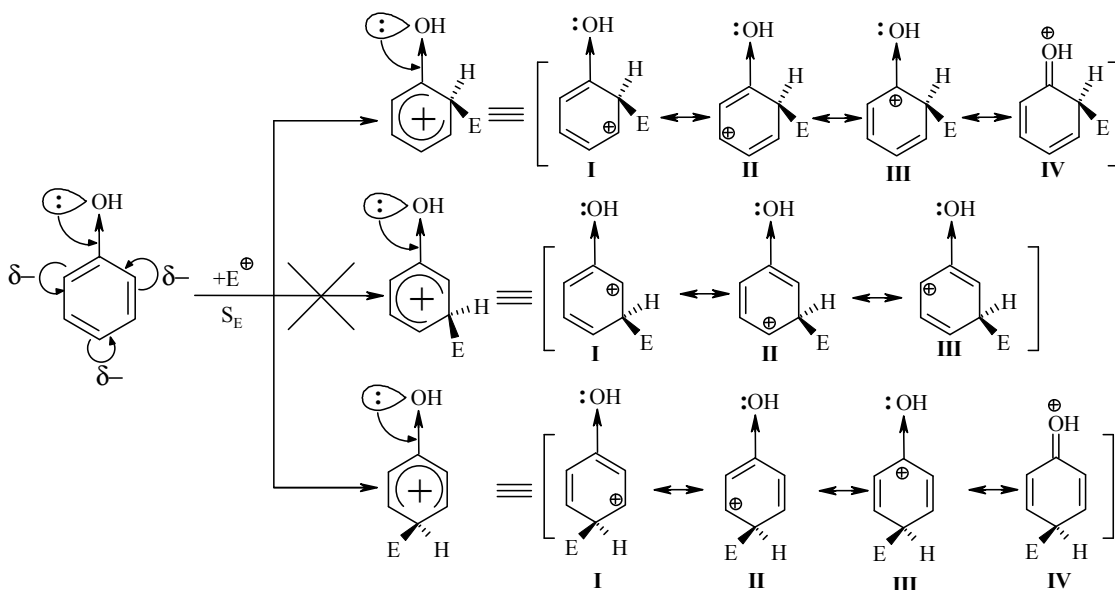


Збагачення ароматичного ядра електронною густиною прискорює реакції електрофільного заміщення (S_E):



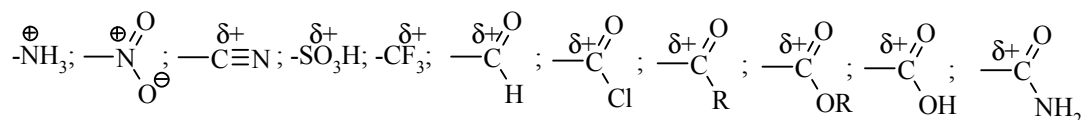
Наявність гідроксильної групи ($-\text{OH}$) дає змогу провести реакцію в „м'яких” умовах та збільшити її швидкість у порівнянні із незаміщеними бензенами.

Таким чином, механізм орієнтуючої дії замісників I роду полягає у тому, що вони збільшують ступінь делокалізації позитивного заряду σ -комплексу у порівнянні із незаміщеним σ -комплексом бензену. Це означає, що стабільність такого σ -комплексу зростає, а енергія активації зменшується, що приводить до прискорення реакції. Порівняння відносної стабільності о-, м- та п- σ -комплексів розглянемо на прикладі реакції S_E для фенолу:

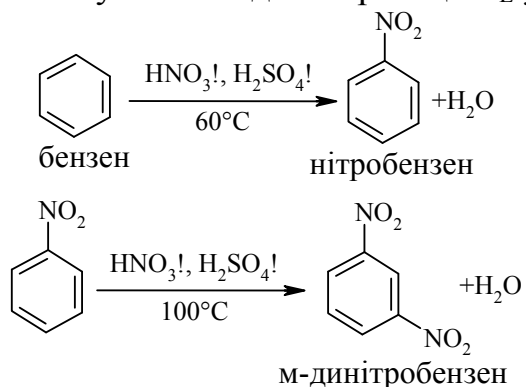


Наведена схема показує, що у випадку о- та п- σ -комплексів делокалізація заряду можлива завдяки чотирьом межовим структурам (I-IV), тоді як у випадку м- σ -комплексу така делокалізація можлива лише за рахунок трьох межових структур (I-III), тому реакція S_E йде переважно в орто- та пароположення.

Замісники II роду (метаорієнтанти в реакції S_E) – це групи атомів, які є акцепторами електронів. Вони мають цілий або частково позитивний заряд на атомі, який безпосередньо з'єднаний із ароматичним ядром:

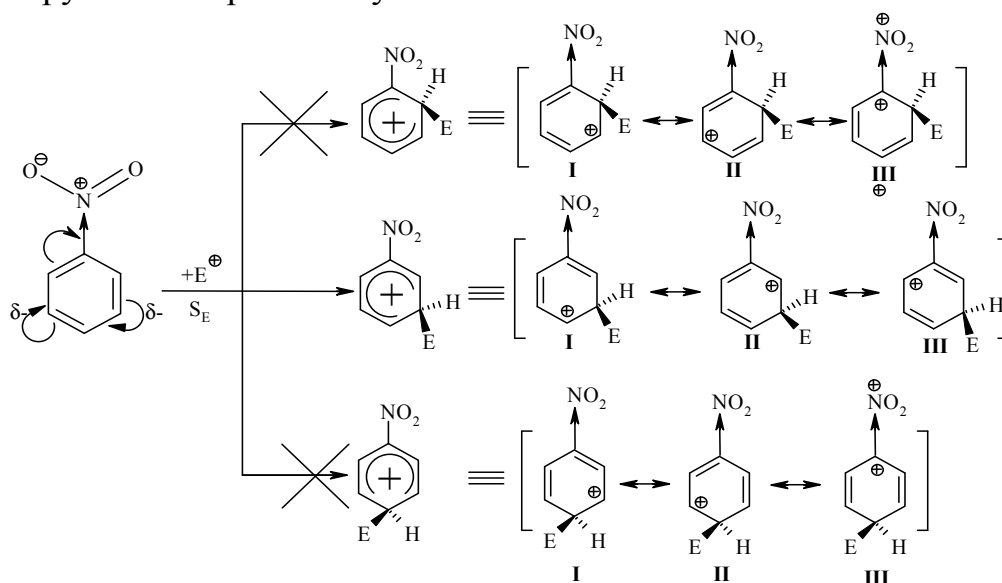


Замісники II роду зменшують електронну густину в бензеновому ядрі і знижують швидкість реакції S_E у порівнянні із незаміщеним бензеном:



Наявність нітрогрупи ($-\text{NO}_2$) потребує більш „жорстких” умов нітрування нітробензену, швидкість реакції зменшується у порівнянні з нітруванням незаміщеного бензену. Механізм орієнтуючої дії замісників II роду (реакція S_E) полягає в тому, що вони зменшують ступінь делокалізації позитивного заряду

ряду σ -комплексу у порівнянні із незаміщеним σ -комплексом бензену. При цьому стабільність такого σ -комплексу зменшується, а енергія активації збільшується, що приводить до зменшення швидкості реакції. Порівняння відносної стабільності о-, м- та п- σ -комплексів розглянемо на прикладі реакції нітрування нітробензену:



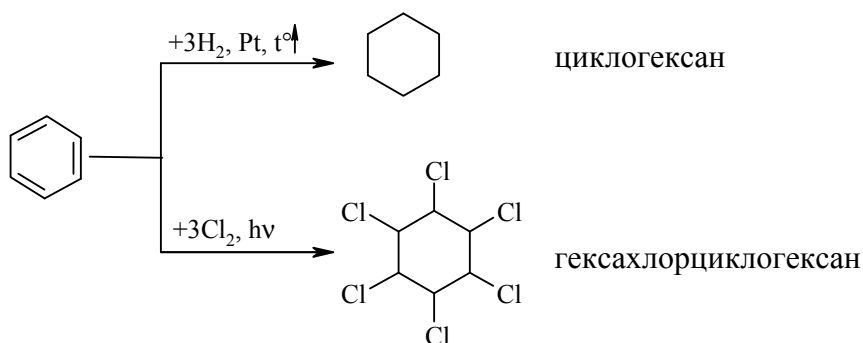
Наведена схема показує, що у випадку м- σ -комплексу делокалізація заряду відбувається згідно з трьома межовими структурами (I-III), тоді як у випадку о- та п- σ -комплексів структури (III) вкрай не вигідні, оскільки позитивні заряди знаходяться на двох суміжних атомах і імовірність їх існування дуже мала. Тому делокалізація позитивного заряду у випадку о- та п- σ -комплексів фактично зводиться до двох межових структур – I та II, тому реакція йде переважно в мета-положення.

Узагальнюючи правила орієнтації при заміщенні у бензеновому ядрі треба відмітити, що:

- правила орієнтації не мають обов'язкового характеру, а лише вказують на два головних напрямки реакції;
- правила орієнтації діють і в небензоїдних ароматичних сполуках.

Реакції приєднання

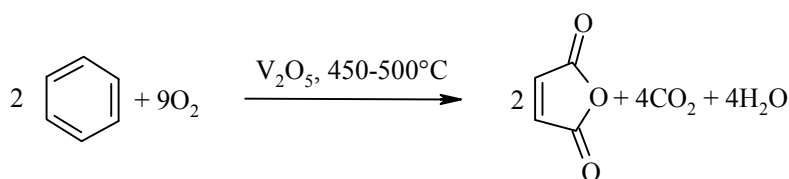
Реакції приєднання (гідрування, хлорування) для аренів малохарактерні і потребують більш жорстких умов, ніж у випадку алкенів та алкінів.



Реакції відбуваються до повного насичення, тому зупинити їх на стадії часткового гідрування (хлорування) неможливо.

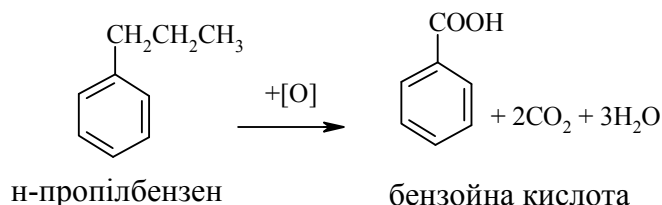
Реакції окиснення

Арени за звичайних умов стійкі до дії сильних окисників (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3). Реакція відбувається в “жорстких” умовах із використанням V_2O_5 як каталізатора:



малеїновий ангідрид

Гомологи бензену, що мають бокові вуглеводневі ланцюги, окиснюються значно легше:

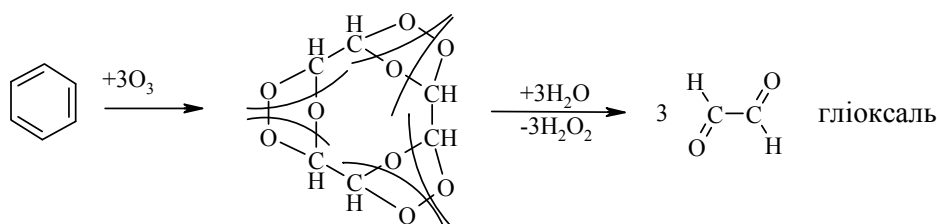


Особливості окиснення гомологів бензену:

- незалежно від довжини бічного ланцюга він (ланцюг) окиснюється до кінцевої карбоксильної групи;
- при наявності кількох бокових ланцюгів, кожний наступний окиснюється у більш “жорстких” умовах, ніж попередній.

Реакції озонування

Арени взаємодіють із озоном за схемою:



3.2.4 Екологічні питання

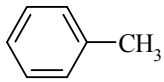
Екологічні питання хімії аренів пов’язані з їх використанням в синтезі промислових органічних сполук, реакціями галогенування, алкілування, ацилювання (acylation), сульфування, нітрування, нітרוзування та азосполучення. Отримані органічні сполуки, в свою чергу, є вихідними речовинами для синтезу величезної кількості промислових, сільськогосподарських, фармацевтичних, косметичних та інших виробів та препаратів. Виробництво цих органічних сполук повинно бути пов’язане з впровадженням безвідходних або екологічно чистих сучасних технологій. Окрім цього, найближчі гомологи бензену використовуються як розчинники. Наведено фізико-хімічні та токсикологічні характеристики деяких сполук цього класу.



бензен
 $T_{\text{кип.}} = 80,1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\text{ГДК} = 5,0 \text{ мг/м}^3$

Безбарвна рідина з характерним запахом; добре розчинний у багатьох органічних розчинниках; з водою утворює азеотропну суміш ($T_{\text{кип.}} = 69,25 \text{ } ^\circ\text{C}$). Добувають із коксового газу з домішками тіофену (потребує доочищення (рафінування)). Бензен сильно токсичний: при концентрації у повітрі $10 - 25 \text{ мг/м}^3$ настає гостре отруєння (збудження, подібне до алкоголю, потім – сонливість, загальна слабкість, запаморочення голови, нудота, блювота, головний біль, втрата свідомості).

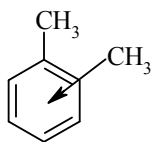
При хронічному отруєнні на виробництві вражає нирки, печінку, кістковий мозок і приводить до зменшення вмісту в крові червоних кров’яних тілець (білокрів’я). В промисловості використовується як сировина для синтезу циклогексану, фенолу, стиролу, аніліну, алкілбензенсульфонатів, інсектицидів, барвників, лікарських препаратів.



толуен
 $T_{\text{кип.}} = 110,6 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\text{ГДК} = 50,0 \text{ мг/м}^3$

Безбарвна рідина з характерним запахом. Розчинний у воді (470 мг/л); з етанолом змішується у будь-яких пропорціях. Добувають з коксового газу, з бензину піролізу та реформінгу. У високих концентраціях діє наркотично. Загальні симптоми: головний біль, нудота, блювота, розлад нервової системи, втрата свідомості. *Хемобіокінетика*: накопичується у жирових та мозкових тканинах. Метаболізує окиснення метильної групи мікросом клітин печінки з утворенням бензойної кислоти, 20 % якої з глюкуроною кислотою виводиться з сечею у вигляді глюкуроніда.

Толуен використовують для синтезу тротилу (2,4,6-тринітротолуолу), бензойної кислоти, сахарину, домішок до моторних палив для підвищення октанового числа.



ксилоли
 $\text{ГДК} = 50,0 \text{ мг/м}^3$

Безбарвна легкозаймиста речовина. Малорозчинна у воді, 0,015 %. Добувають з “легкого бензену” коксового газу. Токсична рідина, діє як наркотик, подібно до бензену і толуену. При тривалому впливі подразнює кровотворні органи. *Хемобіокінетика*: всі три ізомери швидко окиснюються до відповідних толуїлових кислот, які взаємодіють з глюкуроною кислотою і гліцерином; метаболіти, що утворились, швидко виводяться із організму з сечею.

Ксилоли використовують для добування фталевих кислот, толуену, як розчинник у лаках, фарбах та мастилах, а також як високооктанову домішку до авіаційних бензинів.

Технологічна схема синтезу етилбензену

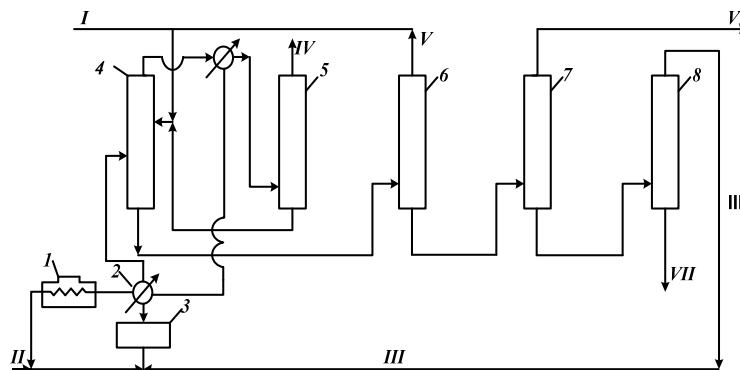
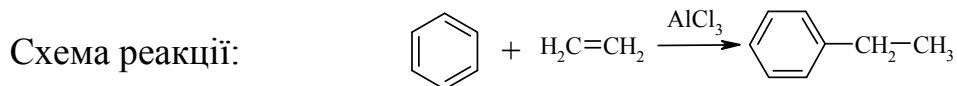


Рисунок 3.5 – Технологічна схема процесу синтезу етилбензену

Устаткування: 1 – конденсатор; 2 – теплообмінник; 3 – реактор алкілування; 4 – 8 – ректифікаційні колони.

Матеріальні потоки: I – свіжий бензен; II – етилен; III – рецикл; IV – легкокиплячі домішки; V – домішки бензену; VI – етилбензен; VII – кубовий залишок

Свіжий бензен (I) змішують з бензеном рециклу (V), нагрівають у теплообміннику (2) та випаровують у конденсаторі (1). Далі суміш пари бензену, етилену (II) та рециклу ароматичних вуглеводнів надходить до реактора алкілування (3). Каталізатор розроблений фірмою „Мобіл ойл”. Далі у колоні (4) виділяється бензен та розчинені в ньому газу, які утворюються у колоні (5) і використовуються як паливо, а бензен рециркулює назад до реактора алкілування. Кубова рідина із колони (4) спрямовується до системи, що складається із трьох ректифікаційних колон (6 – 8), де виділяють, відповідно, бензен, етилбензен та поліалкілбензени. Кубовий залишок VII використовують як паливо, за рахунок чого забезпечують 60 % необхідних тепловитрат процесу.

Технологічна схема виробництва стиролу

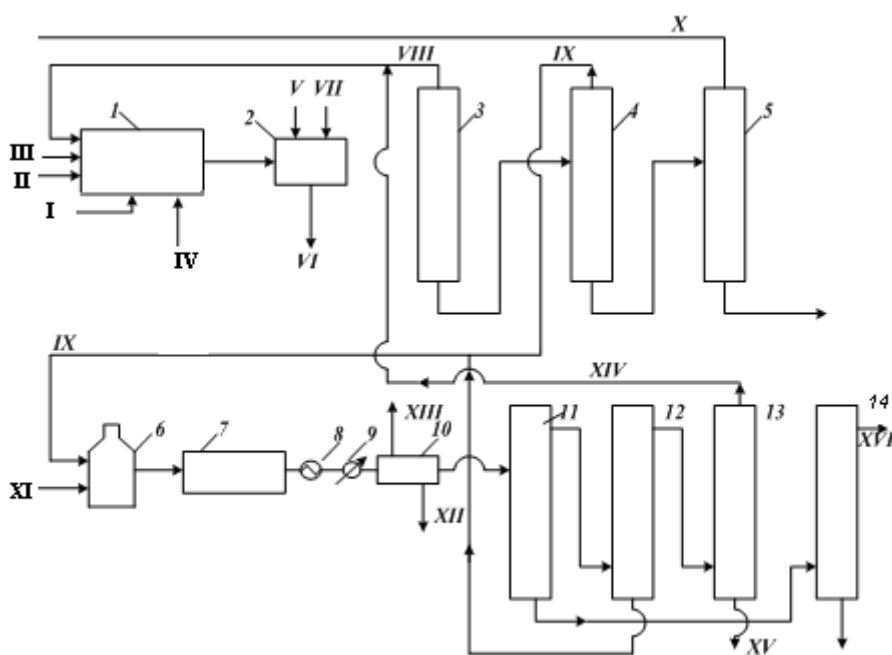
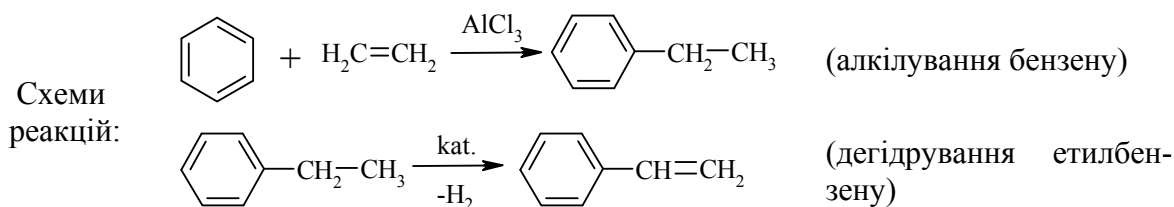


Рисунок 3.6 - Технологічна схема виробництва стиролу

Устаткування: 1 – реактор алкілування; 2 – нейтралізатор каталізатора; 3 – 5 – ректифікаційні колони; 6 – змішувачі; 7 – реактор дегідрування; 8 – теплообмінник; 9 – конденсатор; 10 – сепаратор; 11 – 13 – ректифікаційні колони.

Матеріальні потоки: I – свіжий бензен; II – етилен; III – поліетилбензен; IV – хлористий алюміній; V – вода; VI – розчин хлористого алюмінію; VII – розчин соди; VIII – бензен, який не вступив в реакцію; IX – етилбензен; X – поліетилбензени; XI – пара; XII – водний шар; XIII – несконденсовані газу; XIV – бензен; XV – толуен; XVI – стирол; XVII – смолоподібні домішки

Сухий бензен (I) у надлишку змішується із етиленом (II) та рециклом поліетилбензену (III) і подається до реактора алкілування (1). Алкілування відбувається у рідкій фазі у присутності каталізатора $AlCl_3$ – (IV). Каталізатор безперервно виводиться із процесу, регенерується та повертається до процесу. Реакційну суміш потім обробляють водою (V) для видалення розчину хлористого алюмінію (VI), промивають розчином Na_2CO_3 у апараті (2). Із продуктів алкілування у ректифікаційних колонах (3 – 5) виділяють залишок бензену (VIII), етилбензен (IX) та поліетилбензени (X). Бензен та поліетилбензени повертають до реактора алкілування, а виділений етилбензен змішують з перегрітою водяною парою (XI) у змішувачі (6) та подають на дегідрування до реактора (7). Продукти дегідрування охолоджують у теплообміннику (8) та конденсують у апараті (9). В сепараторі (10) відокремлюють органічну фазу від водного конденсату (XII). З водного конденсату відганяють розчинені вуглеводні, а воду використовують в кип'ятильниках ректифікаційних колон. Незконденсований газ застосовують як паливо (XIII). Органічну фазу розділяють у колоні (11). Верхній продукт з цієї колони підлягає додатковому розділенню у колонах (12) та (13). У колоні (12) відганяють суміш бензену-толуену, а залишок етилбензену в кубі повертають до реактора дегідрування. Суміш бензен-толуен розділяють у колоні (13). Бензен (XIV) повертають на стадію алкілування, а толуен (XV) виділяють як побічний продукт. В колоні (14) очищують стирол-сирець.

Витратні показники на 1 т стиролу: етилен – 307,0 кг; бензен – 820,0 кг; каталізатори – 420,0 кг; пара – 1700,0 кг; паливо – 1530,0 ккал; охолоджувальна вода – 65000,0 кг; електроенергія – 66,0 кВт·год.

Як побічні продукти отримують 52 кг толуену, 9 кг 27 %-ного водного розчину $AlCl_3$ та 1510 водного конденсату.

Технологічна схема уловлювання бензену при виробництві малеїнового ангідриду

Газ на виході із реактора промивають водою для уловлювання малеїнового ангідриду. Потім газ (I) послідовно вводять до скрубєрів (1) та (2). У скрубєрі (1) газ промивають протитечією розчину карбонату натрію (II) з метою уловлювання мурашиної, оцтової та акрилової кислот, а також парів малеїнового ангідриду. Далі газ промивають водою (III) у скрубєрі (2) для вилучення домішок карбонату натрію. Промиті газу підігріваються у теплообміннику (3) до 40 °С для того, щоб вологість була нижче 7 %, і спрямовуються до абсорбції, що складається із трьох-чотирьох абсорбєрів (4). Пари бензену уловлюються активованим вугіллям, а очищені газу (IV) викидаються до атмосфери. Адсорбєри працюють 3 год., після чого із них виділяють бензен і регенерують активоване вугілля. Регенерацію здійснюють у три етапи. Спочатку адсорбєнт обробляють водяною парою (V).

Схема реакції:

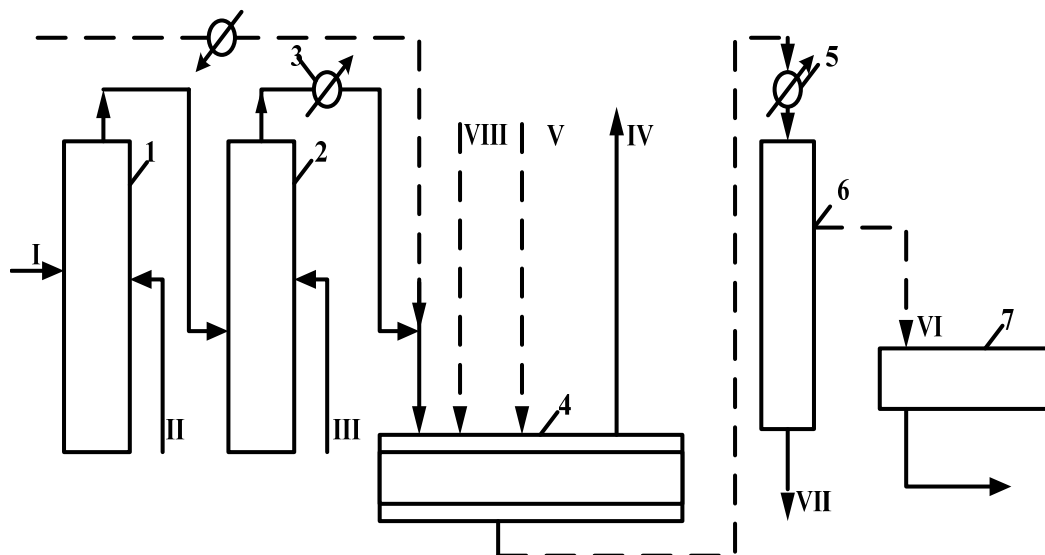
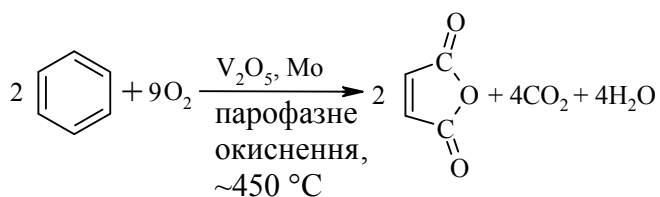


Рисунок 3.7 - Технологічна схема уловлювання бензену при виробництві малеїнового ангідриду:

Устаткування: 1, 2 – скрубери; 3 – теплообмінник; 4 – адсорбер; 5 – конденсатор; 6 – сепаратор; 7 – ємність.

Матеріальні потоки: I – газ; II – розчин карбонату натрію; III – вода; IV – очищені гази; V – водяна пара; VI – бензен; VII – вода; VIII – повітря

Пари бензену та води конденсуються у конденсаторі (5). У сепараторі (6) відокремлюють бензен (VI) та воду (VII). Бензен повертають на окиснення, а воду – на стадію вилучення пари малеїнового ангідриду. Далі вологий адсорбент продувають гарячим повітрям (VIII), охолоджують до 40 °С, та потім адсорбери підключають до процесу.

При капітальних витратах на устаткування виділення бензену (330 тис. т/рік), воно окупиться за півтора року.

Запитання для самоконтролю

1. Навести схеми реакцій н-пропілбензену з такими реагентами:

- | | |
|--|---------------------------------|
| а) H_2 (Ni, 200 °С, 100 атм); | б) розчин перманганату калію; |
| в) нітруюча суміш; | г) розбавлена нітратна кислота; |
| д) Br_2 (Fe); | є) Br_2 (hv). |

Відповідь обґрунтувати. Порівняти механізм реакцій (д) і (є).

2. Запропонувати способи добування етилбензену із таких сполук:
- а) бензену і етилхлориду;
 - б) ацетофенону ($C_6H_5-COCH_3$);
 - в) стиролу;
 - г) α -фенілетилового спирту ($C_6H_5CH(OH)CH_3$);
 - д) β -фенілетилхлориду ($C_6H_5CH_2CH_2Cl$).
- Навести схеми відповідних реакцій, вказати умови їх перебігу. Навести механізм реакції (а) та її енергетичну діаграму.
3. Вказати, які арени утворюються при дії на бензен пропілхлориду в присутності $AlCl_3$. Навести схему та механізм реакції, дати назви сполукам.
4. Запропонувати схеми синтезу етилбензену із сполук (а – д), використовуючи будь-які аліфатичні сполуки та неорганічні реагенти:
- а) бензен;
 - б) стирол;
 - в) фенілацетилен;
 - г) α -фенілетиловий спирт;
 - д) 1-хлор-1-фенілетан.
- Для реакції (а) навести механізм та енергетичну діаграму. Дати назви всім процесам та сполукам.
5. Встановити будову арени загальної формули C_9H_{12} , якщо при окисненні він утворює бензентрикарбонову кислоту, а при бромованні в присутності $AlBr_3$ лише одне монобромпохідне. Навести механізм формування C_9H_{12} , дати назви всім сполукам. Запропонувати спосіб добування C_9H_{12} .
6. Встановити будову похідного бензену, який знебарвлює бромну воду, при окисненні хромовою сумішшю утворює бензойну кислоту, а при окисненні за Вагнером – 3-феніл-1,2-пропандіол. Запропонувати спосіб добування цієї сполуки.
7. Навести схему та механізм ацетилювання бензену за реакцією Фріделя-Крафтса. За допомогою енергетичної діаграми цього процесу порівняти стійкість π - та σ -комплексів, які утворюються на проміжних стадіях ацилювання.
8. Пояснити, чому алкілювання бензену ізо-бутилбромідом за реакцією Фріделя-Крафтса приводить до утворення трет-бутилбензену. Запропонувати механізм такого перетворення. Яким способом можна добути ізо-бутилбензен? Навести схему відповідної реакції, вказати умови її перебігу.
9. Пояснити будову продуктів алкілювання бензену:
- а) 2-бутен-1-олом в присутності ортофосфатної кислоти;
 - б) 2-метилбутеном-2 в присутності сульфатної кислоти;

в) неопентилхлоридом в присутності хлориду алюмінію.
Навести схеми та механізми відповідних реакцій.

10. Встановити будову вуглеводнів А і Б загальної формули C_6H_6 , якщо вуглеводень А миттєво знебарвлює бромну воду і розчин $KMnO_4$, а Б – інертний відносно цих реагентів. Обидва вуглеводні не реагують з аміаком аргентуму, для Б характерні реакції S_E . Навести схеми відповідних процесів та загальний механізм реакції S_E для вуглеводню Б.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 72-81.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 252-268.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 595-662.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 107-122.

Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 168-187.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. 330-390.
3. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Под ред. проф. Е. Н. Мокрого – Львов : ЛГУ, 1989. – С. 111-120.

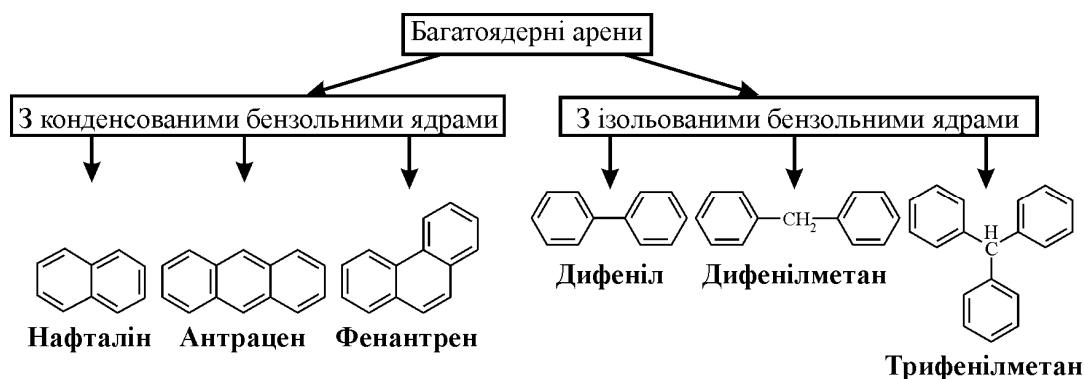
3.3 Багатоядерні ариени. Нафталін

Багатоядерні ариени – це органічні сполуки, які складаються з кількох конденсованих або ізольованих бензенових кілець.

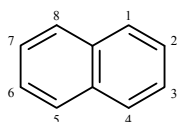
3.3.1 Класифікація. Номенклатура

Багатоядерні ариени (поліциклічні ариени) поділяють, в залежності від їх сполучення, на дві групи:

- з конденсованими бензольними ядрами (мають два або більше атомів Карбону, що одночасно належать сусіднім циклам);
- з ізольованими бензольними ядрами (приєднані один до одного безпосередньо – дифеніл, або є похідними метану, в якому атоми Гідрогену заміщені на фенільний радикал).



Багатоядерні ариени розглянемо на прикладі нафталіну.



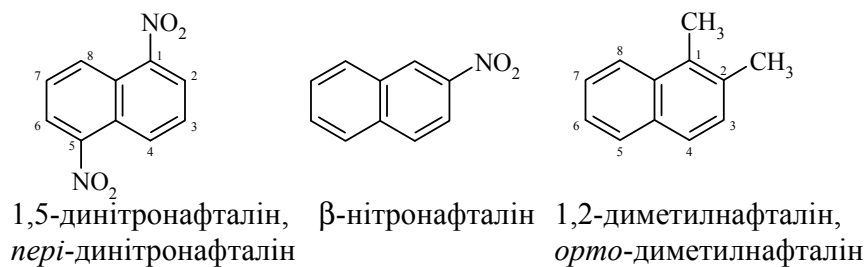
На відміну від бензену атоми Карбону у нафталіні не рівноцінні. Тому положення 1, 4, 5, 8 – позначають буквою α (альфа), а 2, 3, 6, 7 – β (бета). При цьому вважається, що всі положення α рівнозначні, це стосується і положень β .

Враховуючи окрему рівнозначність всіх α та β положень, наприклад, монозаміщений метилнафталін має два ізомери (α - та β -).



В номенклатурі дизаміщених похідних нафталіну окрім цифр, що позначають положення замісників у нафталіновому ядрі, використовують префікси:

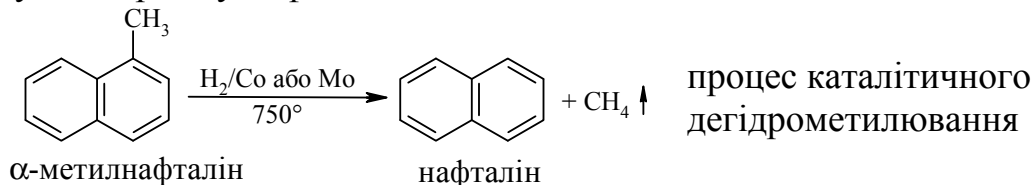
- *орто*- (положення – 1,2)
- *мета*- (положення – 1,3)
- *пара* - (положення – 1,4)
- *пері* - (положення – 1,5)
- *арфі* -(положення – 2,6)



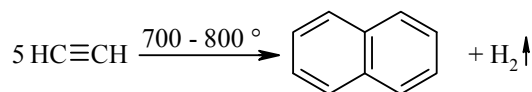
Назва за замісничовою номенклатурою IUPAC: цифри, що вказують положення радикалів + вуглеводневі радикали + нафталін.

3.3.2 Методи добування нафталіну

В промисловості нафталін добувають із кам'яновугільної смоли (Гарден, 1819 р.), у якій вміст нафталіну становить близько 10 %, або із продуктів піролізу нафти:



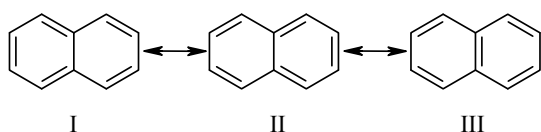
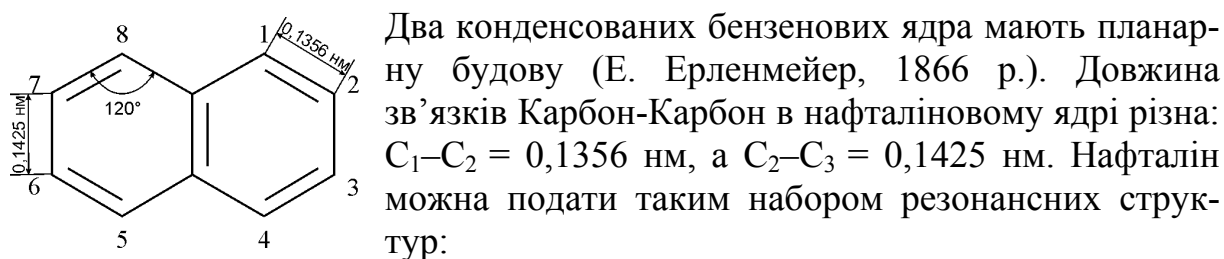
При пропусканні ацетилену через нагріті до 700-800 °С трубки крім бензену (тримеризація) утворюється також нафталін (пентамеризація):



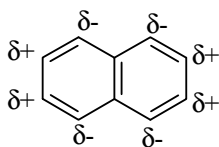
Фізичні властивості нафталіну

Нафталін – кристалічна речовина з характерним запахом, сублімується при 81 °С. Не розчинний у воді, добре розчинний у неполярних органічних розчинниках.

3.3.3 Будова нафталіну



структури I та II найбільш стабільні (дієнова будова в одному ядрі), порівняно зі структурою III.



Нерівноцінність атомів Карбону у нафталіновому ядрі пов'язана з розподілом електронної густини: в α -положенні її надлишок (δ^-), а в β -положенні недостача (δ^+). Енергія супряження в нафталіні складає 255 кДж/моль, тобто $255 : 2 = 127,5$ кДж/моль у розрахунку на один ароматичний цикл.

Таким чином, нафталін менш ароматична сполука у порівнянні з бенzenом ($E_{\text{супряж.}} = 152$ кДж/моль), а різниця в енергіях супряження складає: $152,0 - 127,5 = 24,5$ кДж/моль у розрахунку на один ароматичний цикл.

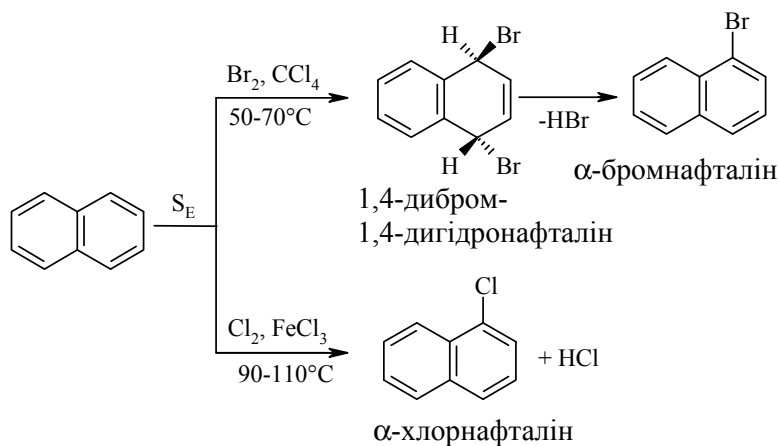
3.3.4 Хімічні властивості нафталіну

Ароматичний характер нафталіну передбачає перебіг реакцій електрофільного заміщення – S_E , а також більшу здатність (у порівнянні з бенzenом) до реакцій приєднання та меншу стійкість до реакцій окиснення.

Реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, сульфонування) відбуваються переважно в α -положення нафталінового ядра, що пояснюється більшою стійкістю α - σ -комплекса у порівнянні із β - σ -комплексом ($\Delta E = 41,5$ кДж/моль).

Галогенування

В залежності від природи галогену та умов проведення реакції утворюються α -галогенопохідні нафталіну:

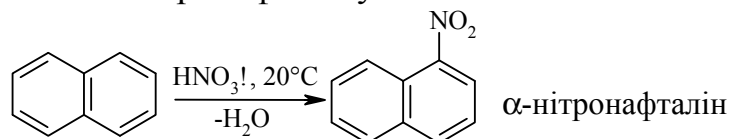


Бромовання відбувається в неполярному розчиннику без каталізатора спочатку з приєднанням в положення 1,4 молекули бромованню, а потім з відщепленням HBr .

Хлорування відбувається в присутності каталізатора FeCl_3 переважно в α -положення.

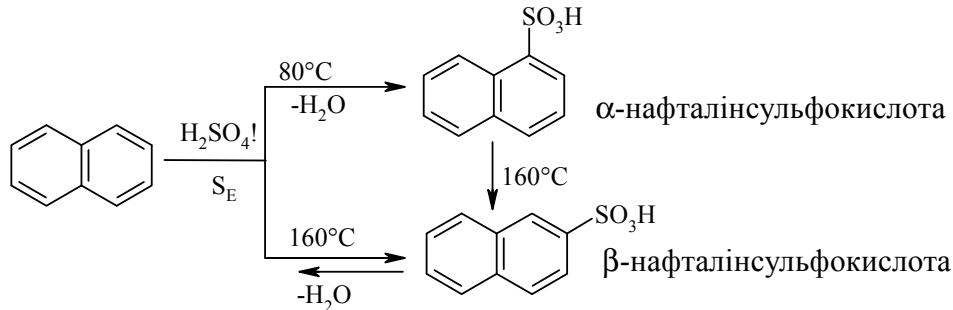
Нітрування

Реакція відбувається легко, при кімнатній температурі з виділенням тепла та утворенням α -нітронафталіну:



Сульфування

Реакція відбувається під дією концентрованої сульфатної кислоти, причому, в залежності від температури реакції, утворюються продукти α - або β -заміщення:



При нагріванні до 160°C α -ізомер повністю переходить в β -ізомер.

Розглянемо залежність утворення α - та β -ізомерів нафталінсульфо-кислоти за допомогою енергетичної діаграми реакції сульфування нафталіну, рис. 3.8.

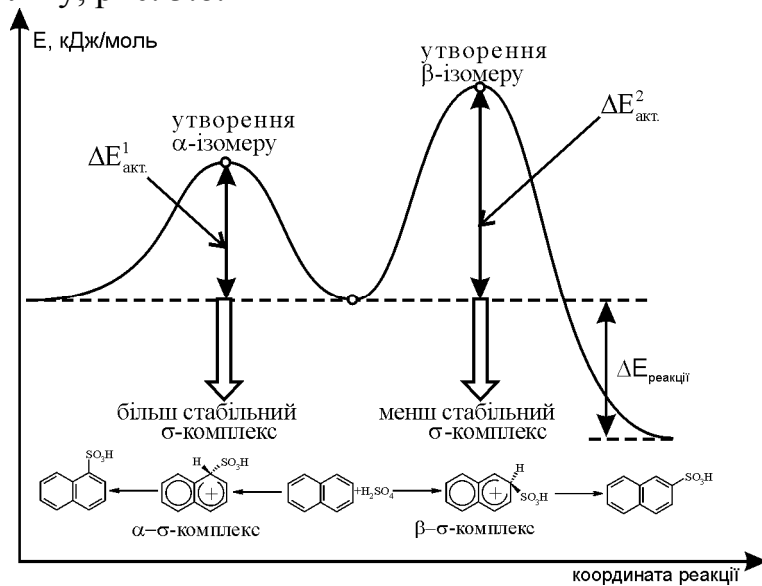
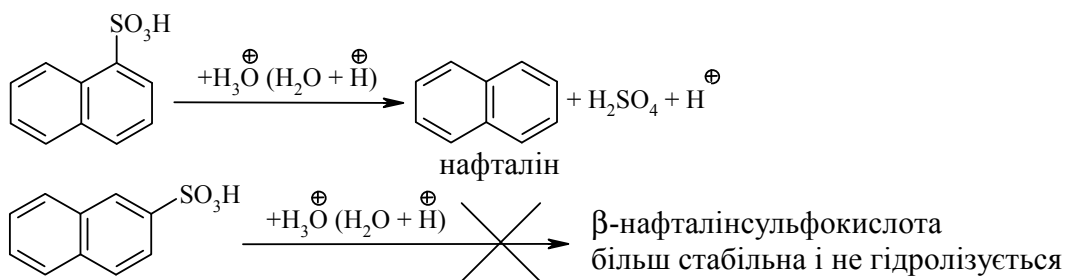


Рисунок 3.8 - Енергетична діаграма сульфування нафталіну

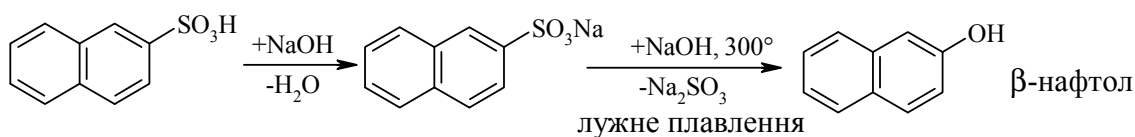
Із збільшенням температури до 160°C реакція утворення α -нафталінсульфо-кислоти конкурує з реакцією утворення β -нафталінсульфо-кислоти. У цьому випадку β -нафталінсульфо-кислота, як продукт реакції, значно стабільніша (на ΔE реакції), ніж α -нафталінсульфо-кислота, тому реакція буде контролюватись *термодинамічним фактором*.

Більша стабільність β -ізомеру у порівнянні із α -ізомером підтверджується і реакцією гідролізу цих сполук:

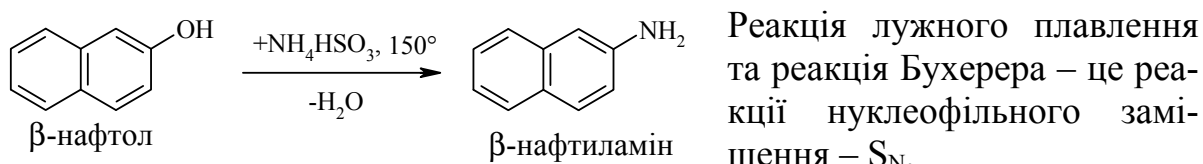
Реакція утворення α - та β -ізомерів нафталін-сульфо-кислоти підлягає *кінетичному та термодинамічному контролю*. При низьких температурах (до 80°C) швидкість реакції визначається енергією активації $\Delta E^1_{акт}$ (утворення більш стабільного σ -комплексу), яка значно менша ніж $\Delta E^2_{акт}$, тобто *реакція утворення α -нафталінсульфо-кислоти контролюється кінетичним фактором*.



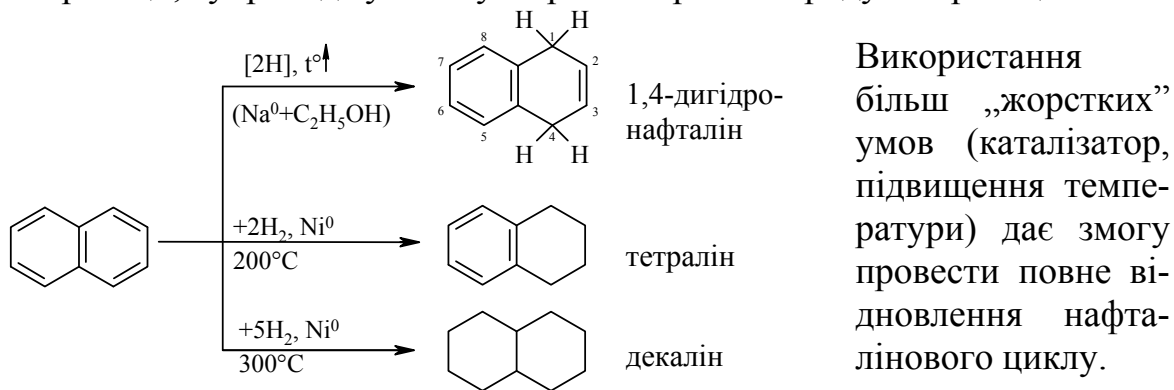
Враховуючи той факт, що сульфування нафталіну – це єдина реакція, що дає змогу ввести замісник в β -положення, вона має важливе препаративне значення для добування інших β -похідних нафталіну:



Далі β -нафтол може вступати в інші хімічні перетворення (реакція Бухерера, 1904 р.):

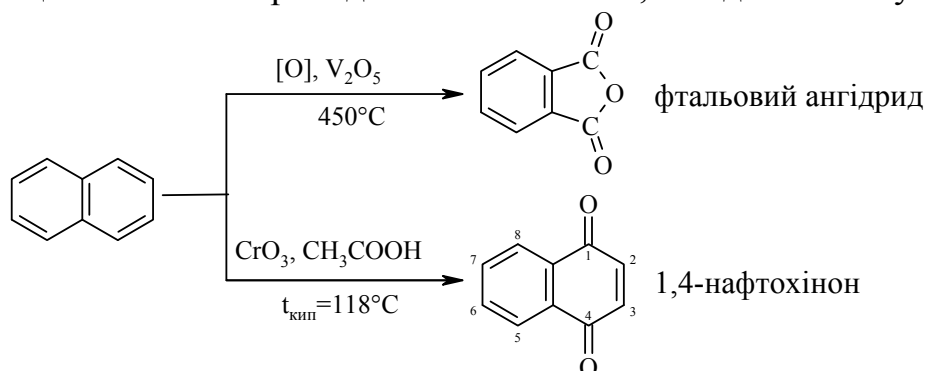


Гідрування (відновлення) нафталіну, в залежності від умов проведення реакції, супроводжується утворенням різних продуктів реакції:

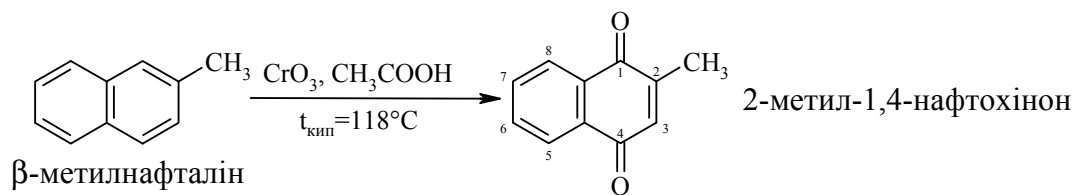


Реакції окиснення нафталіну

Реакції окиснення проходять значно легше, ніж для бензену:

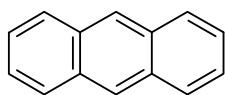


Слід відзначити, що при наявності у нафталіновому ядрі алкільних замісників, окиснюється в першу чергу саме ядро, а алкільна група залишається без змін:

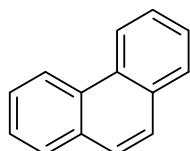


3.3.5 Екологічні питання

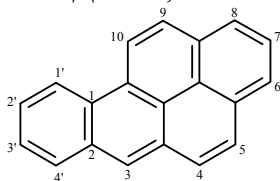
Екологічні питання хімії багатоядерних вуглеводнів (аренів) пов'язані, перш за все, з їх добуванням та використанням у синтезі фталового ангідриду, лікарських препаратів, дубильних речовин, інсектицидів, барвників алізаринового та індантренового ряду. Наведемо деякі найважливіші сполуки цього класу.



антрацен
 $T_{\text{пл}} = 216,6^{\circ}\text{C}$
 $\text{ГДК} = 0,1 \text{ мг/м}^3$



фенантрен
 $T_{\text{пл}} = 100^{\circ}\text{C}$
 $\text{ГДК} = 0,8 \text{ мг/м}^3$

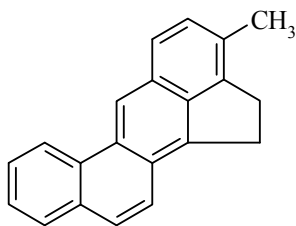


бензпірен
 (1,2-бензпірен)
 $T_{\text{пл}} = 179^{\circ}\text{C}$
 $\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 0,00015 \text{ мг/м}^3$

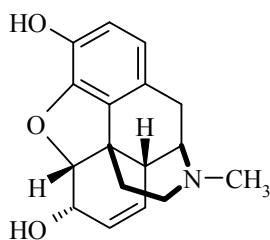
Безбарвні кристалічні пластинки, малорозчинні у більшості органічних розчинників; розчинність у воді складає 0,175 мг/л. При вдиханні пилу людиною антрацен викликає подразнення слизових оболонок, а при довготривалому контакті – пігментацію ділянок шкіри. Слаботоксична речовина, технічний антрацен значно токсичніший чистого, що пов'язано із наявністю у його складі домішок.

Блискучі кристалічні таблетки. Розчинний у більшості органічних розчинників (етер, бензен, хлороформ, ацетон), малорозчинний у воді. Використовується у виробництві деяких барвників. У 40 % робітників смолопереробних заводів відмічено лейкоцитоз.

Блідо-жовті кристалічні голки або пластинки. Мало розчинні у воді, але розчинні в органічних неполярних розчинниках. Вперше при переробці кам'яновугільної смоли (м. Ямагіва, Японія, 1915 р.) були зафіксовані захворювання на рак шкіри. Пізніше було встановлено, що синтетичні багатоядерні ариени, такі як дибенз[а, h]антрацен та інші багатоядерні конденсовані ариени є сильними канцерогенами, які викликають утворення ракових пухлин.



метилхолантрен
 $T_{пл} = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$



морфін
 $T_{пл} = 254\text{ }^{\circ}\text{C}$

Світло-жовті кристали вперше отримав Віланд, встановив структуру Кук (1934 р.) і одночасно показав його високу канцерогенність. Метилхолантрен, який добувають із холестерину або з холевої кислоти, є однією із найсильніших канцерогенних речовин. Він відноситься до найбільш канцерогенних сполук цього класу. ГДК для метилхолантрен в колишньому СРСР не визначена.

У вигляді гідрохлориду застосовується в медицині як болезаспокійливий засіб. При регулярному вживанні розвивається наркоманія. Структуру вперше встановив Робінсон (1925 р.), який показав, що в основі може знаходитись фенантренове ядро. При дії на морфін оцтового ангідриду утворюється діацетильне похідне, яке має назву героїн і відноситься до одного із найнебезпечніших наркотиків. У медичних закладах зберігається в сейфах (список А) в склянках із оранжового скла. При використанні морфіну як лікарського препарату *вища доза* для дорослих: разова – 0,02 г; добова – 0,06 г [3].

Таким чином слід зазначити, що багатоядерні вуглеводні (арени) складають чисельну групу речовин, які виявляють сильну канцерогенну дію [4].

Запитання для самоконтролю

1. Порівняти будову і ненасичений характер бензену і нафталіну, відношення до дії окисників. Навести схеми реакцій окиснення нафталіну, α -нітронафталіну, α -нафтіламіну.
2. Навести способи добування трифенілкарбінолу. Порівняти хімічні властивості трифенілкарбінолу та метанолу. Відповідь обґрунтувати.
3. З нафталіну через 1,5-динітронафталін добути 5-нітро-1-гідроксинафталін. Пояснити кожен етап.
4. З нафталіну і бензену (через стадію утворення бензоїлбензойної кислоти), одержати антрахінон та використати його для добування алізарину. До якого типу барвників належить алізарин?
5. Порівняти швидкості реакцій монохлорування при освітленні сполук:
 - а) толуол;
 - б) дифенілметан;
 - в) трифенілметан.
 Навести рівняння та механізми реакцій. Відповідь обґрунтувати.

6. Навести схеми реакцій, необхідних для перетворення нафталіну в β -нітронафталін. Однією з проміжних сполук є β -нафтол. Пояснити кожну стадію.
7. Які продукти утворюються при окисненні нафталіну, антрацену, фенантрена в різних умовах? Написати схему реакцій та назвати продукти. Пояснити напрямок реакції окиснення.
8. Пояснити, чому безбарвний розчин трифенілметану стає червоним при додаванні до нього аміду натрію? Навести схему реакції, назвати продукт.
9. Порівняти будову та властивості дифенілу та бензену. Навести рівняння відповідних реакцій.
10. Навести для 1-метилнафталіну реакції:

а) бромовання;	в) ацилювання;
б) нітрування;	г) сульфування.

 Розглянути механізм реакцій а) і в).

Література до теми лекції.

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **81-83**.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **269-281**.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **742-770**.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **123-175**.

Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **175-177**.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **983-1010**.
3. Машковский В. Д. Лекарственные средства / Машковский В. Д. – М. : Медицина. – 1967. – Т. 1. – С. **91**.
4. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н. В. Лазаревой, Э. Н. Левиной. – Л. : Химия, 1976. – Т. 1. – С. **140-168**.

4 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ

4.1 Галогенопохідні вуглеводнів

Галогенопохідні вуглеводнів – це органічні сполуки, до складу яких входить один або кілька атомів галогену, з'єднаних із вуглеводневим радикалом.

4.1.1 Класифікація. Номенклатура

Загальна формула R–Hal. В залежності від природи радикалу R галогенопохідні вуглеводнів розділяють на насичені, ненасичені, ароматичні тощо.

В залежності від природи атомів галогену (F, Cl, Br, I) та їх кількості галогенопохідні бувають: моно- (CH₃CH₂CH₂Br, 1-бромпропан), ди- (ClCH₂CH₂Cl, 1,2-дихлоретан) та полі- (CF₂=CF₂, перфторетилен) похідними. В залежності від того, з яким атомом Карбону сполучений атом галогену, галогенопохідні вуглеводнів поділяють на первинні, вторинні та третинні. Фізичні константи галогенопохідних вуглеводнів, а також їх номенклатуру наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Назви та фізичні константи деяких галогенопохідних вуглеводнів

Формула	Номенклатура IUPAC		T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	замісникова	радикально-функціональна		
H ₃ C–F	фторметан	метилфторид	-141,8	-78,5
H ₃ C–Cl	хлорметан	метилхлорид	-97,7	-23,7
H ₃ C–Br	бромметан	метилбромід	-93,7	3,6
H ₃ C–I	йодметан	метилйодид	-66,5	42,5
CH ₃ CH ₂ –Cl	хлоретан	етилхлорид	-138,7	12,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ –Cl	1-хлорпропан	пропілхлорид	-122,8	47,2
$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_3 \\ & & \\ & \text{Cl} & \end{matrix}$	2-хлорпропан	ізопропілхлорид	-117	35,4
H ₂ C=CH–Cl	хлоретен	вінілхлорид	-159,7	-13,8
$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{H}_2\text{C} & =\text{CH} & -\text{CH}_2-\text{Cl} \end{matrix}$	3-хлор-1-пропен	алілхлорид	-136,4	44,6
CH ₂ Cl ₂	дихлорметан	метиленхлорид	-96,8	40,2
CHCl ₃	трихлорметан	хлороформ*	-63,5	61,2
CCl ₄	тетрахлорметан	чотирихлористий вуглець*	-22,9	76,7
	хлорбензен	фенілхлорид	-45,2	131,7
	1-бром-1-фенілетен	α-бромстирол**	-43,5	160***

* Тривіальні назви.

** За раціональною номенклатурою.

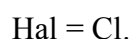
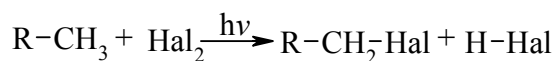
*** При 75 мм рт. ст.

Назва за номенклатурою ІУРАС (радикально-функціональна): *алкільний радикал + галоген*.

4.1.2 Методи добування галогенопохідних вуглеводнів

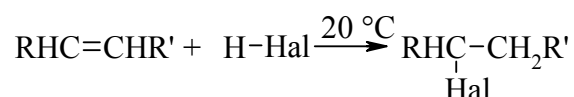
Як правило, існуючі синтетичні методи добування хлор-, бром- та йодпохідних вуглеводнів, не придатні для добування фторпохідних вуглеводнів. Ці методи розглядаються окремо.

Галогенування алканів (тема „Алкани”), S_R :



Недоліки методу: а) утворюється суміш моно- та полігалогенопохідних; б) неможливість добування йодпохідних.

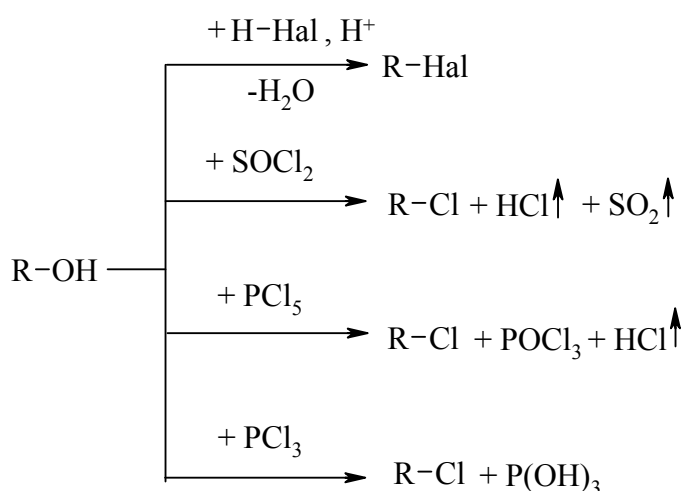
Гідрогалогенування алкенів (тема „Алкени”), A_E :



Особливості методу: а) отримують будь-які моногалогенопохідні (Hal = F, Cl, Br, I); б) реакційна здатність зменшується у ряду HI > HBr > HCl > HF; в) у випадку реакцій A_E приєднання H-Hal проходить за правилом Марковникова.

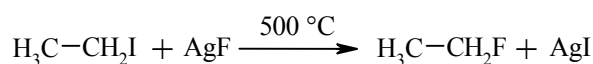
Заміщення функціональних груп галогенами

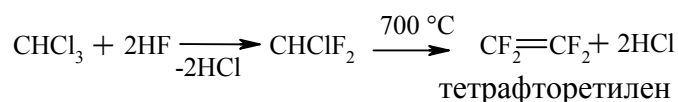
Добування із спиртів



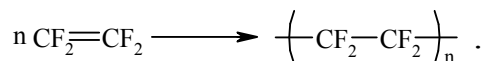
Hal = Cl, Br, I. Швидкість реакції для H-Hal зменшується у ряду: HI > HCl > HBr; ряд реакційної спроможності для спиртів різної будови: третинний > вторинний > первинний; (реакція з хлористим тіонілом зручна, оскільки всі побічні продукти газоподібні, які легко вилучаються при нагріванні).

Заміщення одного галогену на інший (добування фторпохідних вуглеводнів)

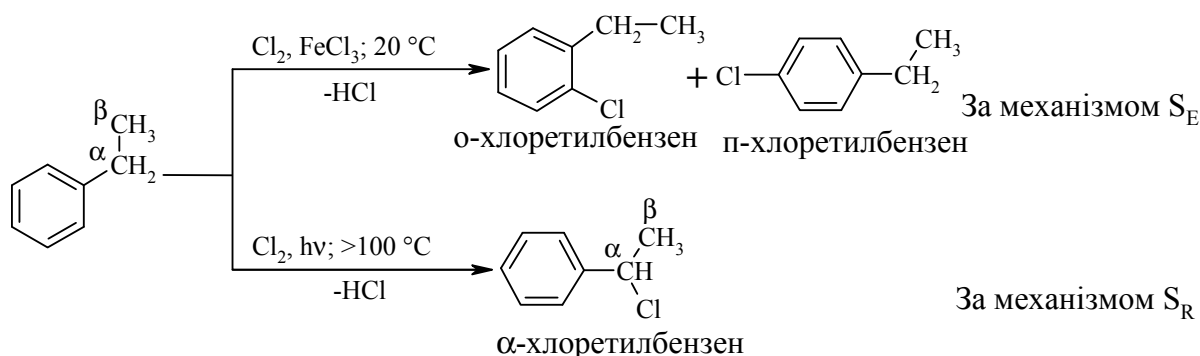




тетрафторетилен – мономер в процесі полімеризації та добуванні промислового політетрафторетилену, Ф-4:



Добування ароматичних галогенопохідних галогенуванням бензенового ядра або бокового ланцюга.



У випадку каталітичної реакції (механізм S_E) хлорування відбувається в ядро, а в умовах опромінювання (механізм S_R) – у α -положення вуглеводневого радикалу.

Фізичні властивості галогеновуглеводнів

Галогеновуглеводні мають полярні зв'язки $\text{C}-\text{Hal}$, що обумовлює значний їх дипольний момент. Вони є типовими діелектриками, мають характерний, трохи солодкуватий запах, низькі температури плавлення та кипіння, малорозчинні у воді, але розчиняються у більшості органічних розчинників, розчиняють жири. Характеристики хімічних зв'язків моногалогенопохідних наведені у табл. 4.2.

4.1.3 Характеристика зв'язків Карбон–галоген $\text{C}-\text{Hal}$

Таблиця 4.2 – Характеристики зв'язків Карбон - галоген

<p>$\mu = l \cdot e$</p>	Зв'язок	Довжина, l , нм	Енергія, E , кДж/моль	Полярність, μ , D	Поляризованість* R_D , см^3
	C-F	0,140	486	2,19	1,72
	C-Cl	0,177	327	2,27	6,53
	C-Br	0,191	285	2,22	9,57
	C-I	0,212	214	2,05	14,55

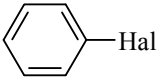
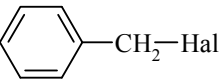
Галогеналкани – полярні сполуки, які характеризуються значним дипольним моментом. Дипольні моменти та ступінь полярності зв'язків

* R_D – коефіцієнт атомної рефракції, розрахований з показника заломлення для D-лінії спектра натрію [7].

C–Hal зростають із збільшенням електронегативності галогену. Винятком є зв'язок C–F та C–Cl, що пояснюється збільшенням довжини зв'язку при переході від елемента другого періоду до елемента третього періоду.

Поляризовність зростає пропорційно зменшенню електронегативності галогенів. Хімічні властивості галогенопохідних вуглеводнів залежать як від поляризації, так і від поляризовності зв'язків і, насамперед, зв'язку C–Hal (табл. 4.3). Серед багатьох факторів, що впливають на поляризацію та поляризовність, заслуговують на увагу такі, як природа галогену і тип гібридизації атома Карбону, природа атакуючої частинки, розчинника, умов каталізу тощо.

Таблиця 4.3 – Енергія зв'язку C–Hal деяких галогенопохідних вуглеводнів

Характеристика Сполука	Гібридизація Карбону	Енергія зв'язку, кДж/моль			
		C–F	C–Cl	C–Br	C–I
C ₂ H ₅ Hal	sp ³	460,5	336,6	272,1	221,9
CH ₂ =CH–Hal	sp ²	489,8	372,6	309,8	–
CH ₂ =CH–CHHal	sp ³	–	251,2	192,6	173,7
 –Hal	arom	510,7	347,4	297,2	265,4
 –CH ₂ –Hal	sp ³	–	284,6	213,5	190,0

Довжина зв'язку C–Hal галогенопохідних вуглеводнів в залежності від природи галогену та типу гібридизації атома Карбону, з яким з'єднаний галоген та дипольні моменти відповідних зв'язків, наведені у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Параметри зв'язку C–Hal в органічних сполуках

Характеристика Тип сполуки	Довжина зв'язку C–Hal, нм		Дипольний момент, D	
	Hal=Cl	Hal=Br	Hal=Cl	Hal=Br
C ₂ H ₅ Hal	0,177	0,191	2,27	2,22
CH ₂ =CH Hal	0,169	0,186	1,44	1,41
C ₆ H ₅ Hal	0,169	0,186	1,73	1,71

Висновки із даних, наведених в табл. 4.3 – 4.4:

– галогенопохідні вуглеводнів мають високу реакційну здатність за винятком фторпохідних. Висока енергія зв'язку C–F (486 кДж/моль) та низька поляризовність (1,72 см³) обумовлюють пасивність цих сполук в хімічних реакціях;

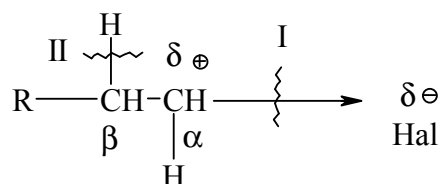
– для зв'язку C–Hal характерне гетеролітичне розщеплення за схемою:



– легкість розриву зв'язку C–Hal закономірно збільшується від фтородо йодопохідних в порядку зменшення електронегативності галогенів.

4.1.4 Хімічні властивості галагенопохідних вуглеводнів

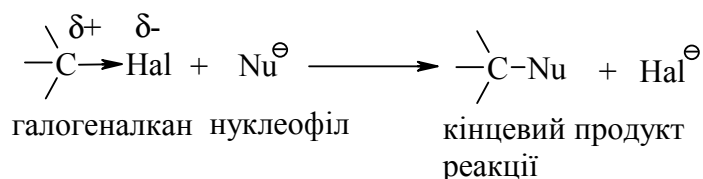
Хімічні властивості алкілгалагенідів обумовлені реакціями за участю C–Hal, C_α–H та C_β–H зв'язків за схемою:



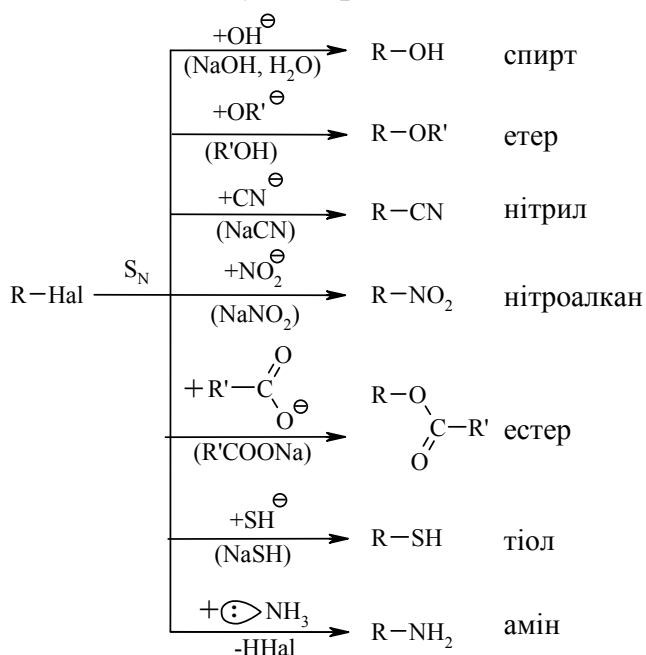
Велика електронегативність атомів галогенів (–I-ефект) обумовлює наявність позитивного заряду (електрофільного центра) на атомі Карбону C–Hal зв'язку, що і визначає основний тип реакцій галагенопохідних вуглеводнів:

- I: нуклеофільне заміщення галогену (S_N);
- I + II: іонне відщеплення HHal (α, β-елімінування (E)) за участю C_β–H-зв'язку з утворенням алкену;
- характерні деякі реакції відновлення та реакції із активними металами (Li, K, Na, Mg).

Реакції нуклеофільного заміщення відбуваються з розривом зв'язку C–Hal за загальною схемою:



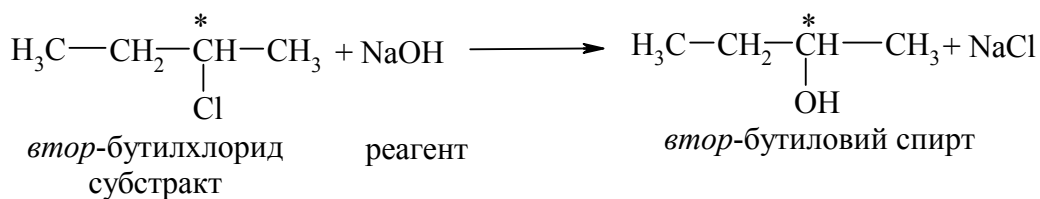
Реакції нуклеофільного заміщення здійснюються за такою схемою:



В залежності від природи галагенопохідних вуглеводнів (R–Hal), природи реагенту, а також умов проведення реакції, вони можуть проходити за S_N1 механізмом (асинхронно) або S_N2 механізмом (синхронно).

Механізм S_N2 (бімолекулярна реакція нуклеофільного заміщення).

Загальна схема реакції:



для первинних та вторинних галогенопохідних вуглеводнів реакції нуклеофільного заміщення відбуваються за механізмом S_N2 :

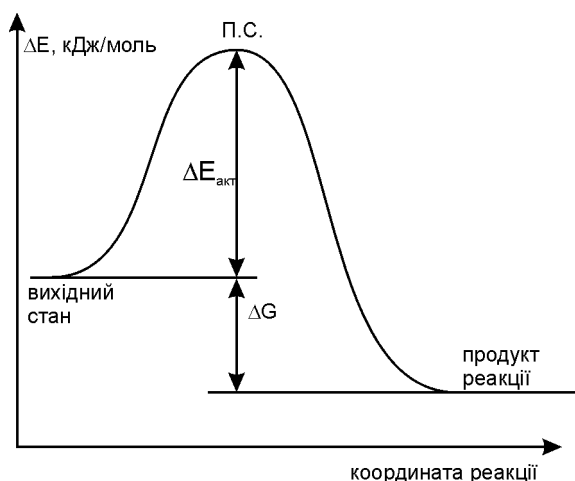
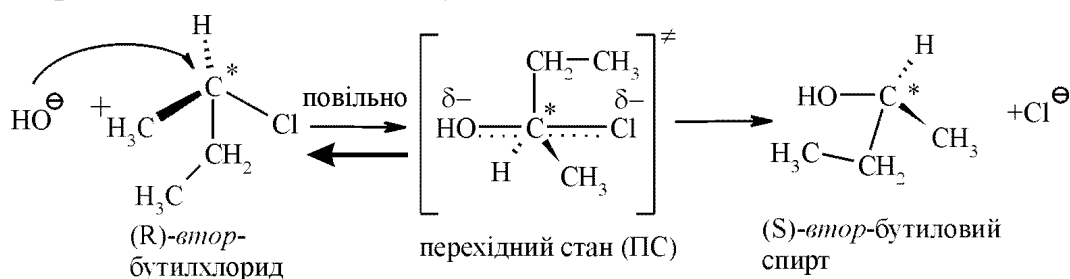
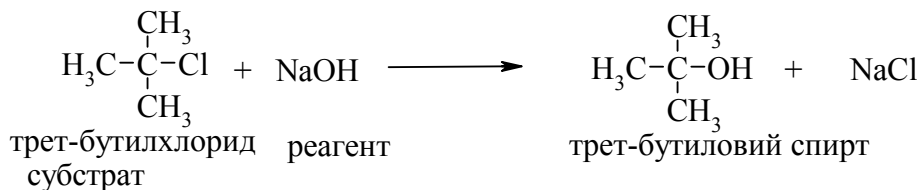


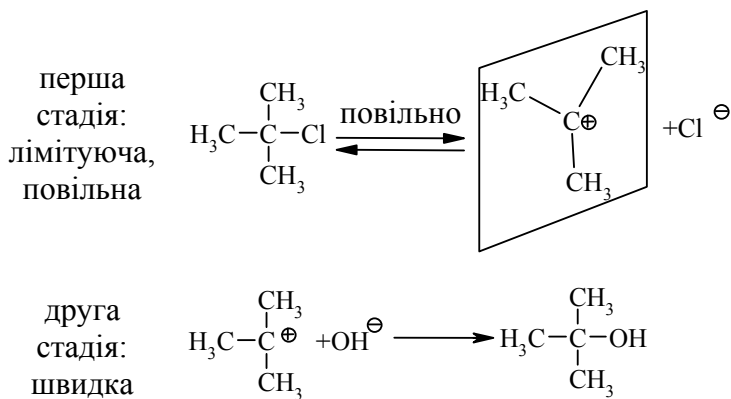
Рисунок 4.1 – Енергетична діаграма реакції S_N2

Нуклеофіл OH^- атакує асиметричний атом Карбону (C^* – електрофільний центр) з протилежної відносно галогена сторони з утворенням плоского перехідного стану (ПС), який стабілізується відщепленням галогенід-аніона. У наведеному прикладі заміщення хлору проходить біля асиметричного атома Карбону, тому у ході реакції відбувається обернення конфігурації молекули (Вальденівське обернення; Вальден, 1896 р.).

На рис. 4.1 наведено енергетичну діаграму реакції S_N2 . Швидкість цієї реакції відповідає реакції другого порядку: $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3][\text{OH}^-]$. Реакція бімолекулярна, тобто її швидкість залежить від концентрації як субстрату, так і реагенту.



Для третинних галогенопохідних вуглеводнів реакція відбувається за механізмом S_N1 :



На першій стадії проходить повільна іонізація трет-бутилхлориду до утворення плоского бутилкатиона.

На другій стадії бутилкатион миттєво взаємодіє з нуклеофілом, утворюючи продукт реакції.

У тому випадку, коли заміщення відбувається біля асиметричного атома Карбону ($R \neq R^1 \neq R^2$), то у процесі реакції S_N1 утворюється суміш оптичних ізомерів (рацемат):

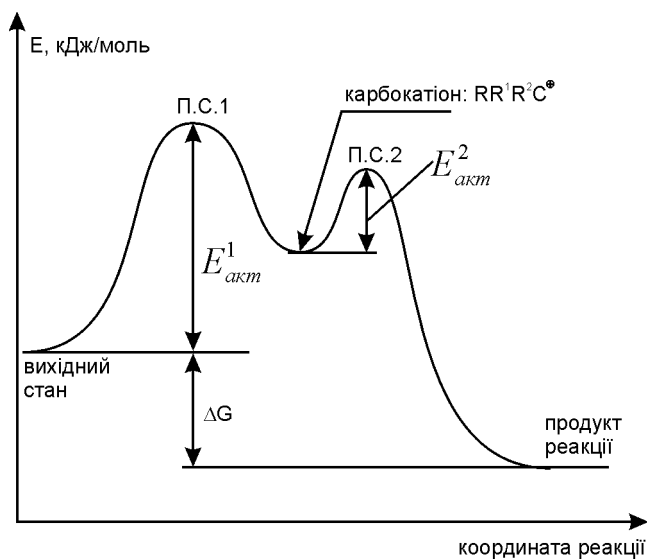
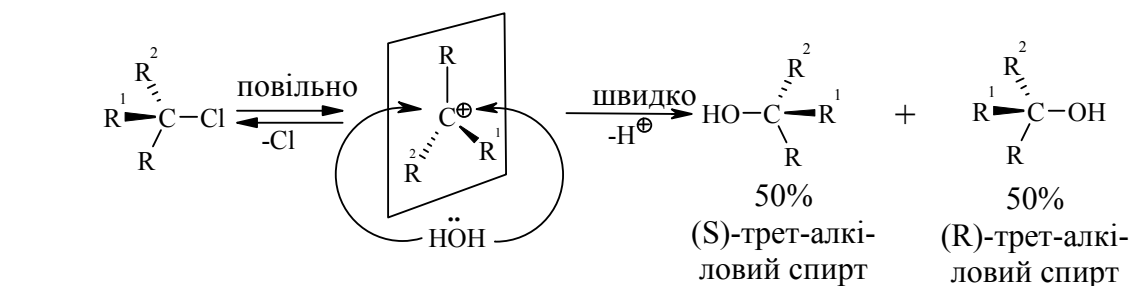


Рисунок 4.2 – Енергетична діаграма реакції S_N1

S_N1 -механізм визначається повільною іонізацією третинного галогенопохідного вуглеводню з утворенням плоского карбокатиона, у якому третинний атом Карбону знаходиться у sp^2 -гібридному стані. Далі нуклеофіл (OH^-) швидко атакує карбокатион рівновірогідно з обох боків площини, утворюючи суміш (50% + 50%) оптичних ізомерів (енантіомерів – молекул, симетричних відносно одна одної; дзеркальне відображення).

На рис. 4.2 наведена енергетична діаграма реакції S_N1 . Швидкість цієї реакції відповідає реакції першого порядку: $v = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$. Реакція мономолекулярна, тобто її швидкість залежить лише від концентрації субстрату. Нуклеофільне заміщення (S_N1 або S_N2) біля насиченого атома Карбону залежить від ряду факторів:

– *структури субстрата (галогеналкана)*. Для первинних галогенопохідних вуглеводнів ($R\text{-Hal}$) характерним є S_N2 -механізм. Із збільшенням розгалуженості радикалу R переважає S_N1 механізм, що пояснюється, по-

перше, збільшенням стабільності карбокатиону, що утворюється, а, по-друге – утворенням просторових факторів для перебігу реакцій за механізмом S_N2 у випадку третинних галогеналканів. Тому для *третинних галогенопохідних вуглеводнів* характерним є S_N1 -механізм. Часто механізми S_N2 та S_N1 конкурують;

– *нуклеофільність реагента та його концентрація*. Чим більшою є нуклеофільність реагента, тим більшою буде вірогідність перебігу реакції за S_N2 -механізмом. В той же час на реакції S_N1 нуклеофільність реагента не має вирішального впливу, і реакції за цим механізмом відбуваються при дії слабких нуклеофілів. При цьому доцільно навести ряд відносної нуклеофільності за рівнянням Свейна-Скотта:

Нуклеофіл	HS ⁻	CN ⁻	I ⁻	OH ⁻	Br ⁻	C ₅ H ₅ N	Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻
n*	5,10	5,10	5,04	4,20	3,89	3,60	3,04	2,72	2,00	1,03

* Відносна нуклеофільність реагента, (для H₂O, n = 0).

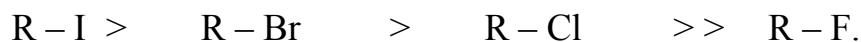
Окрім цього *високі концентрації реагента* сприяють S_N2 -реакціям, а *низькі* – S_N1 .

– *природа розчинника* впливає на сольватацію вихідних сполук та іонів, що утворюються при іонізації галогенопохідних вуглеводнів.

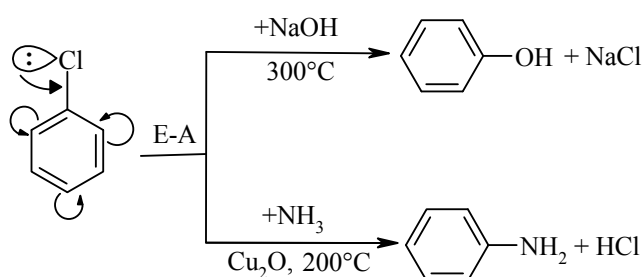
У випадку *реакцій, які відбуваються за S_N2 -механізмом*, менш полярний перехідний продукт сольватується менше, ніж вихідні сполуки. Тому, із збільшенням полярності розчинника, швидкість таких реакцій зменшується.

У випадку *реакцій за S_N1 -механізмом* при іонізації галогеналкану утворюється карбокатион (третинна структура), стабілізація якого проходить за рахунок сольватації тим більше, чим полярнішим є розчинник, що підвищує швидкість реакції.

– *природа галогену, який заміщується*, впливає на швидкість реакції пропорційно зменшенню поляризованості зв'язку C – Hal в ряду:



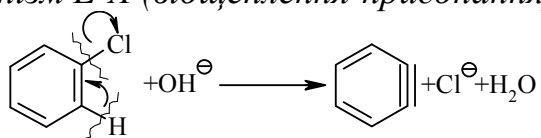
Реакції нуклеофільного заміщення атома галогену, зв'язаного з ароматичним ядром



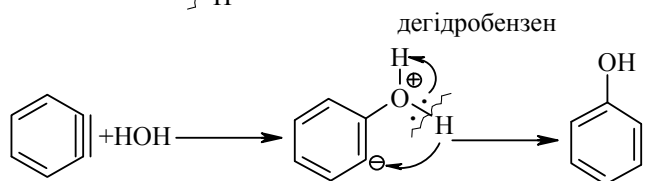
Галоген в ядрі за рахунок супряження малорухливий, тому галогенарени важко вступають у реакції нуклеофільного заміщення S_N . Наприклад, для хлорбензену буде характерною реакція відщеплення – приєднання (E-A) при дії нуклеофільного реагента.

Механізм E-A (відщеплення-приєднання):

E₂ повільна стадія



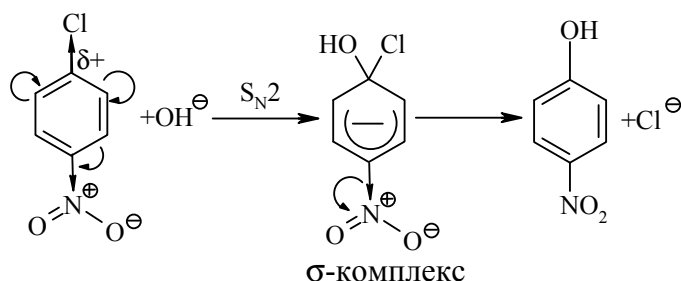
A швидка стадія



Віттіг (1942 р.) та Робертс (1953 р.) показали, що при цьому утворюється дегідробензен і реакція відбувається за механізмом E-A.

Це реакція другого порядку $v = k [C_6H_5Cl] [OH^-]$.

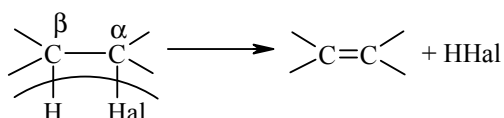
Введення в ароматичне ядро сильних електроноакцепторних груп ($-NO_2$, $-COOH$, $-CN$) значно полегшує реакцію нуклеофільного заміщення, але при цьому змінюється її механізм:



Реакція відбувається за S_N2-механізмом. Роль сильного акцептора електронів, наприклад NO₂, полягає у збільшенні позитивного заряду δ^+ на атомі Карбону, який безпосередньо зв'язаний з галогеном.

Реакції відщеплення (α , β -елімінування)

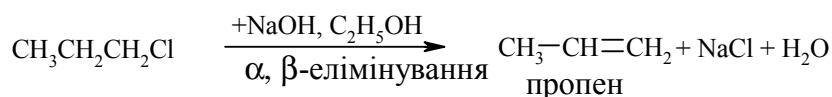
Відщеплення (α , β -елімінування) – це реакція протилежна реакції приєднання за подвійним зв'язком:



В залежності від природи субстрату та умов перебігу реакції вона відбувається за механізмом E₂ або E₁.

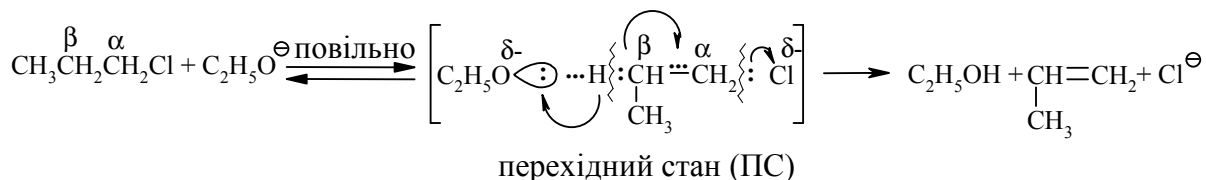
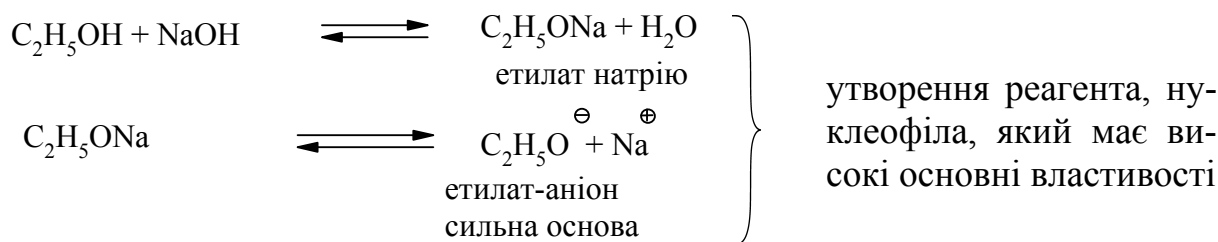
Механізм E₂ (бімолекулярна реакція елімінування). Реакція характерна для первинних галогеналканів.

Загальна схема реакції:



Реакція відбувається в присутності нуклеофільних реагентів, що мають високу основність: спиртовий розчин лугу (C₂H₅OH + NaOH), алкоголяти (alcoholate) лужних металів (RONa). Швидкість реакції збільшується при нагріванні реакційної маси або при використанні концентрованих розчинів вихідних сполук.

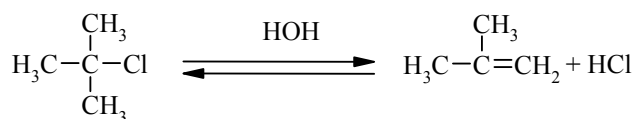
Механізм реакції:



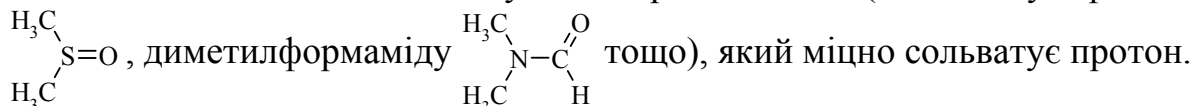
Нуклеофільний агент $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$ атакує β -положення галогеналкану відносно зв'язку $\text{C}-\text{Cl}$. При цьому відбувається відщеплення гідрогену від β -Карбону, утворення алкену та відщеплення хлорид-аніону за синхронним механізмом.

Механізм E_1 (мономолекулярна реакція елімінування). Реакція характерна для *третинних галогенопохідних вуглеводнів*.

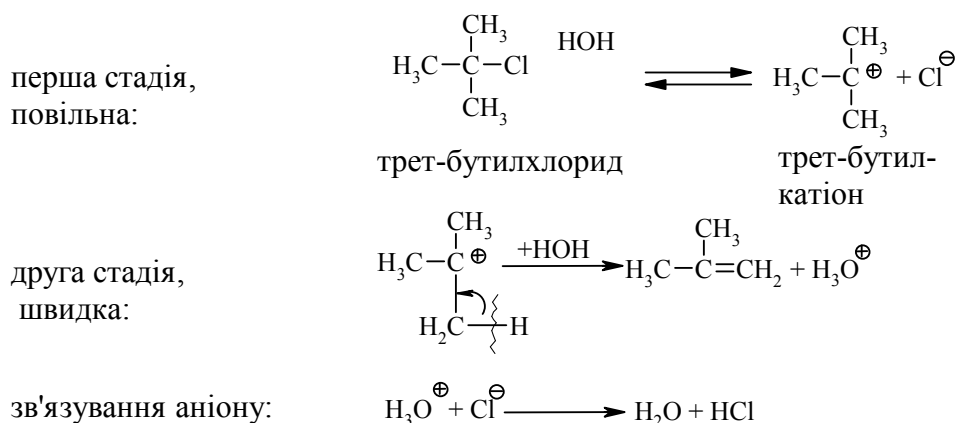
Загальна схема реакції:



Реакція не потребує наявності лугу як реагента, але обов'язковою складовою є наявність іонізуючого розчинника (диметилсульфоксиду

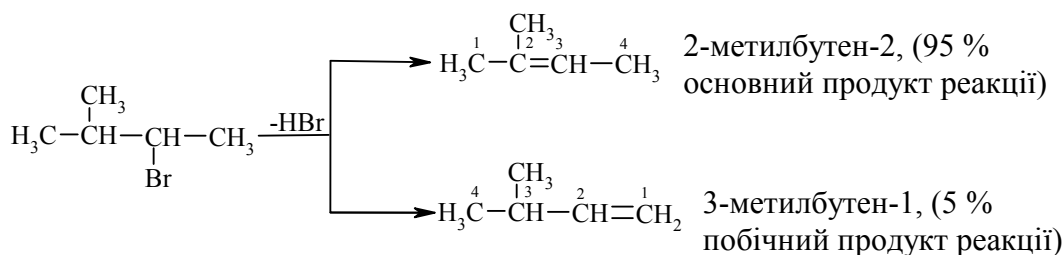


Механізм реакції:

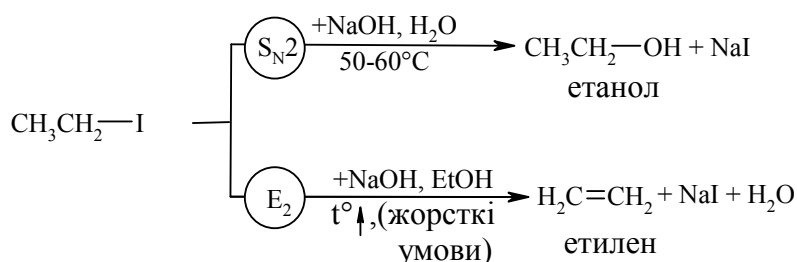


Реакція за механізмом E_1 є двостадійною, а її швидкість визначається рівнянням $v = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$.

Відщеплення галогеноводню відбувається за *правилом Зайцева*: Гідроген відщеплюється від сусіднього із галогеном, найменш гідрогенізованого, атома Карбону.



Порівняння умов перебігу реакцій S_N1 , S_N2 , E_1 та E_2 наведено у табл. 4.5. Наведені дані наочно свідчать, що реакції S_N1 конкурують із реакціями E_1 , тоді як реакції S_N2 – із реакціями E_2 , за такою схемою:



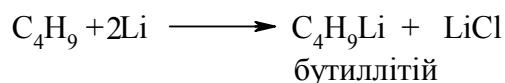
Таблиця 4.5 – Умови перебігу реакцій заміщення (S_N) та відщеплення (E) в алкілгалогенідах

S_N1	S_N2	E_1	E_2
Третинний алкілгалогенід	Первинний алкілгалогенід	Третинний алкілгалогенід	Первинний алкілгалогенід
Слабкий нуклеофіл	Сильний нуклеофіл	Слабка основа	Сильна основа
Полярний розчинник	Неполярний розчинник	Полярний розчинник	Неполярний розчинник

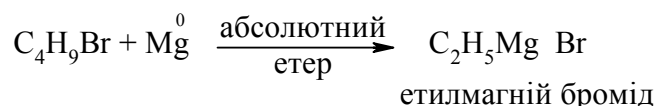
Із табл. 4.5 можна зробити такі загальні висновки:

- реакції S_N2 характерні для первинних алкілгалогенідів, при дії сильних нуклеофілів в апротонних розчинниках та помірних температурах;
- реакції S_N1 характерні для третинних алкілгалогенідів, при дії слабких нуклеофілів в протонних розчинниках;
- для добування аленів використовують E_2 реакції, тому що вони відбуваються швидше, з більшим виходами, не супроводжуються перегрупуванням порівнянно з E_1 реакціями. Для здійснення реакцій E_2 використовують спиртовий розчин луку та підвищену температуру (жорсткі умови);
- чим сильнішою є основа, тим більш імовірною буде реакція відщеплення (елімінування) E_2 типу в порівнянні з S_N2 реакціями;
- підвищення температури збільшує частку продуктів відщеплення за рахунок зниження частки продуктів заміщення;
- на відміну від реакцій S_N1 та S_N2 реакційна здатність галогеналканів для реакцій E_1 та E_2 зменшується у ряду: третинні > вторинні > первинні.

Взаємодія галогенопохідних вуглеводнів з металами (Li, K, Na) розглядалась на прикладі реакції Вюрца (тема „Алкани”). Змінюючи умови реакції для тих же вихідних речовин, можна отримати металоорганічні сполуки:



При використанні магнію, утворюються магнійорганічні сполуки (реактиви Гріньяра):



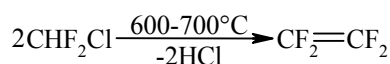
які надзвичайно поширені у препаративному синтезі багатьох класів органічних сполук.

4.1.5 Екологічні питання

Екологічні питання хімії галогеновмісних органічних сполук пов'язані, насамперед, з виробництвом та їх використанням в синтезі полімерних матеріалів (полівінілхлорид – ПВХ; політетрафторетилен – ПТФЕ (Ф-4); виробництвом поліхлордифенілів (ПХД) як технічних рідин для електротехнічного обладнання (трансформатори та конденсатори), інсектицидів у сільському господарстві та холодоагентів (хладонів, фреонів) в холодильній техніці. Виходячи з цього, наведемо деякі найважливіші сполуки цього класу.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ хлоретилен ГДК = 0,05 мг/л	Використовують для добування ПВХ як одного із найважливіших і найбільш поширених синтетичних полімерів. Вінілхлорид є сильним канцерогеном для людини (викликає злоякісні новоутворення, зокрема рідкої пухлини – ангіосаркоми печінки). Має мутагенну дію, негативно впливає на репродуктивну функцію тварин та людини.
---	--

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ тетрафторетилен, нетоксичний	В промисловості добувають піролізом дифторхлорметану:
--	---

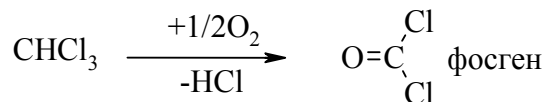


$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ тетрафторетилен, нетоксичний	який є мономером синтезу політетрафторетилену (Ф-4). ТФЕ не токсичний, але при його окисненні та піролізі можуть утворюватись надзвичайно токсичні продукти. Найбільшу загрозу складає <i>перфторізобутилен</i> – набагато токсичніший, ніж фосген.
--	---

CHCl₃
хлороформ
ГДК = 120 мг/м³*

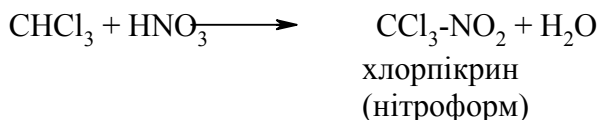
Хлороформ широко застосовується як розчинник та сировина для органічного синтезу. Раніше широко використовувався як засіб для наркозу. Але, в зв'язку із значним негативним впливом на серце та печінку, замінений на сучасні знеболюючі препарати.

При освітленні хлороформ окиснюється до токсичного фосгену:

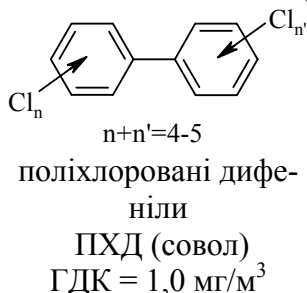


Тому його зберігають у темних склянках з добавкою (~ 1 %) етанолу, який стабілізує процес і частково реагує з фосгеном.

При взаємодії хлороформу з нітратною кислотою утворюється хлорпікрин:



який застосовувався раніше як бойова токсична речовина, а зараз служить інсектицидом для фумігації складських зернових приміщень.



Поліхлорвінілові форми на сьогодні широко використовують як теплоносії у трансформаторних та конденсаторних системах; як пластифікатор у фарбах та лаках. В СРСР ПХД вироблялись на ВО „Оргстекло”, м. Держинськ та ВО „Оргсинтез”, м. Новомосковськ Тульської області Російської Федерації.

За результатами проведеної інвентаризації (~4500 підприємств) на Україні накопичена значна кількість токсичних сполук цього класу (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Загальна кількість оливок, що містять ПХД (станом на 01.01.2006 р.)

Технічна назва	Кількість, кг	В резерві або виведені із експлуатації, кг
Аскарел	12000,0	2400,0
Гексол	177,2	177,2
Делор	8680,0	0,0
Клофен	304,8	304,8
Піранол	4195,0	4195,0
Совол	867,2	741,0
Совтол	218823,3	100890,8
Трихлордифеніл	5000,0	0,0
Всього:	250047,5	108708,8

* ГДК в СРСР не була встановлена. Для США ГДК складає 120 мг/м³, що вказує на небезпеку для здоров'я людини.

Фізіологічна дія сполук класу ПХД: викликає хворобу Дауна, вражає психіку дітей; сполуки схильні до біомутації і посилюють токсичну дію інших сполук за рахунок ефекту синергізма.

Питання знезараження непридатних пестицидних препаратів, що накопичені в Україні, стосуються багатьох класів хімічних сполук. Але хлорорганічні пестицидні препарати займають серед них особливе місце, що обумовлено їх фізико-хімічними та біохімічними властивостями:

- високою стійкістю до зовнішніх факторів впливу навколишнього середовища, що пояснює наявність їх у ґрунтах та ґрунтових водах протягом тривалого часу, а також здатність переміщуватись на великі відстані із однієї країни в іншу;

- високою токсичністю як індивідуальних діючих речовин пестицидних препаратів, так і можливими ще більш токсичними продуктами їх термічного знезараження (діоксини);

- здатністю накопичуватись у жирових тканинах тварин та людини, викликаючи при цьому численні тяжкі захворювання (табл. А.2).

Це спонукало Світове співтовариство (128 країн, включаючи і Україну) 23.05.2001 р. підписати в Стокгольмі (Швеція) Конвенцію про стійкі органічні забруднювачі (СОЗ), („чорну дюжину”), включивши туди 12 особливо токсичних речовин (табл. А.1).

Конвенція мала за мету „охорону здоров’я людини та навколишнього середовища від стійких органічних забруднювачів” і була спрямована на скорочення використання, заборону та подальшу ліквідацію цих речовин. Верховна Рада України в квітні 2007 р. ратифікувала закон „Про ратифікацію Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі”.

В табл. А.3 наведені фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інших хлорорганічних пестицидних препаратів, що підлягають знезараженню. При цьому необхідно відмітити, що найбільш прийнятним для змішаних та неопізнаних пестицидних препаратів є метод термічного знезараження таких складних та токсичних об’єктів з обов’язковим жорстким контролем газоподібних та твердих відходів технологічних процесів, що при цьому використовуються.

Нижче наведені деякі технологічні схеми високотемпературного спалювання хлорорганічних відходів різних виробництв (рис. 4.3 – 4.8), що зосереджені, в основному, на Західній Україні (ТОВ „Оріана-Галев”, м. Калуш).

Технологічна схема високотемпературного спалювання хлорорганічних відходів

Хімічне перетворення: $C_xH_yCl_z + (y - 1 + x) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{1}{2}(y - 1)H_2O + \frac{1}{2}(z - 1)Cl_2 + HCl$

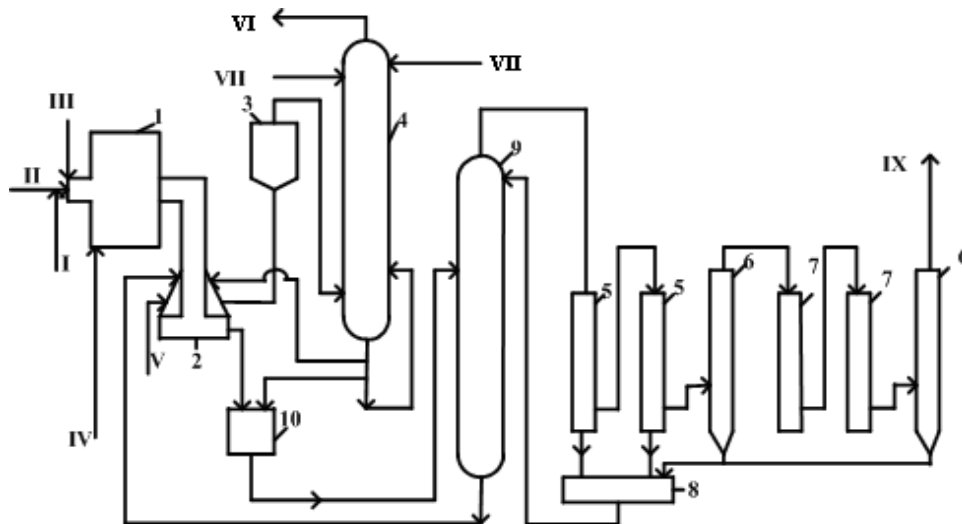


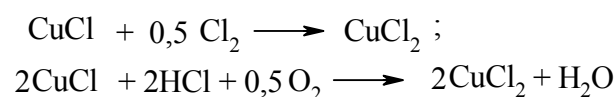
Рисунок 4.3 – Технологічна схема високотемпературного спалювання хлорорганічних відходів

Устаткування: 1 – циклонна піч; 2 – занурювальне охолодження; 3 – сепаратор; 4 – абсорбер; 5 – водяний холодильник; 6 – тумановідокремлювач; 7 – розсільний холодильник; 8 – збірник концентрованої HCl; 9 – колона дистиляції; 10 – збірник соляної кислоти.

Матеріальні потоки: I – хлорорганічні відходи, II – вода, III – повітря, IV – пара, V – CaCl₂ – розсіл, VI – абгази; VII – вода, VIII – розчин лугу, IX – 100 % HCl. Широке застосування знайшов процес спалювання хлорорганічних відходів у циклонних печах. Потужність устаткування 4 т/год. відходів або 28 тис. т/рік гідрогенхлориду

Доцільним є включання печей для спалювання хлорорганічних відходів до стадії технологічних процесів. Таке рішення дає ряд переваг.

1. Продукти спалювання, що містять гідрогенхлорид та хлор, надходять до реактора окиснення, де гідрогенхлорид та хлор вилучаються розплавом хлориду купруму(I) за реакцією:



Хлорид купруму (II), що при цьому утворюється, потім надходить до реактора оксихлоринолізу.

2. Хлорорганічні відходи використовують та переробляють у самому процесі, без виведення їх за межі устаткування.

3. Виключена необхідність подавляти утворення вільного хлору, оскільки він використовується у самому процесі.

4. Ступінь використання хлору досягає 99,0 %.

5. Відсутня стадія виділення гідрогенхлориду з водного розчину.

Технологічна схема переробки хлорорганічних відходів з використанням процесу „Транскат”

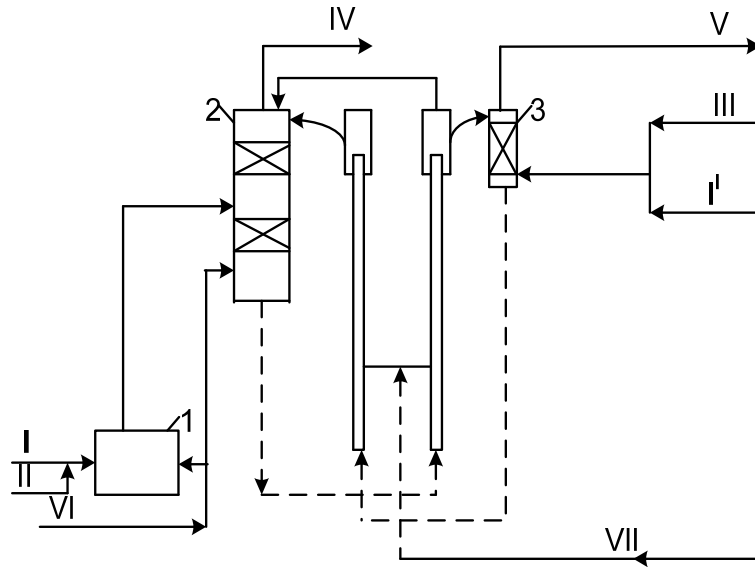


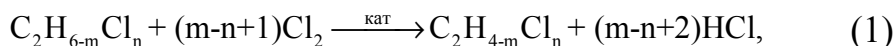
Рисунок 4.4 – Реакторне відділення процесу „Транскат”

Устаткування: 1 – піч спалювання відходів; 2 – реактор окиснення; 3 – реактор оксихлоринолізу.

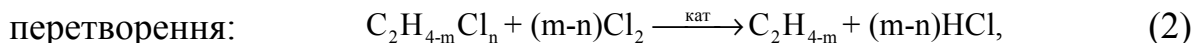
Матеріальні потоки: I – висококиплячі відходи; I' – низькокиплячі відходи; II – паливо; III – HCl , Cl_2 ; IV – абгази; V – вінілхлорид; VI – повітря; VII – газ-ліфт

Процес „Транскат” використовують для добування вінілхлориду або три- та перхлоретилену із різних хлорорганічних відходів. Вони переробляються одночасно в одному реакторному відділенні двома способами: оксихлоринолізом та спалюванням при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. В печі (1) спалюються відходи, що складаються з хлорованих смол та висококиплячих фракцій з утворенням HCl , Cl_2 , CO_2 . Гідрогенхлорид із печі (1), а також повітря надходять до реактора (2) протитечією до розплаву CuCl_2 , який надходить до реактора (3). Внаслідок поглинання гідрогенхлориду, хлору та кисню утворюється суміш розплаву, що складається з $\text{CuO-CuCl}_2\text{-CuCl}$. Розплав направляється до реактора (3), де відбувається оксихлориноліз відходів, що складаються з низькокиплячих відходів (дихлоретан, трихлоретан, перхлоретилен, пентахлоретан). В процесі утворюється суміш вінілхлориду (чи органічних розчинників), побічних, непрореагованих продуктів та води. CuCl спрямовується до реактора (2). Техніко-економічні показники процесу „Транскат” такі: потужність за сировиною – 10,9 т/рік; хлорорганічні відходи – 1,053 т/рік; вихід продукту – 69,0 %. Енергетичні витрати на 1 кг відходів: вода – 297,2–141,7 л; пара – 3,1 кг; електроенергія – 2,4 – 3,0 кВт-год; паливо – 721,5–123,5 ккал.

Технологічна схема хлорування „важкого” залишку (1,2-дихлоретан та 1,2,2-трихлоретан) прямого хлорування етилену



Хімічні де $n = 1, 2, 3, 4$; $m = (1, 2) 3, 4$.



де $n = 0, 1, 2, 3$; $m = (1, 2) 3, 4$.

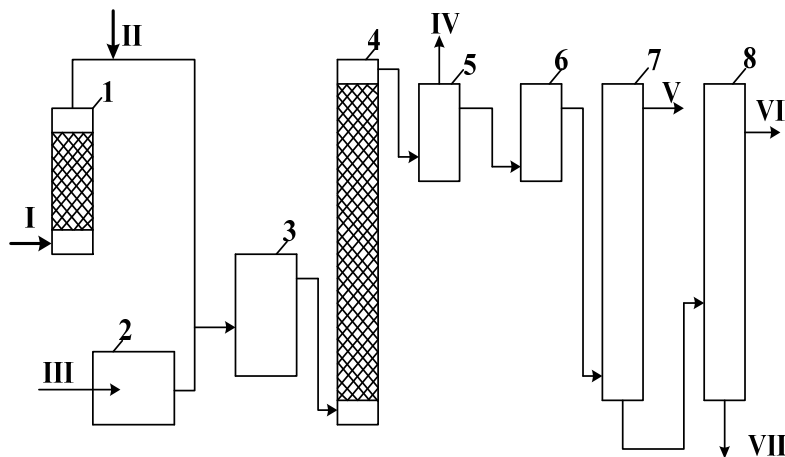


Рисунок 4.5 – Технологічна схема хлорування „важкого” залишку

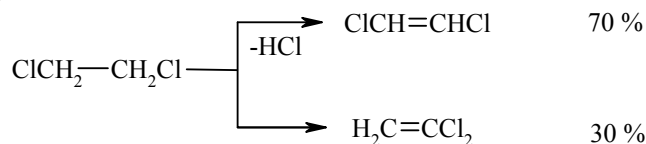
Устаткування: 1 – осушувач; 2 – живильник; 3 – випарник; 4 – реактор; 5, 6 – конденсатори; 7, 8 – ректифікаційні колони.

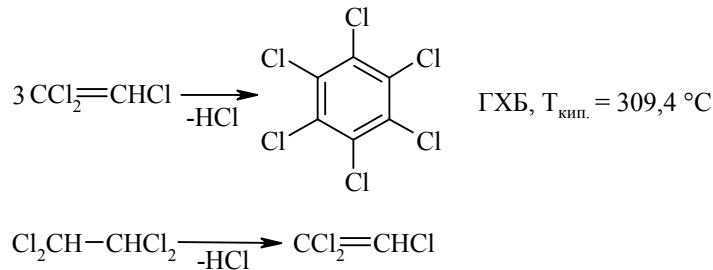
Матеріальні потоки: I – хлор; II – азот; III – „важкий” залишок; IV – абгази; V – трихлоретилен; VI – пентахлоретилен; VII – висококиплячі продукти. Рівняння (1) ілюструє перетворення насичених, а рівняння (2) – ненасичених галогенопохідних

Каталізатор процесу хлорування – $CuCl_2-KCl-BaCl_2$, що нанесений на активоване вугілля, або Al_2O_3 . Цей каталізатор може працювати при температурах до $500\text{ }^\circ\text{C}$. Враховуючи це, температуру у зоні реакції підтримують у інтервалі $475 \div 480\text{ }^\circ\text{C}$. Хлор, проходячи через осушувач (1), змішується із розбавником – азотом чи повітрям. „Важкий” залишок із живильника (2) подається до випарника (3), куди надходить також хлор та газ-розбавник. Із випарника суміш подається до реактора (4), що заповнений каталізатором. Гази, які виходять із реактора, надходять до системи конденсації (5), (6) та потім на систему ректифікації (7), (8).

Технологічна схема безперервного процесу комбінованого піролізу хлорорганічних відходів

Хімічні перетворення – дегідрохлорування з утворенням легких фракцій (газова фаза):





утворення "важких" фракцій (рідинна фаза):

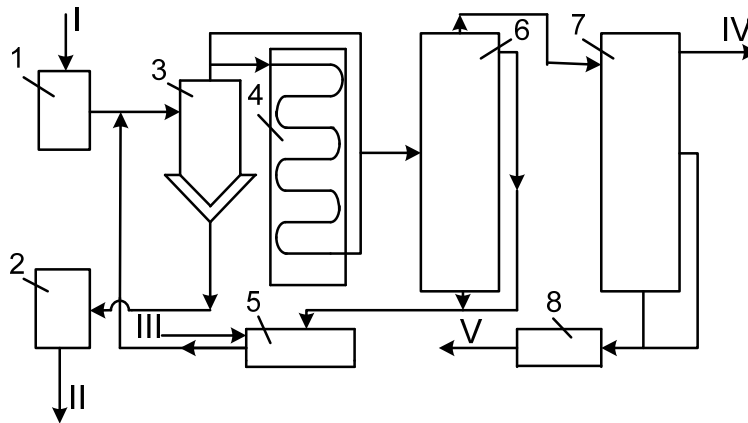
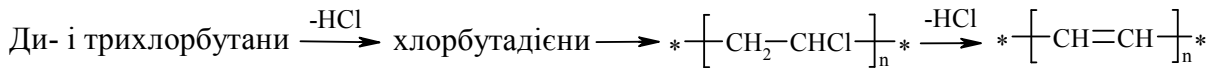


Рисунок 4.6 – Технологічна схема безперервного процесу комбінованого піролізу хлорорганічних відходів

Устаткування: 1 – збірник відходів; 2 – збірник важких відходів; 3 – випарник – рідкофазний реактор; 4 – газофазний реактор; 5 – реактор полімеризації; 6 – закалювальний апарат; 7 – колона розділення; 8 – збірник.

Матеріальні потоки: I – хлорорганічні відходи; II – важкі відходи; III – AlCl_3 ; IV – 100 %-ий гідрогенхлорид; V – вінілхлорид та хлоретилени

Комбінованість процесу полягає в тому, що дегідрохлорування легких фракцій рідких відходів від виробництва вінілхлориду відбувається при вищих температурах, ніж важких.

Відходи (I) надходять до реактора-випарника (3), де відбувається піроліз рідкої фази та випарювання летких компонентів при температурі 95 – 115 °С. Випарені компоненти (1,2-дихлоретан та 1,1,2-трихлоретан) надходять до реактора (4), де при 550 – 600 °С відбувається дегідрохлорування. Суміш, що утворюється, надходить до закалювального апарата (6), де відбувається відокремлення HCl , вінілхлориду та дихлоретилених від непрореагувавших та ненасичених продуктів. У колоні (7) вінілхлорид та дихлоретилени відокремлюються від гідрогенхлориду. Конденсат із закалювального апарата спочатку надходить до реактора полімеризації (5) для зниження коксоутворення у реакторі (4), а потім до випарника (3). Реактор (4) працює безперервно протягом тижня, потім його зупиняють для випалювання коксу. За цей час у рідкофазному реакторі-випарнику (3) відбувається накопичення важких фракцій та полімерів, які надходять до реактора

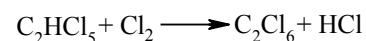
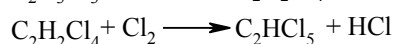
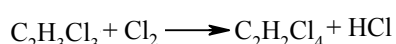
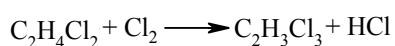
(5). Далі у реактор (3) додають $AlCl_3$ (1–10 %), збільшують температуру до 220 – 600 °С, при цьому утворюються високомолекулярні тверді сполуки, які містять 10 % хлору. Їх виводять із процесу та використовують у будівництві.

Технологічна схема хлоринолізу хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду та алілхлориду

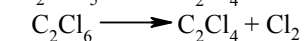
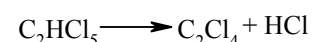
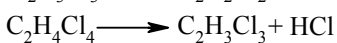
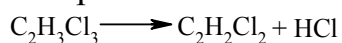
Хлориноліз – одночасне хлорування та піроліз відходів виробництва; якщо при цьому додається кисень, то процес називається *оксихлоринолізом*.

Хімічні перетворення: процес складається із чотирьох стадій, які відбуваються одночасно:

1. Замісникове хлорування:

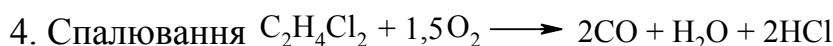
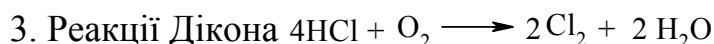


2. Піроліз:

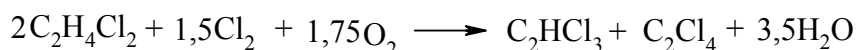


за умов: $t = 380 - 800$ °С; $P = 0,01 - 0,15$ МПа основний продукт – CCl_4 і $Cl_2C = CCl_2$;

за умов: $t > 500$ °С і $P = 20$ МПа відбувається деструкція C_6Cl_6 з утворенням суміші висококиплячих залишків.



Загальна реакція процесу оксихлоринолізу:



Хлорорганічні відходи, свіжий та рециркулюючий хлор (I) надходять до реактора (1). У реактор з колони (3) надходять і висококиплячі продукти, що містять CCl_4 , C_2Cl_6 та C_6Cl_6 . Температура процесу 500 – 600 °С, тиск 20 МПа. Потім реакційні гази охолоджуються до температури 210 °С у холодильнику (2) та надходять до колони (3). У колоні (3) відбувається розділення легкокиплячих та висококиплячих фракцій. Висококиплячі фракції повертаються на процес хлоринолізу, а легкокиплячі – надходять до колон (4 – 6), де відбувається розділення тетрахлорметану, гідрогенхлориду, хлору та фосгену. У колоні (7) відбувається нейтралізація (neutralization) відхідних газів водним розчином лугу. Конверсія хлорорганічних відходів досягає 95 %. Чистота тетрахлорметану становить 99,0 %. На 1 т CCl_4 утворюється 0,4 – 0,45 т гідрогенхлориду.

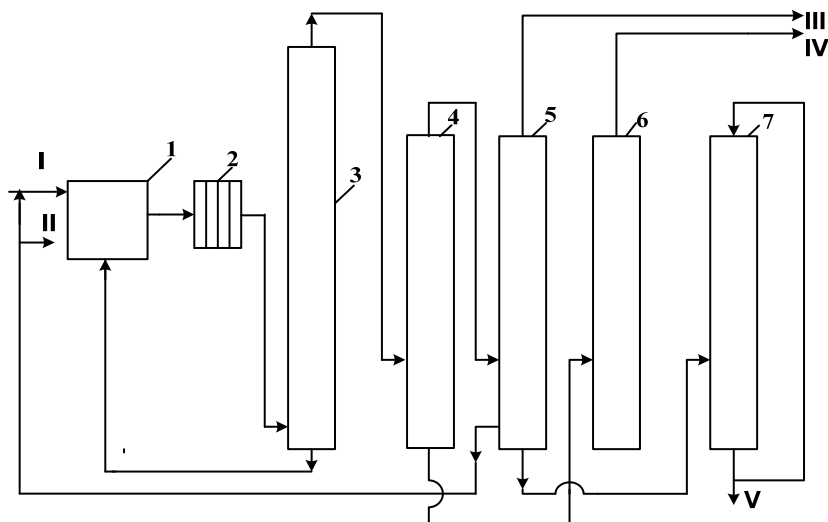


Рисунок 4.7 – Технологічна схема хлоринолізу хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду та алілхлориду

Устаткування: 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – колона виділення висококиплячих фракцій; 4 – колона виділення сирого CCl_4 ; 5 – колона виділення HCl ; 6 – колона виділення CCl_4 ; 7 – колона лужної промивки.

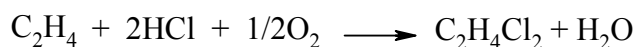
Матеріальні потоки: I – хлор; II – хлорорганічні відходи; III – гідрогенхлорид; IV – CCl_4 ; V – розчин відпрацьованого луку

Технологічна схема „збалансованого” (безвідхідного) процесу виробництва вінілхлориду

Хімічне перетворення. Вінілхлорид у промисловості добувають піролізом дихлоретану:



При збалансованому синтезі дихлоретану гідрогенхлорид, який виділяється в процесі піролізу дихлоретану, змішують з етиленом та направляють на окиснювальне хлорування на каталізаторі (хлорид купруму на носії):



Єдиним продуктом даного процесу є вінілхлорид. Однак, при зміні умов, як побічні продукти добувають сухий гідрогенхлорид або дихлоретан, а інколи обидва продукти одночасно.

Суміш етилену (I) з хлором (II) та газами рециклу (III) надходять до реактора прямого хлорування (1). Продукти хлорування промиваються розчином луку (IV) в колоні (2) для видалення хлору, який не вступив в реакцію, тут же віддувається непрореагувавший етилен (V). В реакторі (3) відбувається реакція оксихлорування етилену (VII) сумішшю сухого гідрогенхлориду та кисню. Гідрогенхлорид, що виділяється, використовують у процесі крекінгу.

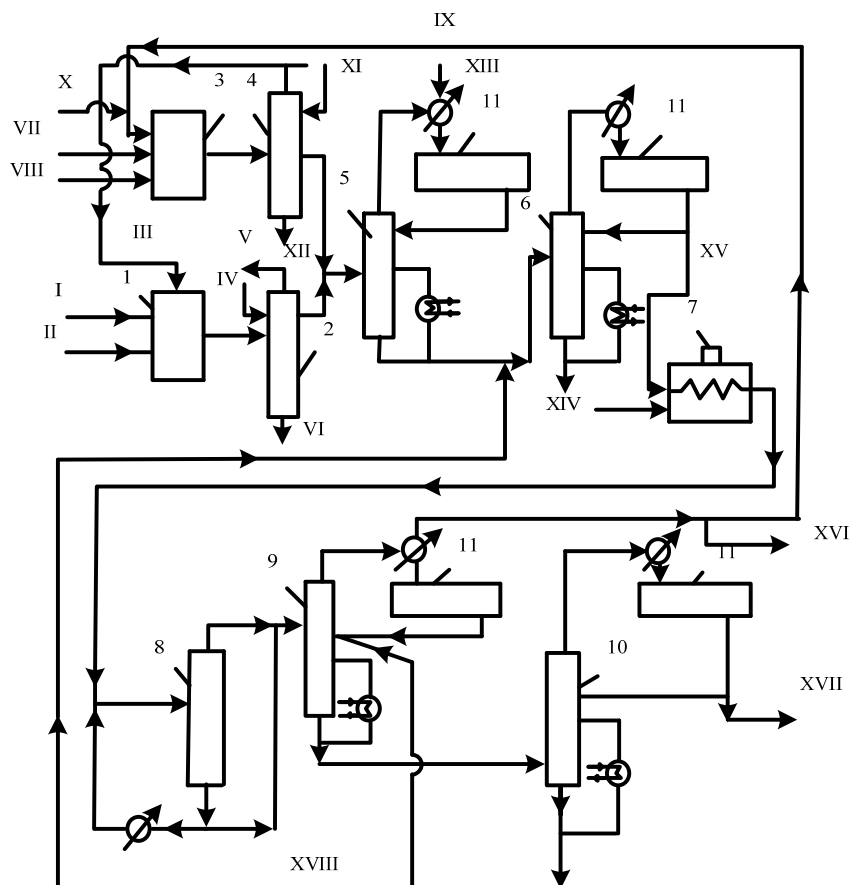


Рисунок 4.8 – Технологічна схема „збалансованого” (безвідхідного) процесу виробництва вінілхлориду

Устаткування: 1 – реактор хлорування; 2, 4 – промивні колони; 3 – реактор оксихлорування; 5, 6 – ректифікаційні колони; 7 – піч крекінгу; 8 – колона закалювання, 9 – колона відгонки HCl ; 10 – ректифікаційна колона.

Матеріальні потоки: I, VII – етилен; II – хлор; III – гази рециклу; IV, XI – розчин лугу; V – непрореагувавший етилен; VI, XII – відпрацьований розчин лугу; VIII – кисень; IX, XVI – гідрогенхлорид; XIII – легкокиплячі домішки; XIV – важкі хлорорганічні відходи; XV – дихлоретан; XVII – вінілхлорид; XVIII – кубова рідина

Продукти оксихлорування промивають в колоні (4) розчином лугу (XI) від гідрогенхлориду. Несконденсований газ (III) спрямовують до реактора прямого хлорування, а дихлоретан, добутий хлоруванням та оксихлоруванням, подають до ректифікаційних колон (5) та (6), у яких послідовно виділяють легкокиплячі домішки (XIII) та важкі хлорорганічні відходи (XIV). Очищений дихлоретан подають на крекінг до печі (7). Продукти крекінгу закалюють у колоні (8) та подають до колони (9), де відганяють сухий гідрогенхлорид, який або рециркулює до реактора оксихлорування, або відводиться у вигляді готового продукту. Кубовий залишок колони (9) подають до ректифікаційної колони (10). Зверху відбирають вінілхлорид (XVII), а кубову рідину (XVIII) повертають до системи для виділення дихлоретану та важких хлорорганічних відходів.

Як окисник на стадії оксихлорування використовують кисень повітря або чистий кисень. Від цього залежить об’єм газів, які викидаються в ат-

мосферу. Об'єм відхідних газів при використанні повітря, приблизно у 100 разів більший, ніж в процесах, де використовуються кисень. Очистка цих газів теж пов'язана з певними труднощами.

Питання для самоконтролю

1. Навести схеми реакцій добування бензилхлориду та п-хлортолуолу з толуолу. Пояснити умови та механізми реакцій. Для бензилхлориду навести схеми реакцій з водним розчином лугу, калій ціанідом, натрій етилатом, амоніаком. Пояснити механізм реакції гідролізу.
2. Навести схему реакції добування 1-хлор-2-бутену. Навести механізм та умови реакції гідролізу цього галогенопохідного. Назвати кінцевий продукт.
3. Встановити структурну формулу сполуки $C_6H_{13}Br$, якщо внаслідок гідролізу утворюється третинний спирт, а при дегідробромованні алкен, озонолізом якого добуто ацетон ($CH_3-CO-CH_3$) і пропаналь (CH_3CH_2COH). Навести схеми відповідних реакцій та механізми гідролізу і дегідробромовання вихідної сполуки.
4. Встановити структурну формулу сполуки C_3H_5Br , якщо вона легко реагує з водним розчином лугу та з амоніаком. Навести схеми відповідних реакцій та їх механізми. Запропонувати спосіб добування C_3H_5Br .
5. Встановити структурну формулу та дати назву сполуці C_4H_9Br , яка при гідролізі утворює первинний спирт, а при дегідробромованні та подальшому гідробромованні – третинне галогенопохідне. Навести схеми відповідних реакцій та пояснити механізм гідролізу C_4H_9Br .
6. Встановити структурну формулу сполуки $C_6H_{13}Cl$, якщо при гідролізі вона утворює третинний спирт, а при дегідрохлоруванні – алкен, який при озонолізі утворює ацетон ($CH_3-CO-CH_3$) та пропаналь (CH_3-CH_2-COH). Навести схеми відповідних реакцій. Запропонувати спосіб добування $C_6H_{13}Cl$.
7. Сполука C_8H_9Cl гідролізується водним розчином лугу за звичайних умов, з утворенням сполуки $C_8H_{10}O$, при окисненні якої утворюється фтальова кислота (1,2-бензолдикарбонова кислота). Визначити будову сполуки C_8H_9Cl .
8. Порівняти та пояснити швидкість реакцій гідролізу за механізмом S_N1 для 2-метил-2-хлорбутану та 3-метил-3-хлор-1-бутену. Назвати схеми та механізми реакцій добування цих галогенопохідних. Навести схему реакцій добування вінілхлориду та алілхлориду. Пояснити та порівняти їх будову і реакційну здатність в реакціях нуклеофільного заміщення. Для алілхлориду навести схеми реакції з водним розчином лугу, калій ціанідом, натрій етилатом, амоніаком, пояснити механізм реакції гідролізу.

9. Пояснити будову молекул бензилхлориду, алілхлориду, вінілхлориду і хлорбензену. Обґрунтувати, які з наведених сполук проявляють підвищену реакційну здатність в реакціях нуклеофільного заміщення. Навести для них схеми та механізми відповідних реакцій з водним розчином лугу.
10. Порівняти будову хлорбензену і бензилхлориду. Яка з сполук проявляє знижену реакційну здатність в реакціях нуклеофільного заміщення? Для цієї сполуки навести реакцію гідролізу, пояснити умови і механізм.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **84-89**.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **283-301**.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **281-307**; С. **631-641**.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **146-163**.

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. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : ДНУ, 2003. – С. **210-232**.
4. Проект № GF/2732-03-4668. „Забезпечення заходів із розроблення Національного плану щодо впровадження у Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі”. Україна. Національний план використання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі. – Київ, 2006. – 279 с.
5. Стойкие органические загрязнители экосистемы / А. П. Ранский, В. С. Коваленко, М. Ф. Ткачук [та ін.] // Химия и хим. технология. – 2006. – № 5. – С. **239-245**.
6. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Под ред. проф. Е. Н. Мокрого – Львов : ЛГУ, 1989. – С. **123-141**.
7. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Дж. Форд – М. : Химия, 1972. – 730 с.

4.2 Спирти. Феноли

Спирти – це органічні сполуки, до складу яких входить одна або кілька гідроксильних груп $-OH$, з'єднаних з вуглеводневим радикалом.

Якщо гідроксильні групи $-OH$ з'єднані із ароматичним ядром, то такі сполуки називаються фенолами.

4.2.1 Класифікація. Номенклатура

Загальна формула одноатомних спиртів та фенолів, що мають у своєму складі лише одну гідроксильну групу, $R-OH$. В залежності від природи та будови радикалу R вони бувають: насиченими, ненасиченими, ароматичними тощо. Спирти можуть утворювати свої гомологічні ряди. Так, спирти насиченого ряду мають загальну формулу $C_nH_{2n+1}OH$. В залежності від кількості гідроксильних груп спирти поділяють на одноатомні (з одним гідроксилем), дво-, трьохатомні та багатоатомні. В залежності від того, з яким атомом Карбону з'єднана гідроксильна група, розрізняють первинні, вторинні та третинні спирти. В деяких випадках спирти та феноли класифікують за типом гібридного стану атома Карбону, з'єданого з гідроксильною групою спирту або фенолу:

– спирти аліфатичного ряду, в яких атом Карбону знаходиться у sp^3 -гібридному стані;

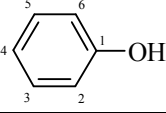
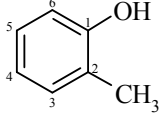
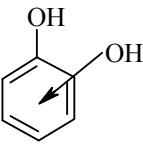
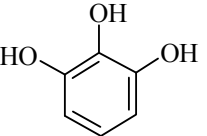
– феноли, в яких атом Карбону знаходиться у sp^2 -гібридному стані.

Приклади спиртів і фенолів та їх номенклатура наведені у табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Назви деяких спиртів та фенолів

Формула	Клас	Номенклатура	
		радикально-функціональна (тривіальна)	IUPAC
1	2	3	4
Аліфатичні спирти (sp^3-гібридизація)		$\begin{array}{c} \backslash sp^3 \\ -C-OH \\ / \end{array}$	
H_3C-CH_2-OH	первинний	етиловий спирт	етанол
$H_3C-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$	вторинний	ізопропіловий спирт	2-пропанол
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	третинний	трет-бутиловий спирт	2-метил-2-пропанол
$\begin{array}{c} {}^1CH_2-OH \\ \\ {}^2CH_2-OH \end{array}$	Гліколи (діоли, дво-хатомні спирти)	етиленгліколь	етандіол-1,2
$\begin{array}{c} {}^1CH_2-OH \\ \\ {}^2CH-OH \\ \\ {}^3CH_2-OH \end{array}$	Гліцерини (тріоли, трьохатомні спирти)	гліцерин	пропантріол-1,2,3

Продовження табл. 4.7

1	2	3	4
$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH}_2 \\ & & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	Полііоли (багатоатомні спирти)	(тетрит)	бутантетраол-1,2,3,4
Феноли (sp^2 -гібридизація)			$\begin{array}{c} \backslash sp^2 \\ \text{C}-\text{OH} \\ // \end{array}$
	одноатомні	фенол	фенол
	одноатомні	о-крезол	2-метилфенол
	двохатомні	ізомери: о- } пірокатехін м- } резорцин п- } гідрохінон	ізомери: 1,2- } дигідрок- 1,3- } рок- 1,4- } сибен- зєн
	трьохатомні	пірогалол	1,2,3-тригідроксибензен

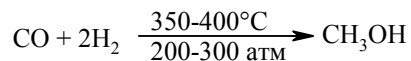
Назва за номенклатурою *IUPAC*: *вуглеводень* + суфікс *-ол* + *цифра*, що вказує положення групи *-ОН*.

Назва за *радикально-функціональною* номенклатурою: *назва вуглеводневого радикалу* + *спирт*.

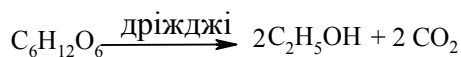
4.2.2 Методи добування спиртів та фенолів

Промислові методи добування стосуються насичених спиртів (C_1-C_3).

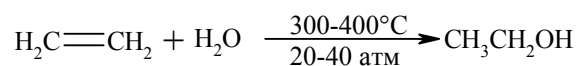
Метанол добувають, пропускаючи синтез-газ над змішаним цинк-хромовим каталізатором (ZnO/Cr_2O_3):

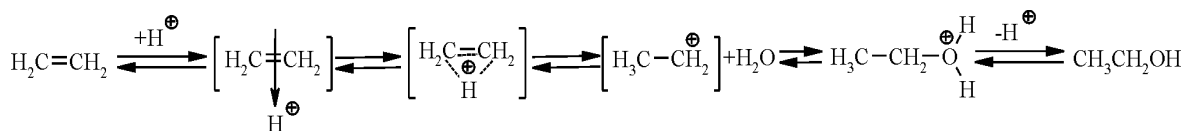


Етанол добувають спиртовим бродінням вуглеводів (глюкози, фруктози, крохмалю, хлібних злаків або целюлози) під дією природних ферментів (дріжджів):

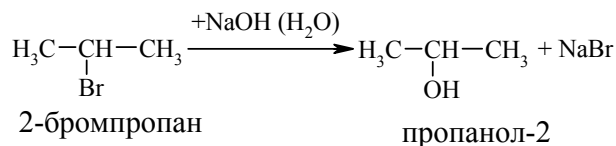


або гідратацією етилену в газовій фазі з використанням ортофосфатної кислоти як каталізатора процесу добування технічного етанолу:

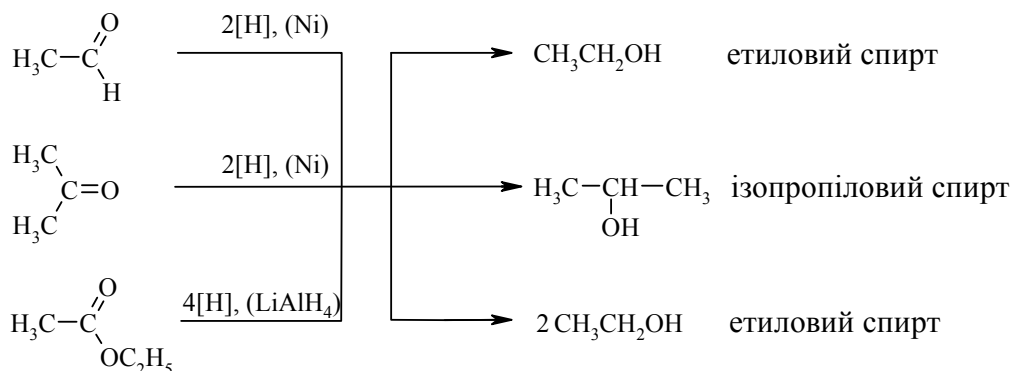




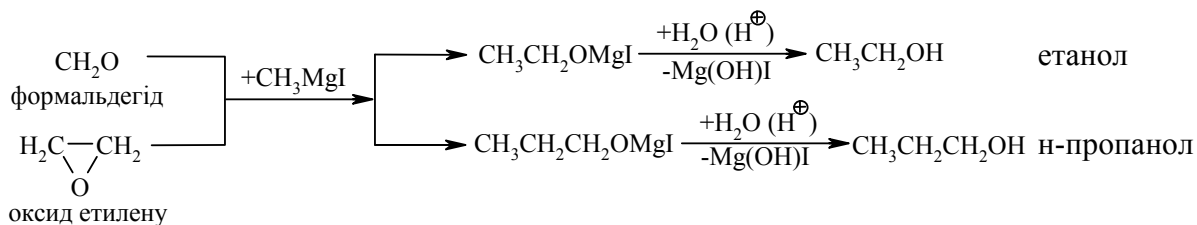
Гідроліз галогеналканів водою відбувається дуже повільно. Реакція прискорюється при заміні води розчином гідроксиду лужного металу:



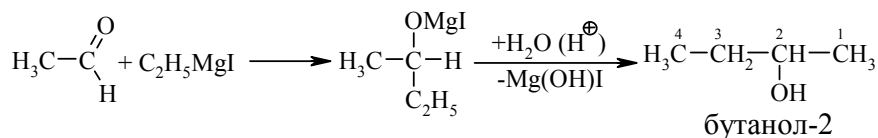
Відновлення альдегідів та кетонів. Каталітичне гідрування можна проводити за різних умов, отримуючи первинні або вторинні спирти:



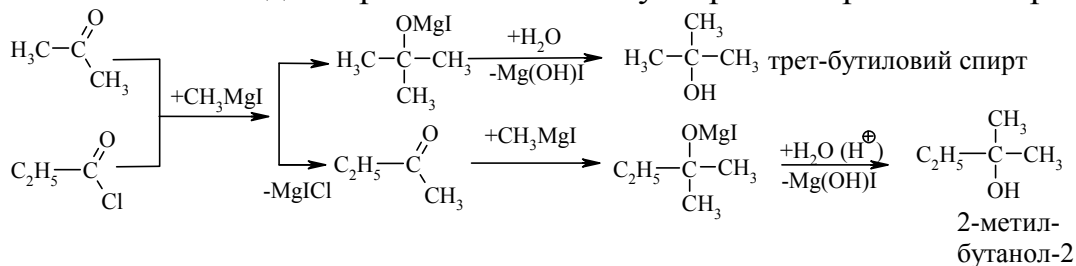
Реакцією Гріньяра з альдегідів та кетонів отримують спирти різної будови:



Всі інші альдегіди утворюють вторинні спирти:



Кетони та похідні карбонових кислот утворюють третинні спирти:

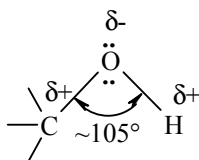


4.2.3 Характеристика хімічних зв'язків у спиртах та фенолах

Завдяки високій полярності зв'язків С–О та О–Н, а також наявності неподіленої пари електронів атома Оксигену спирти дуже реакційноздатні сполуки (табл. 4.8)

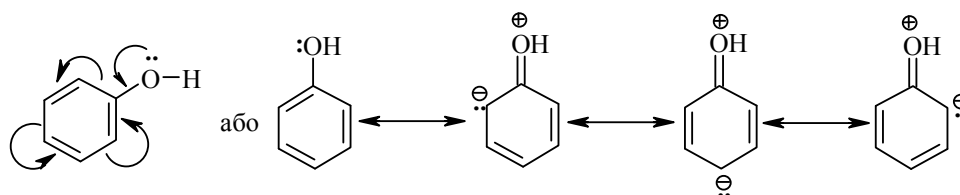
Таблиця 4.8 – Характеристика хімічних зв'язків спиртів аліфатичного ряду

Зв'язок	Параметри	Енергія, E, кДж/моль	Довжина, l, нм	Полярність, μ , D	Поляризованість, R_D , см ³
С–О		356	0,144	0,9	1,54
О–Н		486	0,096	1,51	1,66



Феноли відрізняються від аліфатичних спиртів деякими суттєвими особливостями. Зменшення довжини зв'язку С–О у фенолах (0,136 нм) у порівнянні зі спиртами (0,144 нм) пов'язано з різницею у ковалентних радіусах C_{sp^2} та C_{sp^3} орбіталей, що приводить до підвищення міцності цього зв'язку у фенолах.

Частково це може бути пов'язано із супряженням ОН-групи із бензовим кільцем, що можна подати межовими структурами:

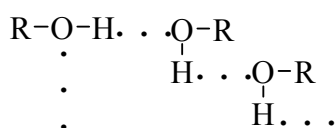


Це приводить до того, що зв'язок С–О стає більш міцним і менш полярним, а зв'язок О–Н – більш полярним і менш міцним у порівнянні із аліфатичними спиртами. Внаслідок цього у фенолів кислотні властивості стають суттєво більш вираженими, ніж у насичених спиртів.

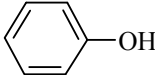
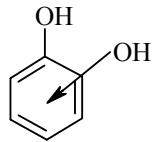
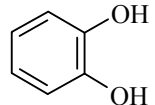
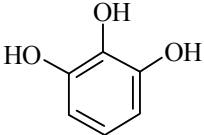
Фізичні властивості спиртів та фенолів

Фізичні властивості спиртів значно відрізняються від властивостей вуглеводнів та галогенопохідних сполук з близькою молекулярною масою. Вони мають значно вищі температури плавлення та кипіння, краще розчинні у воді, але із збільшенням молекулярної маси така відмінність зменшується (табл. 4.9).

Така відмінність пов'язана із високою полярністю гідроксильної групи та утворенням асоційованих молекул спирту за рахунок водневого зв'язку:



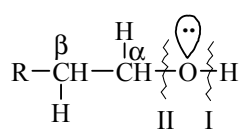
Таблиця 4.9 – Фізичні властивості деяких спиртів та фенолів

Формула	Назва	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Густина, d_4^{20}	Розчинність у воді, % при 20 °C
CH_3OH	метанол	65	0,7924	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	етанол	78	0,7891	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пропанол-1	97	0,8044	∞
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	пропанол-2	82	0,7849	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	бутанол-1	118	0,8096	7,8
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутанол-2	100	0,8078	7,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-метилпропанол-2	83	0,7882	9,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	етиленгліколь	197	1,1152	∞
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	гліцерин	290	–	∞
	фенол	182	–	8,2
	о-крезол	192	–	–
	м-крезол	203	–	–
	п-крезол	202	–	–
	пірокатехін	245	–	6,0
	пірогалол	розкладається	–	–

4.2.4 Хімічні властивості спиртів та фенолів

Внаслідок різної будови хімічні властивості аліфатичних спиртів суттєво відрізняються від хімічних властивостей фенолів. Тому реакції, що характерні для цих сполук, розглянемо окремо.

Реакції, характерні для аліфатичних спиртів, можна поділити на 3 групи:



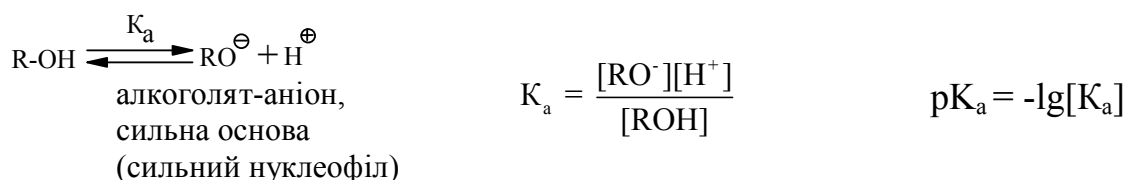
– реакції, що відбуваються за участю лише атома Гідрогену гідроксильної групи (розрив зв'язку O–H за типом I);

– реакції, що відбуваються із заміщенням або відщепленням всієї гідроксильної групи (розрив зв'язку C–O за типом II);

– реакції окиснення, в яких беруть участь одночасно гідроксильна група та атоми Гідрогену, що знаходяться у α -положенні відносно гідроксильної групи.

Реакції, що відбуваються за участю атома Гідрогену гідроксильної групи

Кисотно-основні властивості спиртів обумовлені наявністю гідроксильної групи OH та її здатністю дисоціювати з утворенням алколят-аніонів:



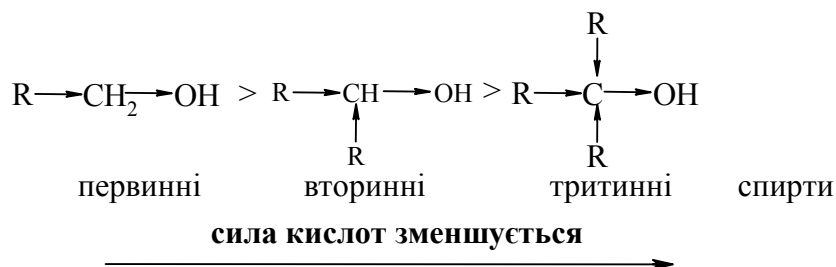
За кислотними властивостями спирти є більш слабкими кислотами порівняно з водою, фенолами та карбоновими кислотами, але більш сильними кислотами, порівняно з ацетиленом і амоніаком (табл. 4.10).

Таблиця 4.10 – Константи дисоціації деяких сполук

Сполука	CH ₃ COOH	C ₆ H ₅ OH	H ₂ O	ROH	HC≡CH	NH ₃
K _a ^{H₂O}	2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁶ ÷10 ⁻¹⁸	1·10 ⁻²²	1·10 ⁻³⁵

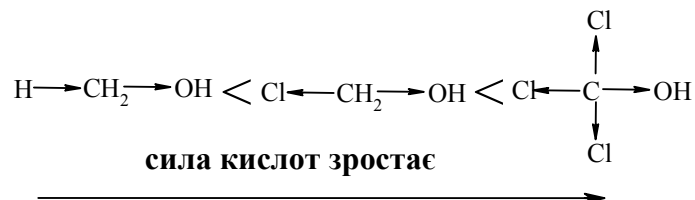
Слід відзначити, що в залежності від природи розчинника (апротонний, протонний) та агрегатного стану (розчин, газова фаза) відносна кислотно-основна сила сполук, включаючи і спирти, в конкретних реакційних серіях може змінюватись, що визначається складним диференціюючим та інтегруючим характером взаємодії в системі: „кислота – розчинник”.

В залежності від будови спиртів, кислотність зменшується у ряду:



Це пояснюється +I-ефектом алкільних груп R, внаслідок якого полярність зв'язку C–O зростає, а полярність зв'язку O–H навпаки зменшується, що і обумовлює зменшення кислотних властивостей.

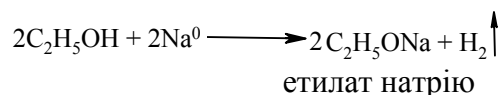
Замісники із –I-ефектом, навпаки, збільшують полярність зв'язку O–H, що приводить до зростання кислотних властивостей:



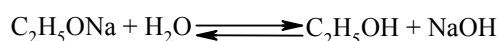
Так, для трихлорметанолу характерні високі кислотні властивості.

Спирти належать до амфотерних сполук, що підтверджується наступними реакціями.

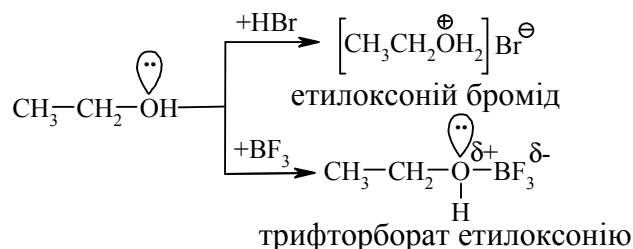
Кислотні властивості спиртів характеризуються їх взаємодією із активними металами (Na, K, Mg, Al):



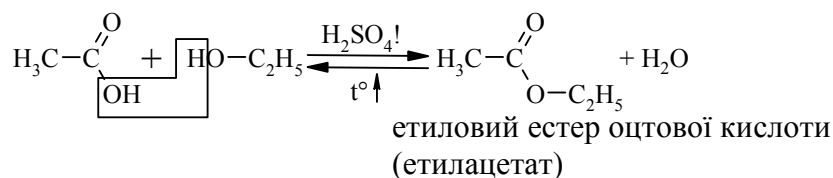
Такі солеподібні алкоголяти металів легко гідролізуються водою:



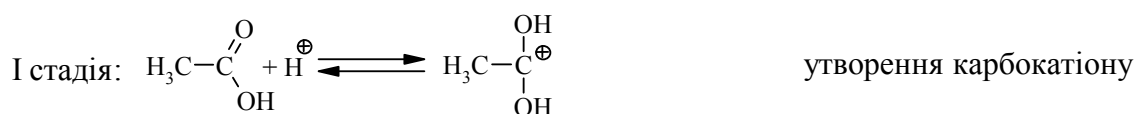
Оснóвні властивості спиртів підтверджуються реакцією із сильними мінеральними кислотами (HCl, HBr, H₂SO₄) або кислотами Льюїса (BF₃, AlCl₃):

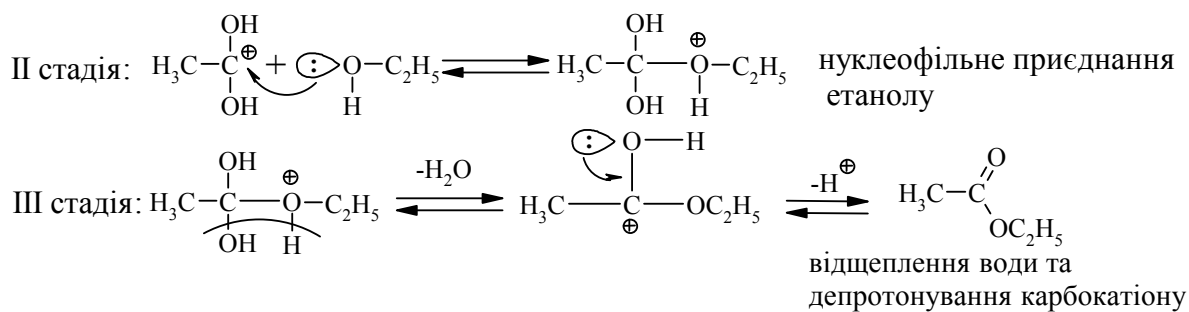


Реакція естерифікації спиртів відбувається при взаємодії з мінеральними та карбоновими кислотами:



Механізм реакції





За механізмом – це бімолекулярна реакція приєднання, яка має ряд особливостей:

- реакція рівноважна, тому для добування кінцевого естеру з максимальним виходом необхідно або створювати значний надлишок вихідних речовин, або виводити із реакційного середовища воду та кінцевий естер;
- швидкість реакції для спиртів різної будови змінюється у ряду: $\nu_{\text{перв.}} : \nu_{\text{втор.}} : \nu_{\text{трет.}} = 20 : 3 : 1$. В першому наближенні це можна пояснити стеричними перешкодами.

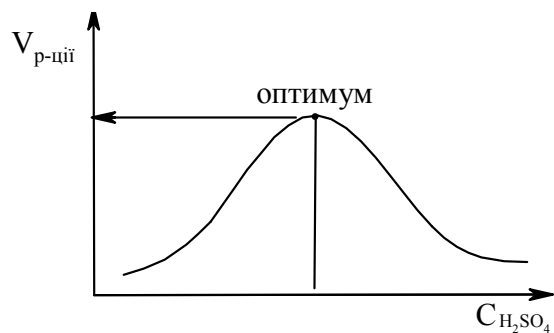
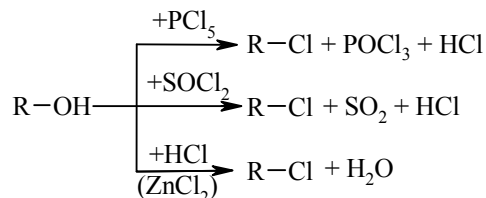


Рисунок 4.9 – Графік залежності швидкості реакції естерифікації від концентрації $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

Швидкість реакції визначається оптимальною концентрацією сульфатної кислоти, як каталізатора реакції (рис. 4.9). Значна концентрація кислоти приводить до протонування молекули спирту $\text{R}-\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RO}^+\text{H}_2$ і, відповідно, до сильного сповільнення реакції. Мала концентрація кислоти значно збільшує кількість води в реакційному середовищі, що зміщує рівновагу у сторону вихідних сполук.

Реакції, що відбуваються із заміщенням або відщепленням гідроксильної групи

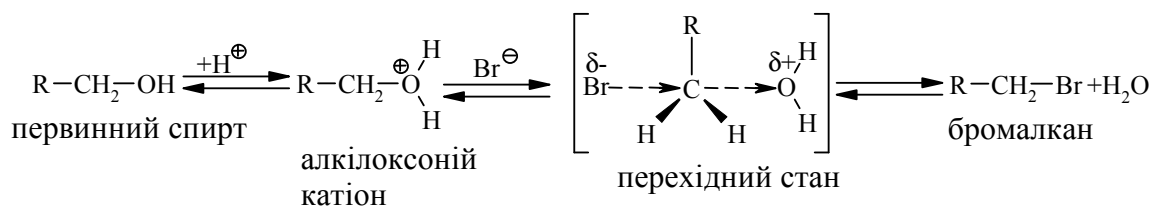
Нуклеофільне заміщення гідроксилу на галоген відбувається при дії галогенідів фосфору та сірки, а також галогеноводнів $\text{H}-\text{Hal}$ ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$) за схемою:



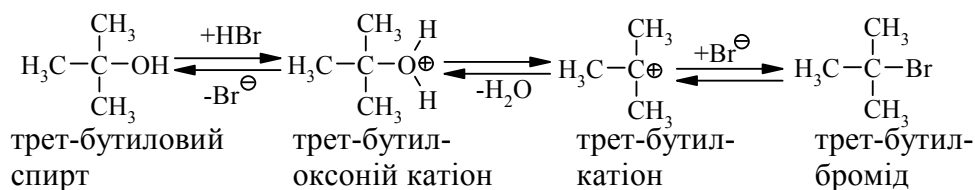
З кислотами HI (50 % мас.), HBr (50 % мас.) та H_2SO_4 (96 % мас.) реакція відбувається досить легко, з кислотою HCl значно важче в присутності каталітичних кількостей ZnCl_2 . З первинними спиртами реакція відбу-

вається за механізмом S_N2 , а з третинними – S_N1 . Вторинні спирти реагують як за S_N2 , так і за S_N1 механізмами.

Первинні спирти (S_N2 -механізм):



Третинні спирти (S_N1 -механізм):

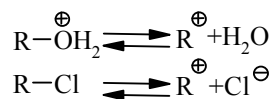


Особливості реакції:

– в ряду $R-CH_2-OH < R-\underset{\substack{| \\ R}}{CH}-OH < R-\underset{\substack{| \\ R}}{C}-OH$ основні властивості спиртів

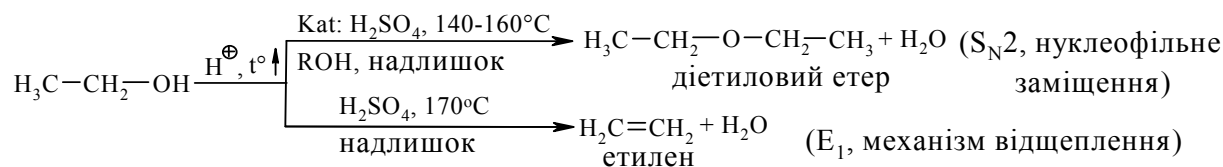
зростають, тому є закономірним зростання швидкості реакції у тій же послідовності (з урахуванням протонування спиртів на першій стадії);

– для спиртів, у порівнянні із галогеналканами, більш характерним є механізм S_N1 , тому що нейтральна молекула води (H_2O) відщеплюється значно легше, ніж заряджений галогенід-аніон (Hal^-):



Дегідратація спиртів

Розрізняють міжмолекулярну та внутрішньомолекулярну дегідратацію спиртів:



Як каталізатор, окрім H_2SO_4 (конц.), використовують H_3PO_4 , Al_2O_3 або $AlPO_4$.

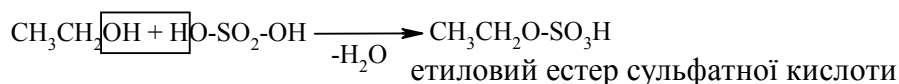
Особливості реакції:

– для третинних спиртів $\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ R \end{array} \right)$ найбільш характерною є реак-

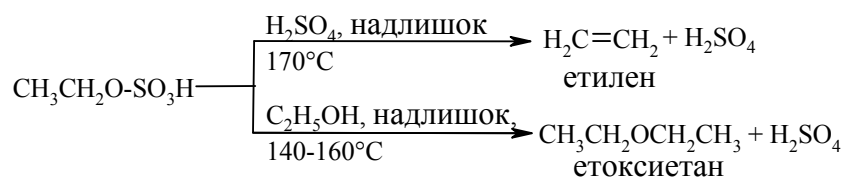
кція внутрішньомолекулярної дегідратації – E₁;

– для первинних спиртів (R-CH₂OH) – реакція міжмолекулярної дегідратації – S_N; у випадку первинних спиртів за S_N2 механізмом, третинних – S_N1; вторинних як S_N2, так і S_N1;

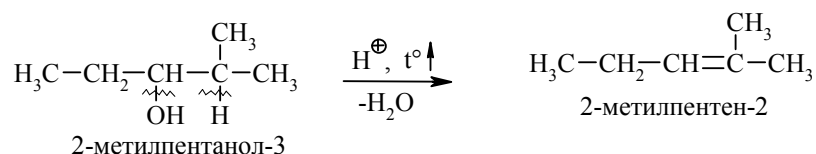
– при використанні неорганічних кислот на першій стадії утворюються відповідні проміжні естери неорганічних кислот:



та, в залежності від умов реакції, кінцеві продукти:

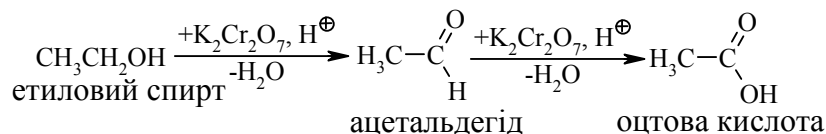


– у випадку спиртів розгалуженої структури відщеплення Гідрогену в реакціях внутрішньомолекулярної дегідратації відбувається за правилом Зайцева:

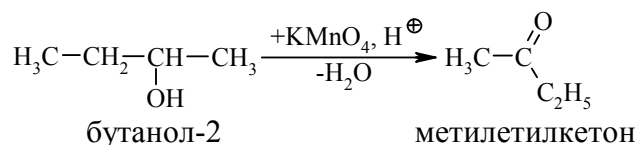


Окиснення спиртів проводять, як правило, сильними окисниками: (K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄), CrO₃, (KMnO₄ + H₂SO₄), киснем повітря (у промисловості). При цьому окиснюється атом Карбону, який безпосередньо зв'язаний із гідроксильною групою, тому в залежності від будови спирту (первинний, вторинний або третинний), утворюються різні продукти реакції.

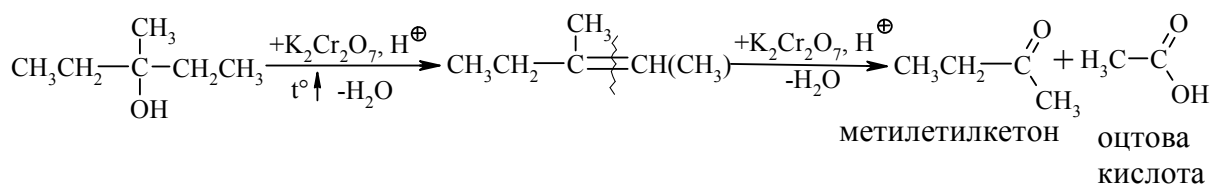
Первинні спирти окиснюються до альдегідів, які в подальшому легко утворюють відповідні карбонові кислоти:



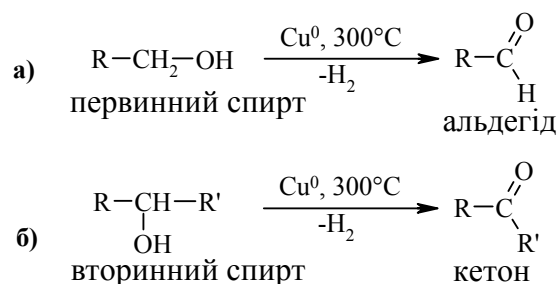
Вторинні спирти окиснюються до кетонів:



Третинні спирти окиснюються в жорстких умовах спочатку з утворенням алкенів, а потім, з розривом подвійного зв'язку, до кетонів та карбонових кислот з меншим, ніж у молекулі вихідного спирту, числом атомів Карбону:



Каталітичним дегідруванням спиртів у промисловості добувають альдегіди та кетони:



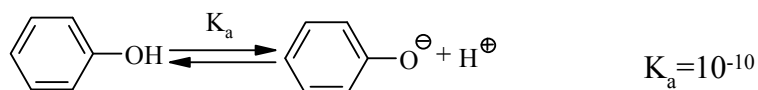
Хімічні властивості фенолів

Хімічні реакції фенолу можна поділити на дві групи:

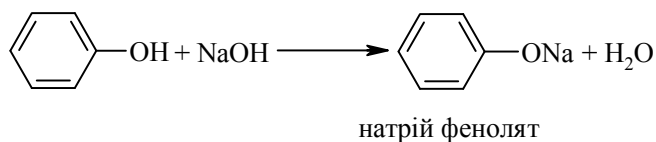
- реакції, що відбуваються за участю гідроксильної групи;
- реакції, що відбуваються за участю ароматичного ядра.

Реакції за участю гідроксильної групи. Супряження неподіленої пари електронів атома Оксигену гідроксильної групи з π -електронною густиною бензольного ядра приводить до сильної поляризації зв'язку О-Н. При цьому атом Гідрогену гідроксильної групи стає рухливим та досить легко заміщується на інші атоми або атомні групи, виявляючи кислотні властивості. З іншого боку, наявність +М-ефекту гідроксильної групи приводить до скорочення зв'язку С-ОН, що робить практично неможливим реакції заміщення гідроксилу.

Фенол дисоціює за кислотним типом з утворенням досить стабільного фенолят-аніону:

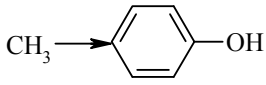
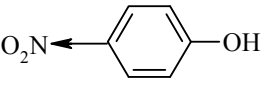
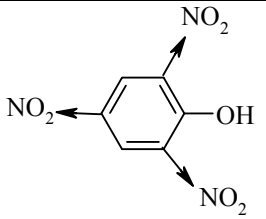


Порівняння констант дисоціації фенолу та аліфатичних спиртів (10^{-16} – 10^{-18}) вказує на те, що фенол є значно сильнішою кислотою. Тому для нього характерною є класична реакція нейтралізації:



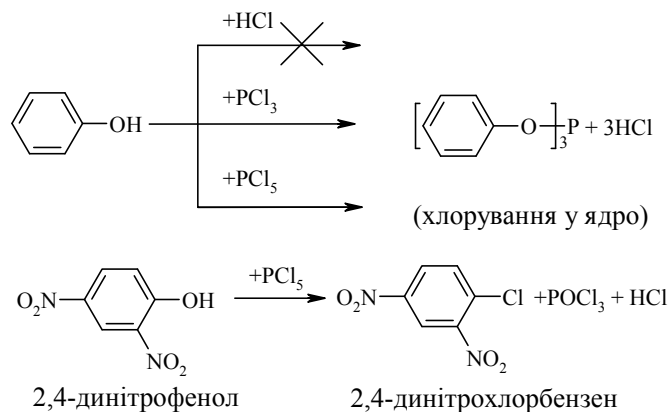
Вплив замісників у бензольному ядрі на кислотні властивості фенолу має таку ж закономірність ($\pm I$ -ефект), як і для аліфатичних спиртів (табл. 4.11):

Таблиця 4.11 – Константи дисоціації деяких заміщених фенолів

 <p>п-крезол</p>	 <p>п-нітрофенол</p>	 <p>пікринова кислота</p>
$K_a = 6,7 \cdot 10^{-11}$	$K_a = 6,9 \cdot 10^{-8}$	$K_a = 4 \cdot 10^{-1}$

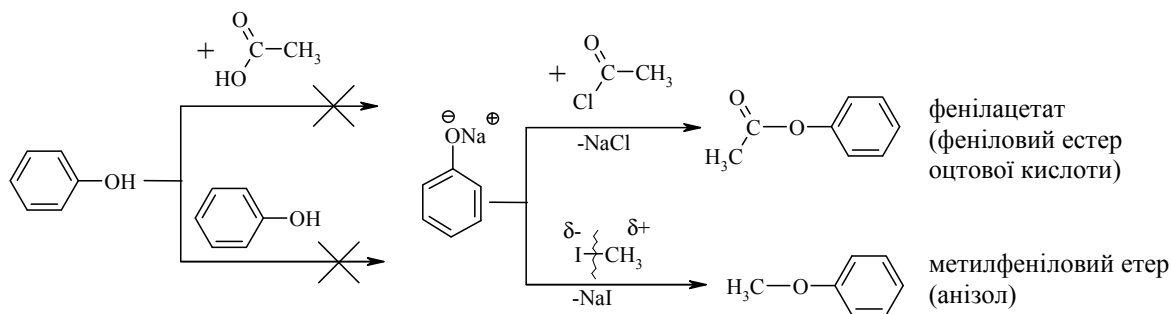
При цьому можна константувати, що замісники із $-I$ -ефектом ($-\text{NO}_2$) збільшують кислотні властивості фенолів, а із $+I$ -ефектом ($-\text{CH}_3$), відповідно, зменшують силу кислот.

Нуклеофільне заміщення гідроксогрупи не характерне для фенолів, на відміну від аліфатичних спиртів:

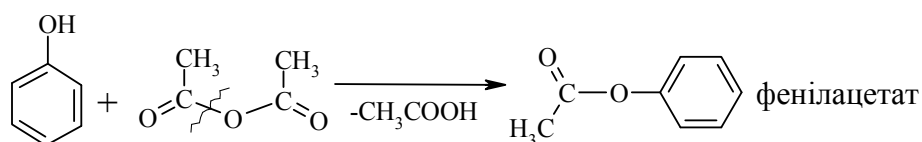


Воно стає можливим лише при активуванні бензольного ядра введенням електроноакцепторних замісників, наприклад NO_2 .

Утворення етерів та естерів фенолу відбувається значно важче, ніж у випадку аліфатичних спиртів. У звичайних умовах стають неможливими хімічні реакції з кислотами та фенолами. Для здійснення таких реакцій необхідно активувати реакційні центри вихідних сполук, перетворюючи їх в сполуки із іонним або більш полярним зв'язком:

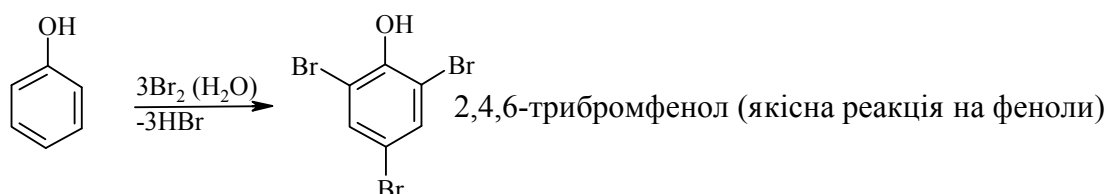


Безпосередньо із фенолу естери можна добути, застосовуючи сильні ацилюючі засоби, наприклад, ангідрид оцтової кислоти:

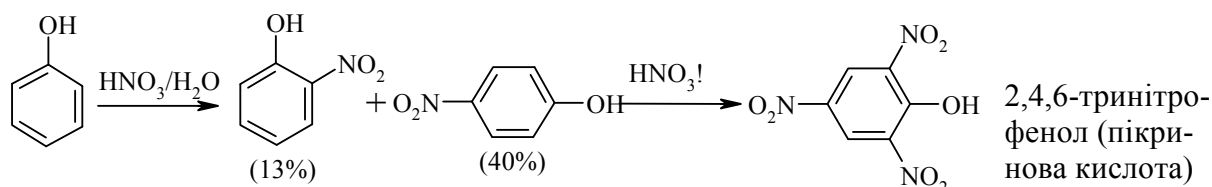


Реакції, що відбуваються по ароматичному ядру. Гідроксильна група є електронодонорним замісником (+М-ефект) і в реакціях електрофільного заміщення (S_E) збільшує швидкість реакції та спрямовує електрофільний реагент переважно в орто- та параположення.

Галогенування. Фенол легко реагує з бромною водою, утворюючи 2,4,6-трибромфенол:

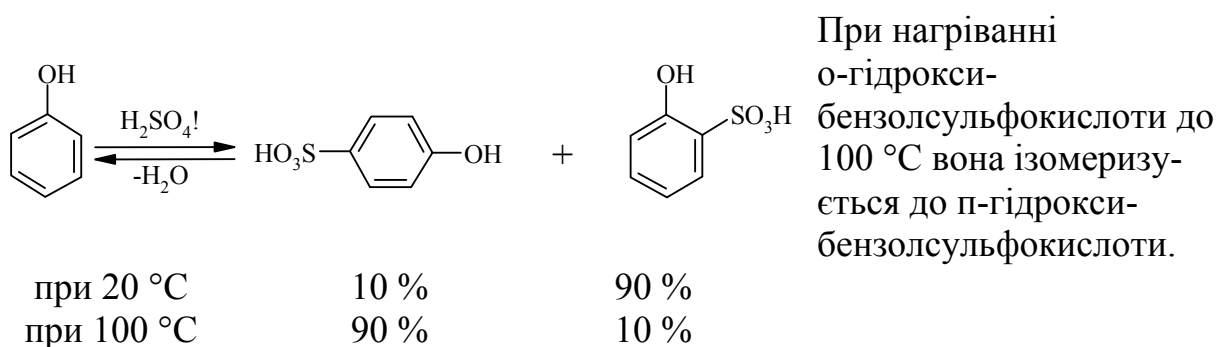


Нітрування. Фенол взаємодіє з розведеною нітратною кислотою при охолодженні, утворюючи суміш о- та п-нітрофенолів:

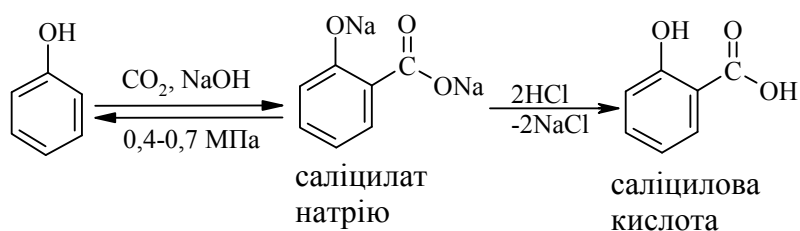


Застосування концентрованої нітратної кислоти веде до окиснення фенолу.

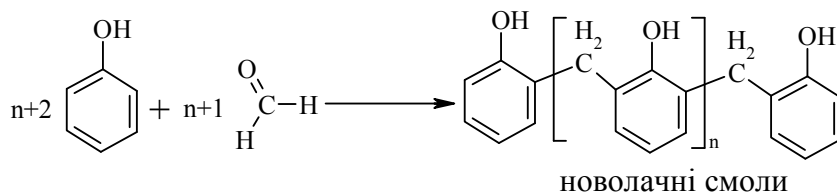
Сульфування. Фенол легко сульфується концентрованою сульфатною кислотою. Напрямок реакції залежить від температури:



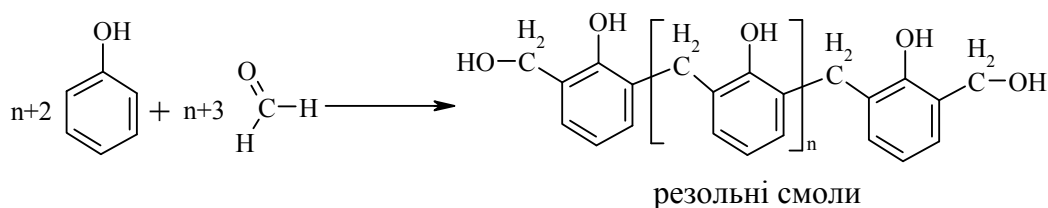
Реакція з діоксидом Карбону (реакція Кольбе-Шмідта). Реакція відбувається в лужному середовищі з більш активним фенолятом натрію:



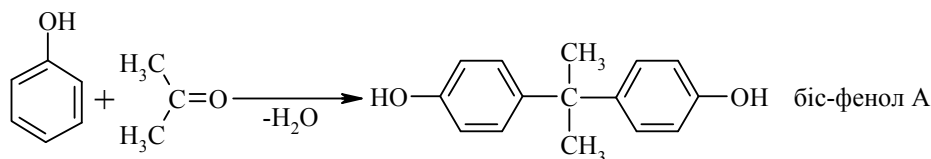
Конденсація з альдегідами та кетонами. Конденсація фенолу з формальдегідом у кислому середовищі лежить в основі добування фенолформальдегідних смол. Причому, при надлишку фенолу утворюються новолачні смоли:



а при надлишку формальдегіду утворюються резольні смоли:

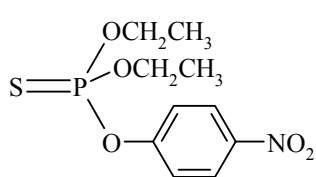


При конденсації фенолу з ацетоном утворюється біс-фенол А, який широко використовується для синтезу поліконденсованих полімерів, наприклад, полікарбонату, епоксидних смол тощо:

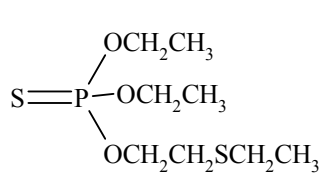


4.2.5 Екологічні питання

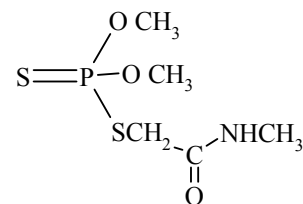
Екологічні питання хімії спиртів та фенолів пов'язані з їх виробництвом та використанням, наприклад, в синтезі естерів ортофосфатної та тіофосфатної кислот, які у великих кількостях використовуються як інсектициди (досліджено близько 100 тис. сполук майже для кожного типу комах):



тіофос



меркаптофос

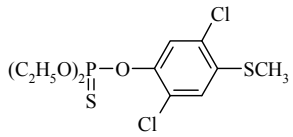
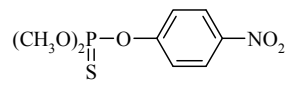
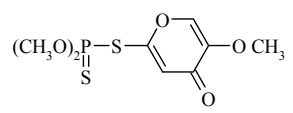
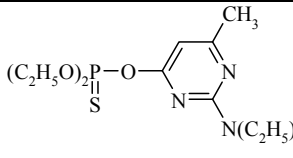
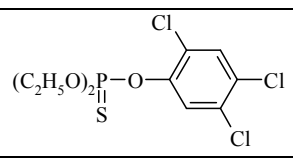
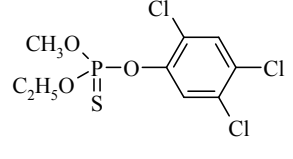
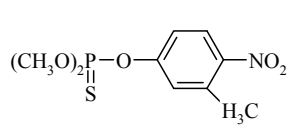
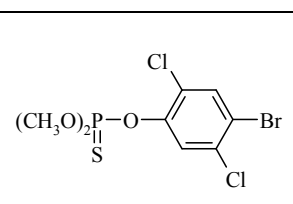


фосфамід

Дія естерів ортофосфатної та тіофосфатної кислот полягає в фосфорилюванні і блокуванні фермента ацетилхолінестерази. Більшість інсектицидів вже зняті із виробництва та заборонені до використання, але знаходяться на всій території України в несанкціонованих умовах зберігання, і є високотоксичними речовинами не лише для комах та тварин, а і для людини.

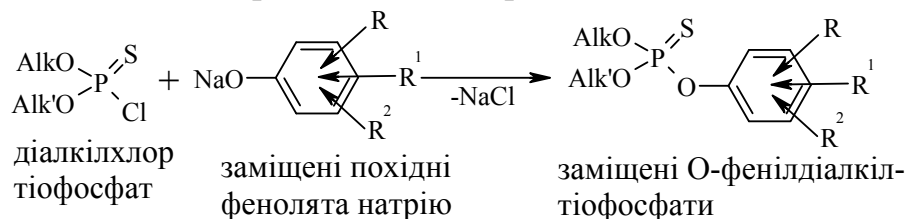
Наведені у табл. 4.12 сульфуро- та фосфоровмісні пестицидні препарати використовувались у колишньому СРСР як інсектициди. На сьогодні більшість з них заборонені до використання, а залишки (~20 тис. т, переважно змішані та неопізнані, категорії В) знаходяться в несанкціонованих умовах зберігання по всій території України, створюючи при цьому значне екологічне напруження для населення.

Таблиця 4.12 – Деякі сульфуро- та фосфоровмісні інсектицидні препарати

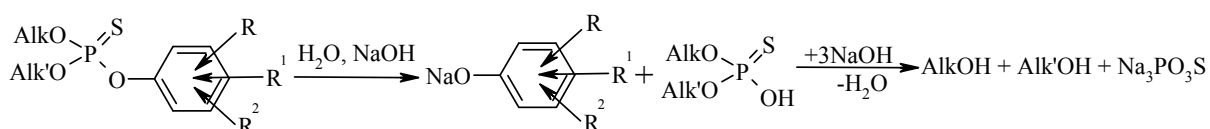
Формула	Назва	ЛД ₅₀ , мг/кг	Характер токсичної дії
	О-(4-метилтіо-2,5-дихлор)-О,О-діетилтіофосфат (ХЛОРПІОФОС)	9,1	особливо токсичний
	О,О-диметил-О-(4-нітрофеніл)тіофосфат (МЕТАФОС)	35,0	особливо токсичний; шкірорезорбтивна і кумулятивна дія
	О,О-диметил-S-(5-метоксипіранон-4-іл-2-метил)тіофосфат (ЕНДОТІОН)	30,0	особливо токсичний
	О-(2-диетиламіно-6-метилпіримідил-4)-О,О-діетилтіофосфат (ПРИМІФОС-ЕТИЛ)	140,0	високотоксичний
	О-(2,4,5-трихлорфеніл)-О,О-(етил)етилтіофосфат (ТРИХЛОРОНАТ)	37,5	високотоксичний
	О-метил-О-(2,4,5-трихлорфеніл)-О-етилтіофосфат (ТРИХЛОРМЕТАФОС-3)	150,0	середньотоксичний; незначна кумулятивна, слабка шкірорезорбтивна дія
	О,О-диметил-О-(3-метил-4-нітрофеніл)тіофосфат (МЕТИЛНІТРОФОС)	329,0	середньотоксичний
	О-(4-бром-2,5-дихлорфеніл)-О,О-диметилтіофосфат (БРОМОФОС)	2800,0	малотоксичний; незначна кумулятивна, слабка шкірорезорбтивна дія, при потраплянні в очі – кон'юнктивіт та гнійні виділення

Знезараження пестицидних препаратів

Спеціальні дослідження з реагентного або термічного знезараження сульфуро- та фосфоровмісних пестицидних препаратів не проводились. Суттєву інформацію стосовно їх реагентного знезараження можна отримати із загальної схеми їх промислового виробництва:



Така схема передбачає, що при нагріванні лужних розчинів інсектицидні фосфоровмісні органічні препарати повинні легко гідролізуватися за схемою:



Інші сульфуро- та фосфоровмісні препарати категорій „А” і „Б”, які зберігаються у Вінницькій області і можуть бути знезаражені реагентними методами, наведено у табл. Б.1.

Запобіжні заходи при роботі із сульфуро- та фосфоровмісними пестицидними препаратами: слід працювати в лабораторії з потужною примусовою вентиляцією; мати спеціальний одяг та фільтруючий протигаз із відповідною маркою фільтруючої коробки; слід уникати потрапляння на шкіру, слизові оболонки, особливо у очі та дихальні шляхи токсичних речовин, при потраплянні негайно змити великою кількістю холодної води.

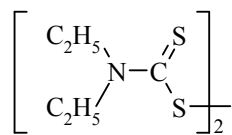
Серед інших токсичних сполук слід відзначити метанол, фенол та крезоли, які широко застосовуються в хімічній, нафтодобувній та нафтохімічній промисловості. Виходячи з цього, наведемо найважливіші сполуки із класу спиртів та фенолів.

Метанол. Отрута, його вживання в кількості 25 мл обумовлює сліпоту, 30 мл – смерть. Токсичність метанолу пов'язана з біологічним окисненням в живому організмі до формальдегіду. Як протиотруту використовують розчин лактату натрію.

Метанол окиснюють до формальдегіду; застосовують в синтезі численних органічних сполук, а також як розчинник.

Етанол. Дуже поширений із давніх часів як складова частина усіх алкогольних напоїв, з водою змішується у всіх співвідношеннях. Невелика кількість етанолу, що потрапляє в організм людини, викликає збудження (або навпаки гальмування), більша кількість має наркотичний або навіть токсичний вплив. Летальна доза чистого спирту складає 300 г. Зазвичай концентрація етанолу в крові людини складає 0,001 %. При вживанні алко-

голю його концентрація швидко зростає і досягає максимуму приблизно через 1,5 години. На людину алкоголь діє не однозначно, але при його концентрації в крові людини 0,1 % настає збудження, 0,2 % – відповідає сп'янінню середнього ступеня, а 0,3 % – алкогольному отруєнню. Для лікування від алкоголізму використовують спеціальні препарати на основі N,N,N',N'-тетраетилтіурамдисульфїду, які гальмують подальше окиснення



N,N,N',N'-тетраетил-
тіурамдисульфїд

ацетальдегіду, що утворюється при біологічній деструкції етанолу, в оцтову кислоту. Накопичення ацетальдегіду в організмі людини викликає нудоту та блювоту.

В промисловості етанол використовують як розчинник і як вихідну сполуку для синтезу багатьох органічних речовин, а останнім часом – як альтернативне біопаливо для двигунів внутрішнього згоряння ("Біопаливо").

Технологічна схема виробництва етилового спирту

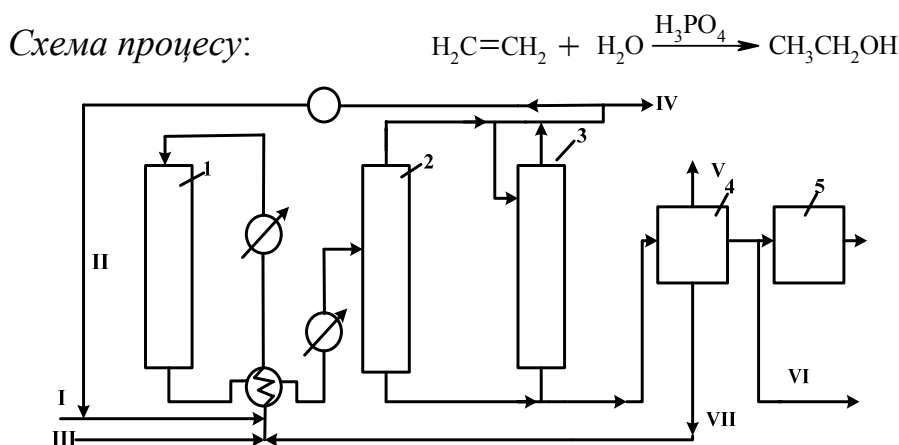


Рисунок 4.10 – Технологічна схема виробництва етилового спирту

Устаткування: 1 – реактор гідратації; 2 – сепаратор; 3 - скруббер; 4 – ректифікаційна колона; 5 – дегідратор.

Матеріальні потоки: I – свіжий етилен; II - рециркулюючий етилен; III – демінералізована вода; IV – гази віддувки; V - легкокиплячі домішки; VI – азеотропна суміш; VII – кубовий залишок

Свіжий етилен (I) змішується із рециркулюючим етиленом та демінералізованою водою III, нагріваючись у теплообміннику, подається до сепаратора (2), в якому газ відокремлюється від конденсату. Потім газ промивають водою у скруббері для уловлення пари етилового спирту і частину подають на віддувку (IV), а залишок (II) повертають до реактора (I). Водний розчин етанолу із сепаратора та скрубера подається до ректифікаційної колони (4), де із нього видаляють легкокиплячі домішки (V) та відганяють азеотропну суміш (VI), яка містить 95 % етилового спирту та 5 % води.

Кубовий залишок містить, в основному, воду, яку повертають у процес. Із легкокиплячих фракцій видаляють діетиловий етер, який або повертають до реактора для підвищення виходу етанолу, або відводять у вигляді готового продукту. Частину азеотропної суміші спрямовують до дегідрататора (5) для добування безводного етилового спирту.

Технологічна схема виробництва ацетону та фенолу

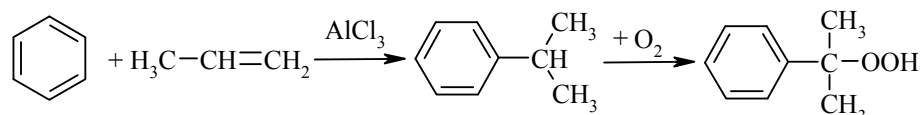


Схема процесу

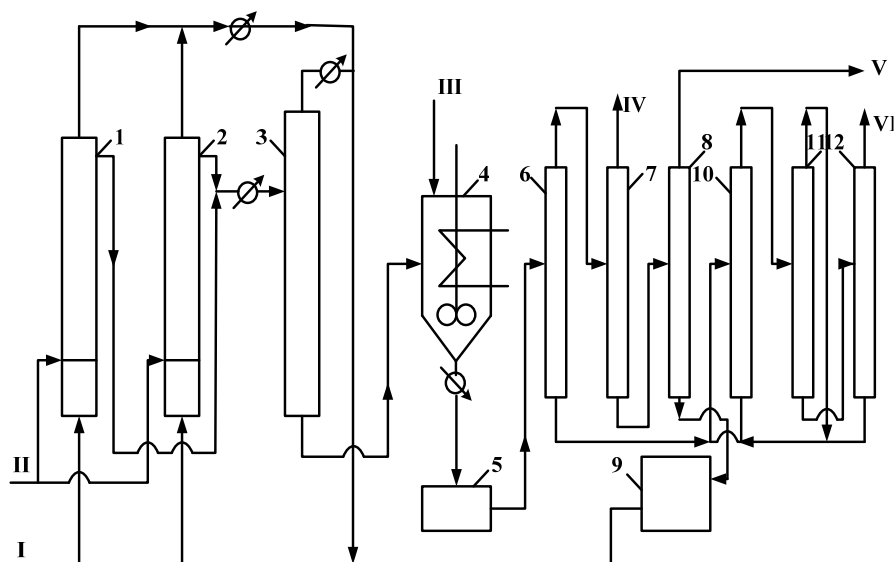
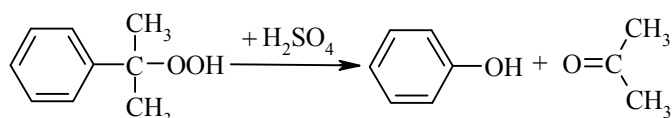


Рисунок 4.11 – Технологічна схема виробництва ацетону та фенолу

Устаткування: 1, 2 – реактори окиснення; 3 – концентраційна колона; 4 – апарат розкладання гідропероксиду; 5 – промивач; 6 – 8 – ректифікаційні колони; 9 – апарат для очистки ізопропілбензену; 10 – 12 – ректифікаційні колони;

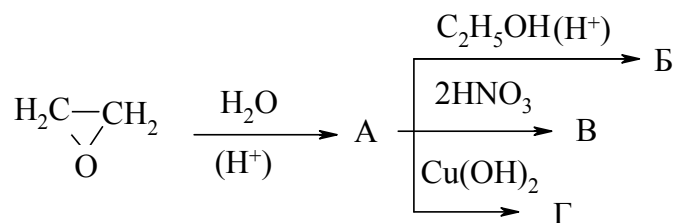
Матеріальні потоки: I – ізопропілбензен; II – повітря; III – кислотний каталізатор; IV – легко киплячі речовини; V – ацетон; VI – фенол

Ізопропілбензен (I) окиснюють повітрям (II) в двох паралельно працюючих реакторах (1) та (2). Гідропероксид потім концентрують у колоні (3). Легкокиплячі речовини повертаються назад на окиснення, а кубова рідина, що містить 80 % гідропероксиду, надходить до апарата (4), де під дією кислотного каталізатора (III) відбувається її розклад. Суміш продуктів потім подається на виділення каталізатора у апарат (5). Органічну фазу розділяють у колоні (6). Зверху виділяють ацетон-сирець, а у кубі концентрується фенол. Із ацетону-сирця у ректифікаційній колоні (7) виділяють лег-

кокиплячі речовини (IV), а у колоні (8) добувають товарний ацетон (V) та ізопропілбензен, що не вступив в реакцію і який після очистки у апараті (9) повертається назад на окиснення. Фенол (VI) добувають у ректифікаційних колонах (10 – 12). Конверсія ізопропілбензену складає 95 %. Щоб отримати 1 т фенолу, необхідно витратити 1345 кг кумолу, при цьому утворюється 600 кг ацетону.

Запитання для самоконтролю

1. Заповнити схему перетворень і назвати продукти:



Де використовуються сполуки А, Б, В?

- Навести структурну формулу сполуки $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, яка реагує з металічним натрієм з виділенням водню, а при окисненні утворює кетон. Назвати цю сполуку і навести схеми відповідних реакцій.
- Описати структуру сполуки $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, яка знебарвлює бромну воду, реагує з металічним натрієм з виділенням водню, а при обережному окисненні утворює вінілоцтовий альдегід. Назвати цю сполуку, навести схеми відповідних реакцій, а також схему добування $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ із пропілену через магнійорганічну сполуку.
- Навести можливу структурну формулу сполуки $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, яка має такі властивості:
 - при дії CH_3MgI виділяє метан;
 - при дегідратації утворює вуглеводень C_7H_{14} , який при озонолізі дає суміш оцтового та ізовалеріанового альдегідів.
 Назвати цю сполуку і навести схеми відповідних реакцій.
- За допомогою яких реакцій можна перевести етилен в динітрат етилгліколю і етилцелозольв? Навести схеми цих реакцій. Де використовуються дані сполуки?
- За яким механізмом ($\text{S}_{\text{N}}1$ чи $\text{S}_{\text{N}}2$) відбуваються реакції 1-пропанолу, 3-метил-3-пентанолу і 2-пентанолу з бромводневою кислотою? Для якого спирту найбільш вірогідною є конкуруюча реакція елімінування водою E_1 ? Навести схеми всіх реакцій та пояснити їх механізми.
- Продукт дегідратації 2-пентанолу був окиснений розведеним водним розчином калій перманганату (реакція Вагнера). Продукт оброблено оцтовим ангідридом. Навести схеми всіх реакцій, назвати продукт.

8. Використовуючи магнійорганічний синтез, отримати 2-метил-3-пентанол, та дегідратувати його. Продукт дегідратації окиснити розведеним водним розчином калій перманганату. Навести механізм дегідратації.
9. Навести схеми добування гліцерину із пропілену та написати для гліцерину реакції з оцтовою та нітратною кислотами. Назвати продукти реакції.
10. Спирт $C_7H_{16}O$ вступає в реакцію естерифікації, при нагріванні з Al_2O_3 утворює сполуку C_7H_{14} , озонолізом якої добувають метилетилкетон та пропіоновий альдегід. Встановити будову спирту і назвати його. Навести схеми всіх реакцій та всі відомі способи добування спирту $C_7H_{16}O$.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **98-107**.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **302-331**.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія /Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **309-340**; С. **684-709**.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **201-240**.

Додаткова література

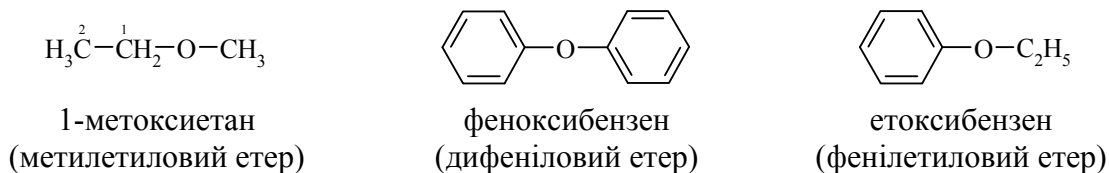
1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **222-242**.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **476-493**; **500-516**; **750-768**.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : ДНУ, 2003. – С. **233-266**.
4. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Мельников Н. Н. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
5. Мельников Н. Н. Технические средства защиты растений. Справочник / Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н. – М. : Химия, 1980. – 288 с.
6. Охрана окружающей среды в нефтехимической и химической промышленности / Под ред. проф. Е. Н. Мокрого – Львов : ЛГУ, 1989. – С. **100-103**; **114-119**.

4.3 Етери (прості ефіри)

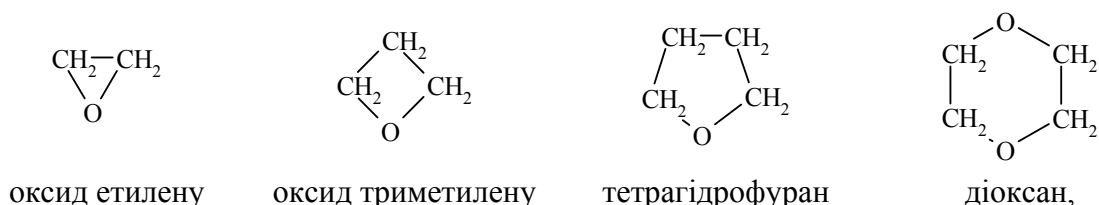
Етери (прості ефіри) – це органічні сполуки, у яких два вуглеводневі радикали з'єднані атомом Оксигену.

4.3.1 Класифікація. Номенклатура

Загальна формула етерів $R-O-R'$. В залежності від природи та будови радикалів R і R' вони бувають: діалкільні, діарильні (aryl) та змішані алкіларильні етери, наприклад:



До циклічних етерів відносяться такі сполуки:


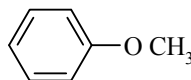


які за своєю реакційною здатністю (за винятком оксиду етилену) нагадують звичайні прості етери. Етери називають за радикально-функціональною номенклатурою та номенклатурою IUPAC (табл. 4.13)

Назва за номенклатурою IUPAC: префікс алкокси- ($AlkO-$), арилокси- ($ArO-$) групи + старший вуглеводень.

Назва за радикально-функціональною номенклатурою: вуглеводневі радикали + етер.

Таблиця 4.13 – Назви та фізичні константи деяких етерів

Формула	Номенклатура		$T_{\text{кип.}},$ °C
	радикально-функціональна (тривіальна)	IUPAC	
1	2	3	4
$H_3C-O-CH_3$	диметиловий етер	метоксиметан	-23,6
$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$	діетиловий етер	етоксіетан	34,6
$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	етилпропіловий етер	1-етоксипропан	90,1
	(тетрагідрофуран)	оксолан*	65
	(анізол)	метоксибензен	134

Продовження табл. 4.13

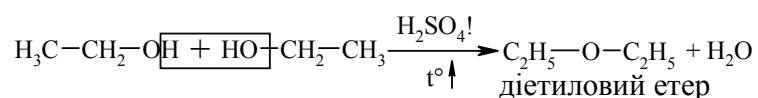
1	2	3	4
	(фенетол)	етоксибензен	172
	дифеніловий етер	феноксибензен	259
	(гваякол)	2-метоксифенол	205

* За номенклатурою А. Ганча – О. Відмана.

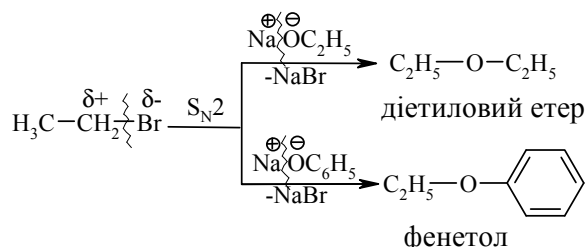
4.3.2 Методи отримання етерів

У більшості випадків етери отримують із спиртів або фенолів.

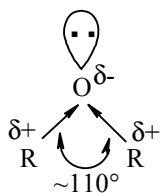
Міжмолекулярну дегідратацію спиртів проводять у присутності каталітичних кількостей H_2SO_4 конц., б/в H_3PO_4 або Al_2O_3 . При відщепленні молекули води утворюються етери:



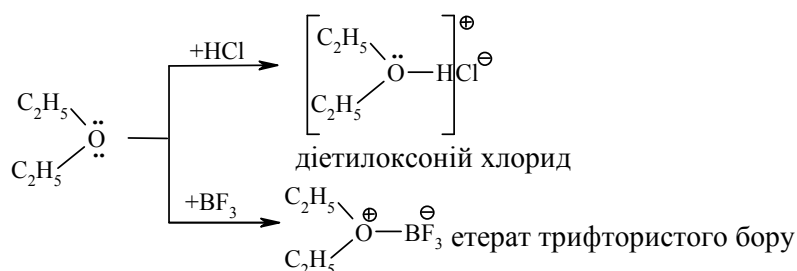
Синтез Вільямсона. Реакція являє собою алкілування алкоголятів (фенолятів) лужних металів алкілгалогенідами ($\text{S}_{\text{N}}2$):



4.3.3 Будова етерів



Етери, як донори пари електронів, виявляють за рахунок (+I-ефекту) алкільних груп, більш основні та нуклеофільні властивості у порівнянні із спиртами. Їх будова пояснює утворення оксонієвих солей при дії на етери сильних мінеральних кислот (H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HI) або кислот Льюїса (BF_3):



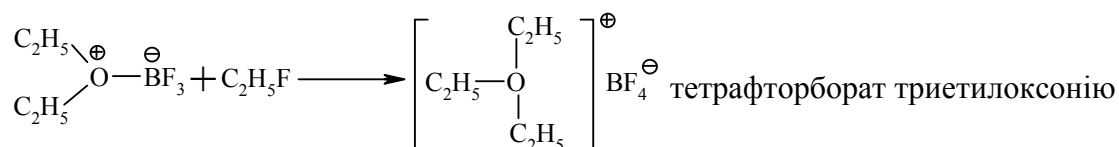
Фізичні властивості етерів

При відсутності рухливих атомів Гідрогену у етерів, на відміну від спиртів, останні не можуть утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки, що обумовлює значно нижчі їх температури кипіння (табл.4.13). Етери, за деяким винятком, не розчинні або погано розчинні у воді сполуки. Багато сполук цього класу, мають приємний (“ефірний”) запах, тому використовуються у виготовленні парфумів.

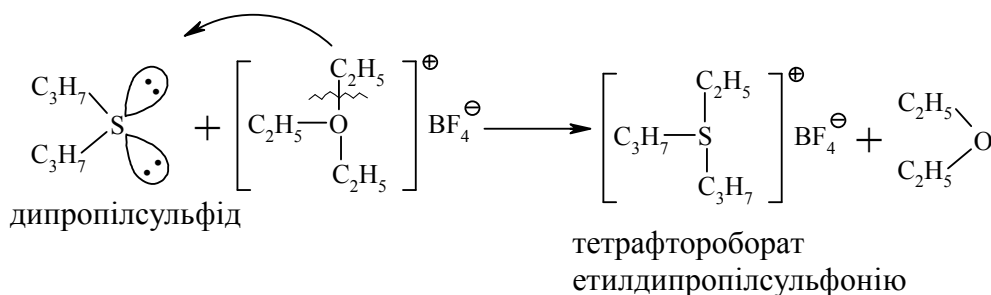
4.3.4 Хімічні властивості етерів

Реакційна здатність етерів досить низька. Навіть при нагріванні вони не взаємодіють із водою, лугами та розбавленими кислотами.

Утворення оксонієвих солей було розглянуто раніше. Можна лише додати, що при дії алкілфторидів на етерати трифтористого бору утворюються солі Мейервейна, (1937 р.):

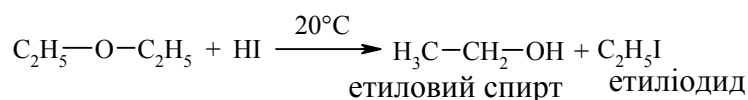


Такі сполуки легко відщеплюють алкіл-катіон і тому виступають прекрасними алкілюючими агентами відносно нуклеофільних субстратів:

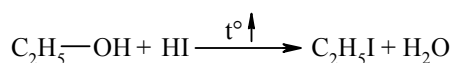


Розщеплення етерів

Діарилкові етери стійкі до дії концентрованих кислот: HI та HBr, в той час, як діалкілові та алкіларилкові етери уже при кімнатній температурі розщеплюються з утворенням алкілгалогенідів і спиртів (фенолів):

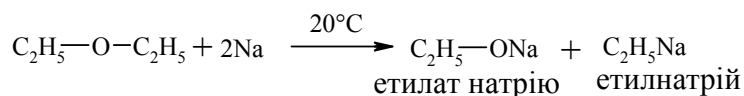


Якщо суміш, що при цьому утворилась, нагрівати із надлишком кислоти, то спирт переходить в галогеналкан:

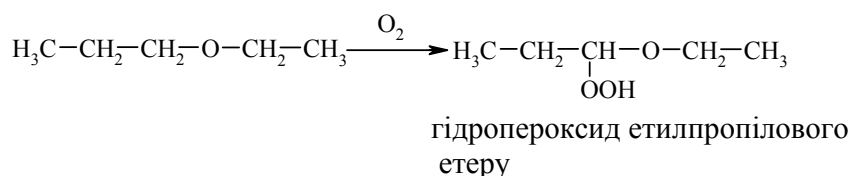


Такий процес розщеплення етерів використовують для кількісного визначення метокси- або етоксигруп за Цейзелем.

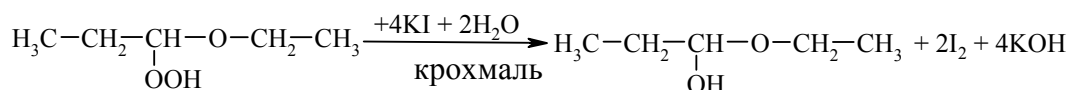
Етери при дії лужних металів (Li, K, Na) розщеплюються із утворенням алкоголятів металів і металоорганічних сполук:



Автоокиснення етерів. При довгому зберіганні на повітрі під впливом світла етери утворюють нестійкі та вибухонебезпечні гідропероксида та пероксида:



Такі малолеткі маслянисті рідини накопичуються у залишку (кубі) при прямій перегонці етерів, тому перед використанням етерів слід обов'язково робити пробу на наявність у їх складі пероксидних сполук:

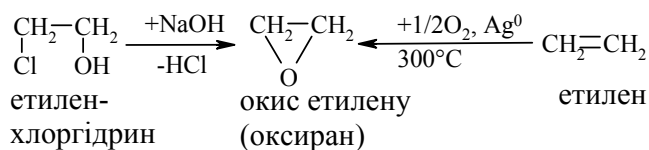


Якщо реакція позитивна, то молекулярний йод з розчином крохмалю утворює синє забарвлення реакційної маси, а самі пероксидні сполуки етеру необхідно відновити, обробляючи його металічним натрієм або солями Fe(II), Mn(II).

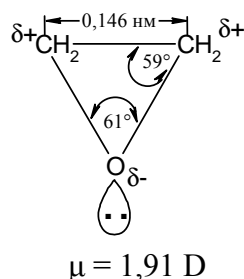
Оксид етилену (етиленоксид, оксиран)

Циклічні етери будуть розглянуті на прикладі оксиду етилену, який суттєво відрізняється за своєю реакційною здатністю від інших циклічних етерів.

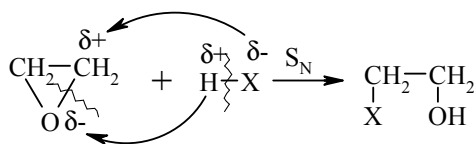
Оксид етилену отримують, здебільшого, окисненням етилену або дегідрогалогенуванням етиленхлоргідрину:



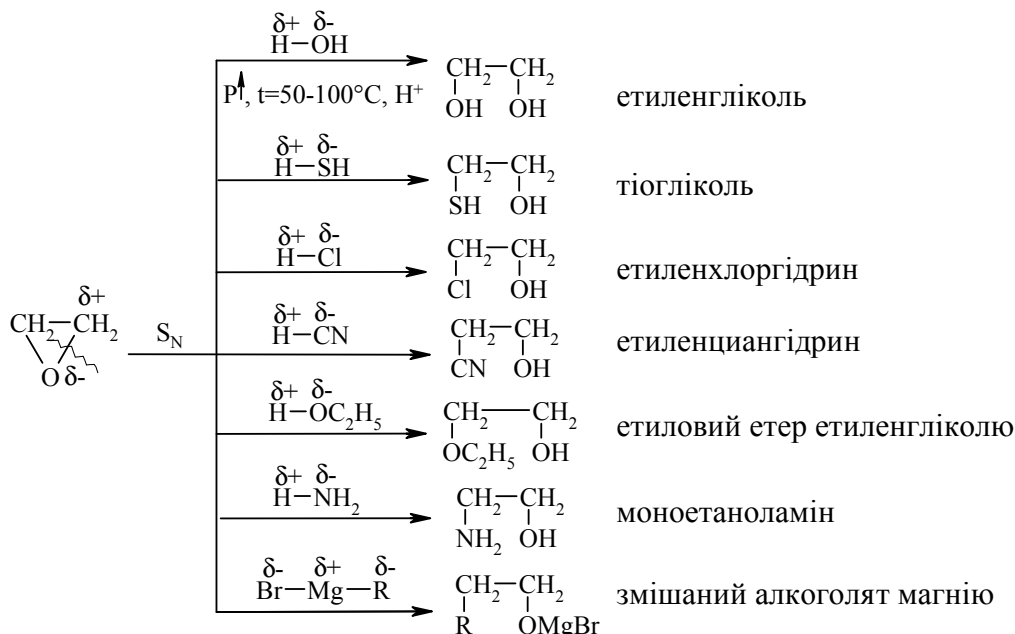
Будова і фізичні властивості оксирану



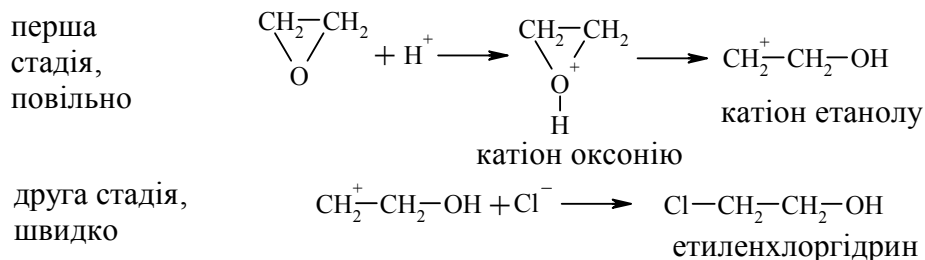
Оксид етилену являє собою безбарвний, надзвичайно токсичний газ ($T_{\text{кип.}} = 10,5^\circ\text{C}$). ГДК в повітрі складає 0,001 мг/л. Оксиран – майже правильний трикутник з частковим перекриванням атомних орбіталей Карбону та Оксигену. Значний дипольний момент та напруженність тричленного циклу приводять до легкого розщеплення зв'язку С–О та реакцій приєднання за механізмом S_N (подібно реакціям розщеплення простих етерів кислотами) за загальною схемою:



Деякі реакції, згідно з цією загальною схемою, наведені нижче:



Розрив зв'язку C–O та утворення наведених раніше кінцевих сполук може відбуватись синхронно за механізмом S_N2 або в дві стадії за механізмом S_N1 . Так, у кислому середовищі реакція нуклеофільного заміщення (S_N1) з розривом зв'язку C–O проходить у дві стадії:



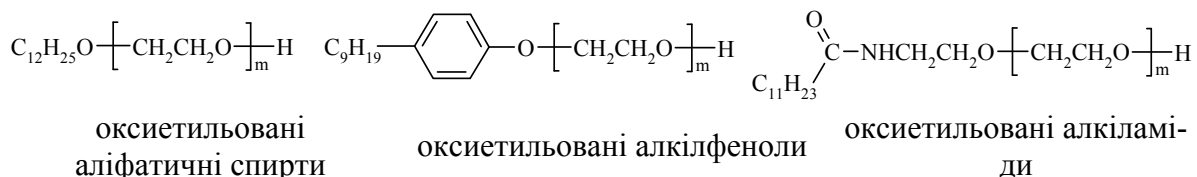
4.3.5 Екологічні питання

Екологічні питання хімії етерів пов'язані, перш за все, з їх виробництвом та використанням в синтетичній практиці та у промисловому виробництві епоксидних смол. Виходячи із цього, наведемо деякі найважливіші сполуки із класу етерів.

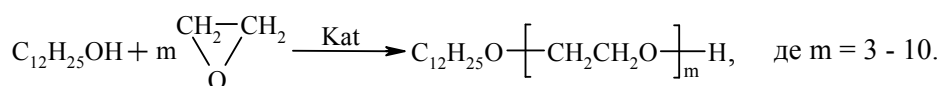
Діетиловий етер являє собою безбарвну рідину з приємним солодкуватим запахом. Частково розчинний у воді (6,6 % при 20 °C), із спиртом змішується у будь-яких співвідношеннях. Маючи низьку температуру спалаху 188 °C, утворює вибухонебезпечні суміші із киснем повітря у широкому діапазоні від 1,71 до 48,0 об. %. Тому при використанні його як розчинника (наприклад, при проведенні реакції Грін'єра) слід суворо дотри-

муватись правил техніки безпеки, а сам процес здійснювати у відсутності джерел відкритого полум'я. Використовується як розчинник в органічному синтезі та у медицині для інгаляційного наркозу. ГДК для діетилового етеру в повітрі становить 0,3 мг/л.

Оксид етилену, незважаючи на надзвичайну токсичність, широко використовується у промисловому виробництві неіоногенних ПАР та косметичних виробів:



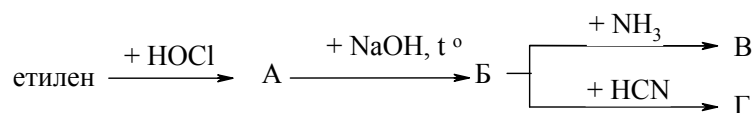
Наведені неіоногенні ПАР добувають реакцією:



Питання для самоконтролю

1. Добути діетиловий етер методом дегідратації відповідного спирту, навести умови реакції. Який побічний продукт утворюється при цьому? Які хімічні процеси відбуваються при взаємодії діетилового етеру з концентрованою H_2SO_4 : **а)** при 20 °С; **б)** при нагріванні? Навести рівняння відповідних реакцій і пояснити їх.
2. Добути діізопропіловий етер двома методами. Які продукти утворюються при взаємодії діізопропілового етеру з концентрованою йодоводневою кислотою при нагріванні? Чи відбудеться подібна реакція при взаємодії з концентрованою хлороводневою кислотою? Навести рівняння реакцій, пояснити їх.
3. Навести структурну формулу сполуки $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, якщо при 20 °С вона не реагує з металічним натрієм, а при нагріванні з надлишком HI утворює суміш ізопропілідиду та метилїодиду. Назвати всі сполуки, написати рівняння всіх реакцій. Отримати сполуку $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ відомими вам методами.
4. Добути із ацителену етилвініловий етер, вказати умови відповідних реакцій. Навести рівняння реакції полімеризації етеру та його гідролізу в кислому середовищі. Вказати практичне застосування вінілових етерів.
5. Встановити будову сполуки $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, яка при обробці бромідом метилмагнію не виділяє метан, а при нагріванні з HI (конц.) (співвідношення 1:1) утворює суміш ізопропанолу та ізопропілідиду. Навести механізм останньої реакції. Добути сполуку $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}$ відомими методами, дати назву всім сполукам.

6. Порівняти здатність діетилового та етилвінілового етеру до гідролізу в кислому середовищі, дати відповідні пояснення, навести рівняння реакцій. Як розрізнити ці сполуки за допомогою якісних реакцій?
7. Пояснити такі факти: **а)** при нагріванні суміші етанолу та 1-пропанолу з H_2SO_4 (конц.), утворюється суміш 3-х етерів; **б)** в тих же умовах із суміші 2-метил-2-пропанолу та етанолу утворюється переважно лише один етер. Навести рівняння відповідних реакцій та їх механізм.
8. Навести (в кілька стадій) схему перетворення 1-бутанолу у дивторбутиловий етер. Чому кінцевий продукт розчиняється при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в концентрованій H_2SO_4 ? Навести рівняння відповідної реакції.
9. За допомогою яких реакцій можна розрізнити пари сполук: **а)** діетиловий етер і 1-бутанол; **б)** діетиловий етер і 1-бромбутан. Запропонувати метод розділення вказаних сполук.
10. Заповнити схему перетворень та назвати всі сполуки:



Де використовуються сполуки В та Г?

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **108-109**.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **332-340**.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **341-357**.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **201-223**.

Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **224-250**.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **533-545**.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : ДНУ, 2003. – С. **248-251**.

4.4 Сульфуровмісні сполуки

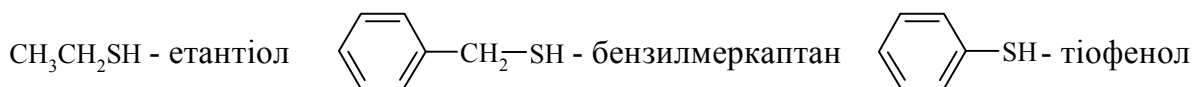
Серед великої кількості сульфуровмісних сполук розглянемо *тіоспирти* ($R-\overset{2-}{S}H$) та *тіоетери* ($R-\overset{2-}{S}-R$), які є тіоаналогами оксигеновмісних сполук, відповідно, спиртів та етерів. Наявність у атомів Сульфуру 3d-атомних орбіталей, на відміну від атомів Оксигену, обумовлює існування інших сульфуровмісних сполук з більш високими ступенями окиснення Сульфуру: *сульфоксидів* ($R-\overset{0}{S}-R$) та *сульфонів* ($R-\overset{2+}{S}(O)_2-R$).

4.4.1 Тіоспирти (тіоли, меркаптани)

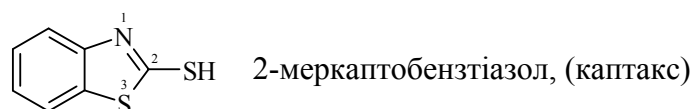
Тіоли – похідні сірководню, у молекулі якого атом Гідрогену заміщений на вуглеводневий радикал.

Класифікація. Номенклатура

Загальна формула $R-SH$. В залежності від природи та будови радикалу R сульфуровмісні сполуки поділяються на, відповідно, аліфатичні та ароматичні тіоспирти та тіофеноли:

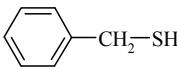
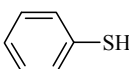


Назва за систематичною номенклатурою: базовий *вуглеводень* + суфікс *-тіол*. Якщо SH -група не є головною, то при назві сполуки застосовують префікс *меркапто-*:



Назви деяких тіолів та їх фізичні константи наведені у табл. 4.14.

Таблиця 4.14 – Назви деяких тіолів та їх фізичні константи

Формула	Назва	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$
CH_3SH	метантіол	-123,1	5,9
CH_3CH_2SH	етантіол	-144,1	37,0
$HSCH_2CH_2SH$	етандитіол-1,2	-41,2	146,0
	фенілметантіол	–	194,0
	тіофенол	–	169,0

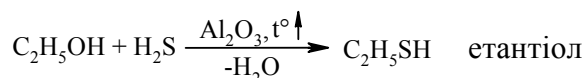
Методи добування тиоспиртів

Меркаптани добувають:

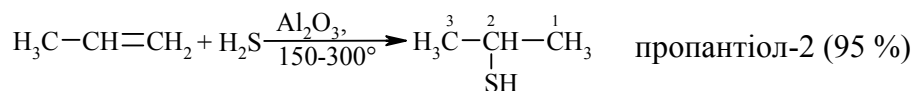
взаємодією галогеналканів із гідрогенсульфідами металів



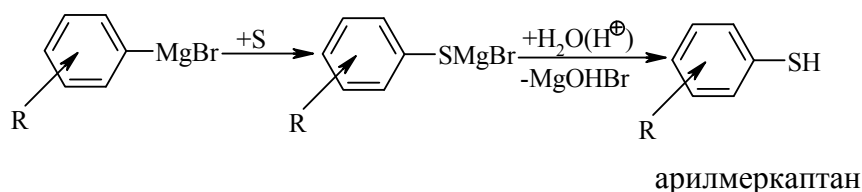
взаємодією спиртів із сірководнем:



взаємодією алкенів із сірководнем у присутності кислот або Al_2O_3 :



взаємодією реактивів Грільєра ароматичного ряду із елементною сіркою:

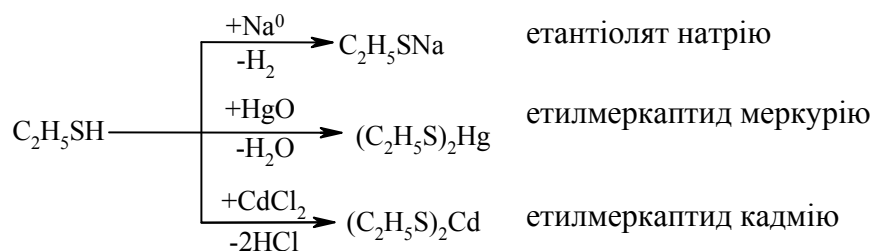


Фізичні властивості тиоспиртів

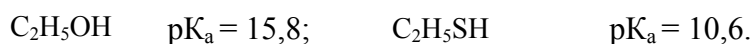
За винятком газоподібного метилмеркаптану інші тіоли – рідини або тверді речовини. Їх температури кипіння вищі, ніж у відповідних оксигенопохідних (табл. 4.14). Це пояснюється тим, що атоми Сульфуру, завдяки меншій електронегативності та більшому радіусу, порівняно з атомом Оксигену, не схильні до утворення водневих зв'язків. І, як наслідок, тіоли є менш розчинними у воді, ніж спирти та феноли. Меркаптани токсичні речовини із надзвичайно неприємним запахом, який помітний навіть у незначних кількостях. Наприклад, гранична концентрація для виявлення етилмеркаптану за запахом складає $4,6 \cdot 10^{-8}$ мг/л.

Хімічні властивості тиоспиртів

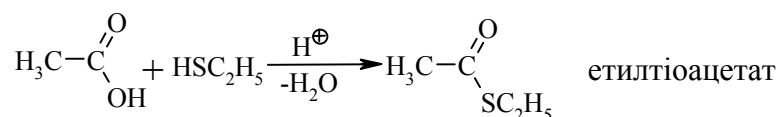
Тіолати (меркаптиди) утворюються при взаємодії лужних металів або лугів із тіолами:



Взаємодія тиолів з лугами вказує на їх більшу кислотність порівняно із спиртами:



Тіоспирти з карбоновими кислотами в присутності сильних кислот (каталізаторів) вступають в реакцію естерифікації:



На відміну від спиртів, тіоспирти легко окиснюються за атомом Сульфуру, і, в залежності від сили окисника, утворюють різні продукти:

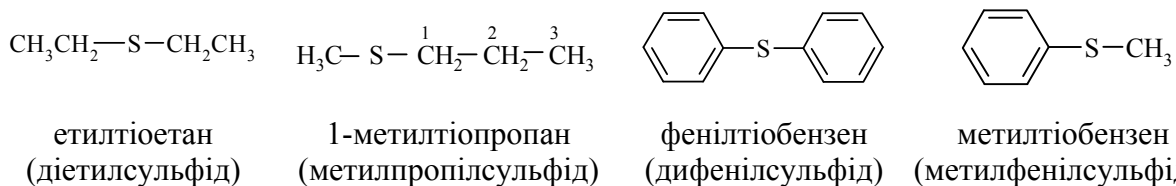


4.4.2 Тіоетери (сульфіди)

Тіоетери – похідні сірководню, в молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали.

Класифікація. Номенклатура

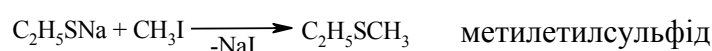
Загальна формула $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$. В залежності від радикалів R та R' вони можуть бути, відповідно, аліфатичними, ароматичними та змішаними:



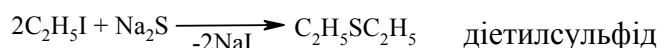
Назва за номенклатурою IUPAC: префікс *алкіл (арил)тіо* з показчиком положення у вуглеводневому ланцюзі + *вуглеводень*. Назва за раціональною номенклатурою: *алкільні (арільні) радикали + сульфід*.

Методи добування тіоетерів

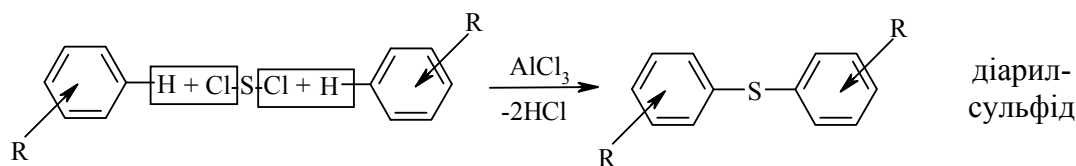
Тіоетери добувають взаємодією тиолів лужних металів із алкілгалогенідами:



або алкілгалогенідів з натрій сульфідом:



Арени, при дії дихлорсульфуру SCl_2 в присутності каталізаторів кислот Льюїса, вступають в реакцію електрофільного заміщення:

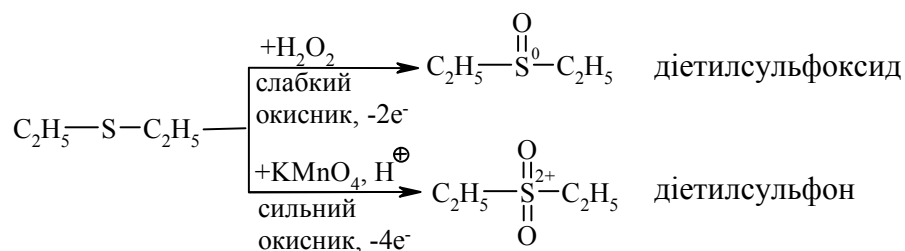


Фізичні властивості тіоетерів

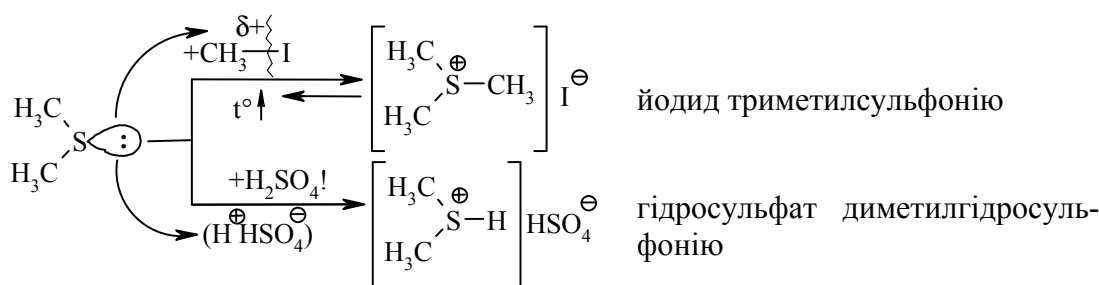
Сульфідні – нерозчинні у воді сполуки із дуже неприємним запахом. Температура кипіння сульфідів є вищою, ніж у меркаптанів. Сульфідні виявляють сильні нуклеофільні, але слабкі основні властивості і з кислотами практично не взаємодіють.

Хімічні властивості тіоетерів

Окиснення сульфідів в залежності від природи окисника та умов проведення реакції можна зобразити схемою:



Сульфонієві (тіонієві) солі утворюються при взаємодії сульфідів із концентрованою H_2SO_4 або алкілгалогенідами:



Взаємодією оксиду аргентуму і води із галогенідами триалкілсульфонію можна перевести останні у відповідні гідроксиди сульфонію, які при подальшому нагріванні розкладаються на діалкілсульфід та алкен:



Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---I} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---I} \end{array}$	Біс(2-йодетил)сульфід	70,0 / –	шкірно-наривна
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---Cl} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CN} \end{array}$	2-хлор-2'-цианоетилсульфід	– / 155**	наривна, в 10 раз слабкіша за іприт

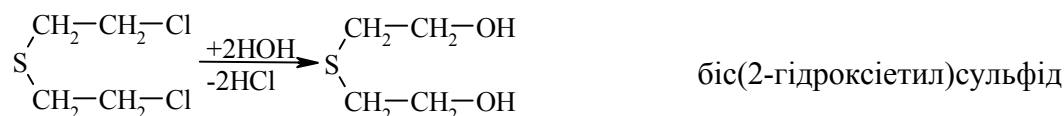
* При 1 мм рт. ст.

** при 15 мм рт. ст.

Дегазація іприту

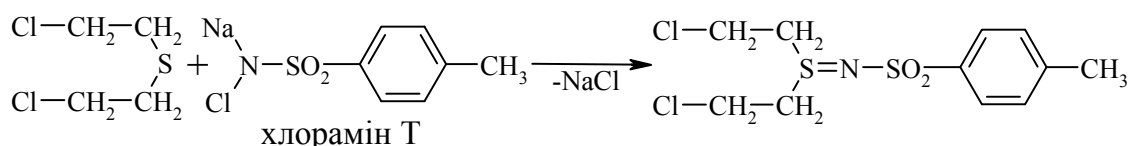
Реагентні методи знезараження базуються на реакціях обміну галогенів на інші атоми і групи ($-\text{OH}$, $>\text{NH}$, $-\text{CN}$, $-\text{OR}$, $>\text{S}$).

При дегазації іприту холодною водою реакція відбувається повільно; при обробці киплячою – швидше. При дії водного розчину лугу (NaOH , KOH) гідроліз відбувається швидше, але солі, що утворюються (NaCl , KCl) та надлишок лугу, зменшують розчинність іприту у воді і реакція сповільнюється:



На практиці для дегазації іприту використовують сухе хлорне вапно ($\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$), яке є одночасно окисником та хлоруючим агентом для іприту. Перебіг реакції бурхливий, іноді із samozапалюванням суміші.

Нерідко для дегазації використовують хлорамін Т:



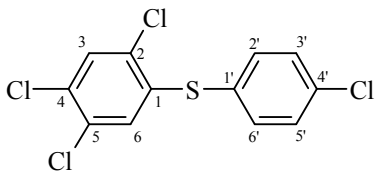
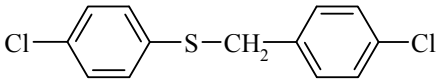
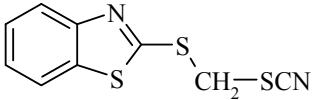
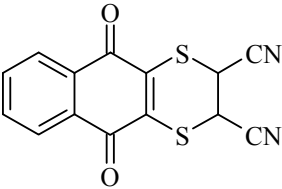
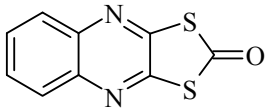
Ця реакція досить ефективна.

Офіційних даних про знаходження залишкових кількостей бойових токсичних речовин (ТР) немає, але світова громадськість не виключає можливості збереження іприту в деяких країнах на військових складах. За неофіційними даними багато бойових ТР після Другої світової війни було затоплено у Балтійському морі та у Мексиканській затоці Атлантичного океану.

Іншу групу токсичних речовин, які містять сульфідний фрагмент, складають пестицидні препарати (інсектициди та фунгіциди), які заборонені, зняті із виробництва, але все ще знаходяться на багатьох складах України. Від високотоксичних бойових ТР їх відрізняє значно менша токсичність відносно комах, тварин та людини, але прихована загроза

пов'язана з продуктами їх розкладу, які за токсичними властивостями значно перевершують вихідні сполуки. Такі процеси не досліджені (особливо в неопізнаних сумішах багатьох пестицидних препаратів) і проходять неконтрольовано. Деякі препарати, за винятком значної групи похідних дитіофосфатної кислоти, наведені у табл. 4.17.

Таблиця 4.17 – Деякі сірковмісні пестицидні препарати

Формула	Назва	T _{пл.} , °C	ЛД ₅₀ *, мг/кг
1	2	3	4
	2,4,5,4'-Тетрахлордифенілсульфід (ТЕТРАСУЛ)	87,3 – 87,7	6810
	4-Хлорфеніл-4-хлорбензилсульфід (ХЛОРБЕНЗИД)	72,5	~ 10000
	2-(Тіоціанометилтіобензотіазол), (ТІЦМТБ)		1590
	2,3-Диціано-1,4-дитіадигідроантрахінон (ДІТІАНОН)	230,0	638
	6-Метилхіноксаліл-2,3-дитіоциклокарбонат (МОРЕСТАН)	172,0	3000

* ЛД₅₀ наведено для пацюків; в дужках промислові (товарні) назви пестицидних препаратів.

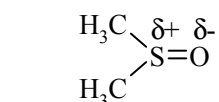
Цікаво відмітити, що навіть такий широко відомий сульфідний препарат, як „вапняно-сірчаний відвар” (полісульфід кальцію – CaS·S_x), що в побуті вважається нешкідливим, є високотоксичною речовиною. При потраплянні в організм людини може викликати смертельне отруєння, виявляє подразнюючу дію на шкіру. Тому при його приготуванні і роботі із ним слід ретельно захищати очі, шкіру та органи дихання від контакту з цією речовиною.

Знешкодження пестицидних препаратів

В Україні немає спеціально розроблених ефективних методів знешкодження пестицидних препаратів, відсутня і наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, переробка зводиться до їх спалювання, контейнеризації або захоронення на спеці-

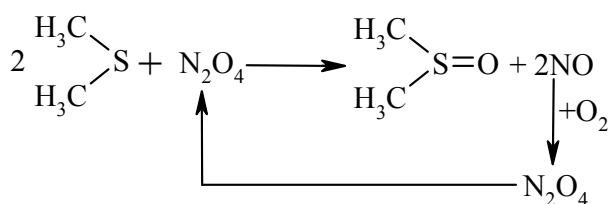
ально відведених майданчиках, що принципово не вирішує важливої екологічної проблеми. Перспективним у цьому плані є напрямок реагентної переробки таких токсичних речовин, наприклад, як у випадку дегазації іприту.

Серед інших сульфуровмісних сполук широко використовується як розчинник в органічній практиці диметилсульфоксид. Розглянемо його властивості.



$T_{\text{кип.}}=188\text{ }^\circ\text{C}$
Диметилсульфоксид
(димексид, ДМСО)

Біполярний апротонний розчинник, що широко використовується як у лабораторній практиці, так і у промисловості. У промисловості його добувають окисненням диметилсульфіду оксидом нітрогену(IV) за схемою:



Оксид нітрогену(II), який при цьому утворюється як супутній газ, доокиснюється киснем повітря до N_2O_4 та повертається в технологічний цикл. Малотоксичний: ЛД₅₀ для білих мишей 20000 мг/кг. Дуже легко проникає через шкіру тварини та людини.

Запитання для самоконтролю

- Запропонувати синтез 2-метилбутантіолу-1 з 2-метилбутену-1. Назвати проміжні сполуки.
- Навести способи добування метантіолу і написати схеми реакцій його окиснення: **а)** киснем повітря; **б)** HNO_3 . Назвати продукти реакцій.
- Навести способи добування діетилсульфіду та ізомерного йому 1-бутантіолу. Навести і пояснити рівняння реакцій, з допомогою яких можна розрізнити ці сполуки.
- На прикладі етанолу та етантіолу порівняти властивості спиртів та тіоспиртів: **а)** здатність до асоціації; **б)** розчинність у воді; **в)** відношення до дії водних лугів і окисників.
- Розташувати сполуки (**а** – **в**) за зростанням їх кислотних властивостей:
 - 1-пропанол; **б)** метилацетилен; **в)** 1-пропантіол. Відповідь обґрунтувати. Навести методи добування 1-пропантіолу та схеми його реакцій: **а)** з водним розчином лугу; **б)** окиснення у різних умовах.
- Навести можливі структурні формули для сполуки загальної формули $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$, якщо вона:

- а) не реагує з водним розчином лугу;
 б) при енергійному окисненні утворює сполуку $C_4H_{10}SO_2$;
 в) при нагріванні з CH_3-I дає сполуку $C_5H_{13}SI$.
 Навести рівняння відповідних реакцій, назвати продукти.
7. Навести структурну формулу сполуки, яка утворюється при взаємодії метантиолу з алкеном у кислому середовищі, якщо:
 а) її формула $C_4H_{10}S$;
 б) вона не розчиняється в лугах;
 в) при окисненні в різних умовах утворює $C_4H_{10}OS$ та $C_4H_{10}O_2S$.
 Навести схеми відповідних реакцій.
8. Встановити структурну формулу сполуки складу $C_4H_{10}S_2$, якщо:
 а) вона не реагує з лугом;
 б) при відновленні воднем перетворюється на сполуку, що розчиняється в лугах і при енергійному окисненні перетворюється на продукт $C_2H_5SO_3H$, розчинний в лугах.
 Написати рівняння відповідних реакцій, запропонувати спосіб добування сполуки $C_4H_{10}S_2$.
9. Порівняти будову етанолу та етантіолу (етилмеркаптану). Пояснити, чому етантіол кипить при температурі значно нижчій, ніж етанол ($T_{\text{кип.}} = 37^\circ C$ і $78^\circ C$, відповідно). Пояснити, яка сполука має більш "кислий" характер і чому.
10. Навести структурну формулу сполуки $C_2H_6S_2$, якщо:
 а) вона реагує з $NaOH$ у співвідношенні 1 : 2, розчиняється у водному розчині лугу;
 б) при енергійному окисненні перетворюється на продукт складу $C_2H_6O_6S_2$. Запропонувати метод синтезу сполуки $C_2H_6S_2$.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. 110-112.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. 468-473.
 2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. 443-446.
 3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. 201-223.

Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 243-244.

2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **667-674**.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : ДНУ, 2003. – С. **251-252**.
4. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Мельников Н. Н. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
5. Мельников Н. Н. Технические средства защиты растений. Справочник / Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н. – М. : Химия, 1980. – 288 с.
6. Ранский А. П. Химия дитиокарбаматов. Сообщение I. Влияние растворителя на комплексообразование меди(0,I,II) с тиурамами и дитиокарбаматами / Ранский А. П., Тхор И. И., Петрук В. Г. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С. **42-45**.
7. Химия дитиокарбаматов. Сообщение II. Десульфирование тиурамдисульфидов действием нуклеофильных реагентов / А. П. Ранский, И. И. Тхор, В. Г. Петрук, О. В. Охтина // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. **46-48**.
8. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату „Фентіурам” та його дерівату „тетраметилтіурамдисульфід” (ТМТД) / І. І. Тхор, А. П. Ранський, В. Г. Петрук // Вісник ДУ Львівська політехніка. Хімічна інженерія та промислова екологія. – 2006. – № 553. – С. **204-209**.
9. Тхор І. І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів: дис... канд. техн. наук: 21.06.01 / Тхор І. І. – Вінниця, 2008 р. – 215 с.
10. Ранский А. П. Хроматографический контроль тетраметилтиурамдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида Тиурам / А. П. Ранский, А. В. Сандомирський // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. **47-50**.

4.5 Альдегіди та кетони

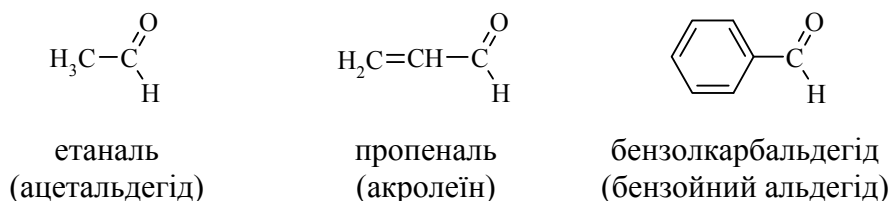
Альдегіди та кетони – це похідні вуглеводнів, до складу яких входить карбонільна (оксо) група ($\text{C}=\text{O}$).

Реакції альдегідів та кетонів досить подібні, що дозволяє розглядати їх одночасно в контексті одного класу оксисполук.

4.5.1 Класифікація. Номенклатура

Загальна формула альдегідів та кетонів $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix}$, де R = Alk, Ar; R' = H (альдегіди), R = R' = Alk, Ar (кетони).

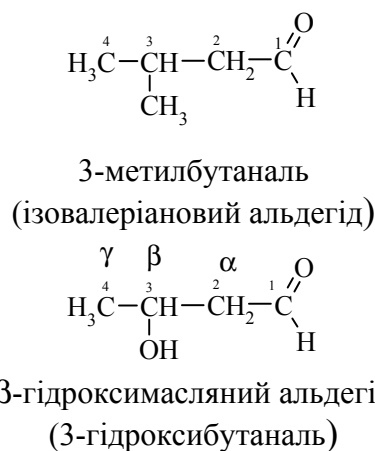
В залежності від будови вуглеводневого радикалу R альдегіди бувають *аліфатичними* (насиченими та ненасиченими), *ароматичними*, тощо:



Для складних радикалів застосовують нумерацію:

Відповідно до номенклатури IUPAC нумерацію починають із атома Карбону карбонільної групи.

За раціональною номенклатурою нумерацію починають буквами грецького алфавіту від атома Карбону, сусіднього із карбонільною групою.



Назва за номенклатурою IUPAC: вуглеводень + суфікс **аль**.

Залишається дуже поширеною тривіальна номенклатура карбонільних сполук. Назви найбільш поширених альдегідів та їх фізичні константи наведено у табл. 4.18.

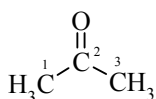
Таблиця 4.18 – Назви та фізичні константи деяких альдегідів

Формула	Номенклатура		T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	тривіальна	IUPAC		
1	2	3	4	5
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	мурашиний	метаналь	-92,0	-21,0

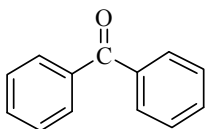
Продовження табл. 4.18

1	2	3	4	5
	оцтовий	етаналь	-123,5	20,8
	пропіоновий	пропаналь	-81,0	48,8
	масляний	бутаналь	-99,0	74,7
	ізомасляний	2-метилпропаналь	-66,0	61,0
	акролеїн	пропеналь	-87,7	52,5
	кротоновий	бутен-2-аль	-74,0	104,0
	бензальдегід	альдегід бензенкарбонової кислоти	-56,0	179,5
	фенілоцтовий	фенілетаналь	-10,0	194,0
	коричний	3-фенілпропеналь	–	252,0

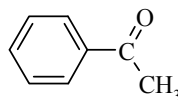
В залежності від природи та будови радикалів R і R' кетони можуть бути, згідно з наведеними формулами, відповідно, *аліфатичними* (насиченими та ненасиченими), *ароматичними* та *змішаними*:



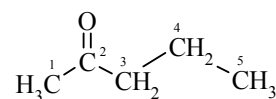
пропанон
(диметилкетон)



дифенілметанон,
бензоїлбензен
(дифенілкетон)



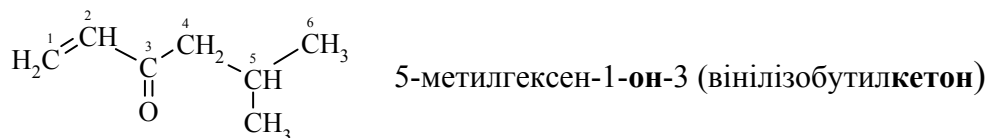
фенілетанон,
ацетилбензен
(метилфенілкетон)



пентанон-2
(метилпропілкетон)

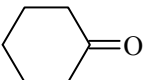
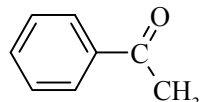
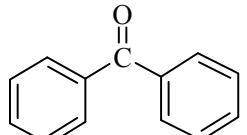
Назва за номенклатурою *IUPAC*: *вуглеводень* + суфікс *он*.

Назва за *раціональною* номенклатурою: *вуглеводневі радикали* + *кетон*.



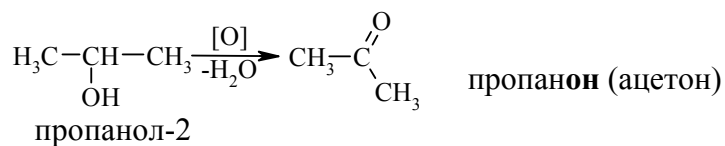
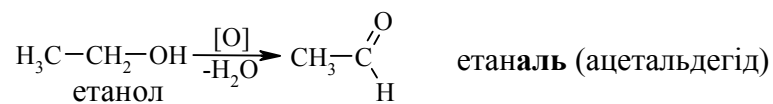
Деякі назви та фізичні константи найбільш поширених кетонів наведено у табл. 4.19.

Таблиця 4.19 – Назви та фізичні константи деяких кетонів

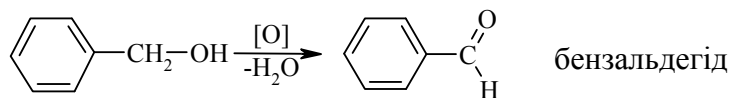
Формула	Номенклатура		T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	радикально-функціональна (тривіальна)	IUPAC		
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \end{array} $	диметилкетон (ацетон)	пропанон	-95,0	56,1
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \quad \text{4} \end{array} $	метилетилкетон	бутанон-2	-86,4	79,6
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \text{1} \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	метилтретбутилкетон	3,3-диметилбутанон-2	-52,5	106,2
	циклогексилкетон	циклогексанон	-31,5	156,7
	метилфенілкетон	етилбензен-1-он	19,6	202,3
	дифенілкетон	дифенілметанон	49,0	305,4

4.5.2 Методи добування альдегідів та кетонів

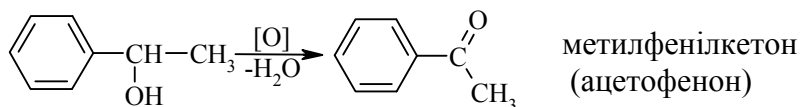
Окисненням первинних і вторинних спиртів з утворенням, відповідно, альдегідів та кетонів:



При окисненні первинних і вторинних спиртів ароматичного ряду утворюються також, відповідно, ароматичні (aromatic) альдегіди та кетони:

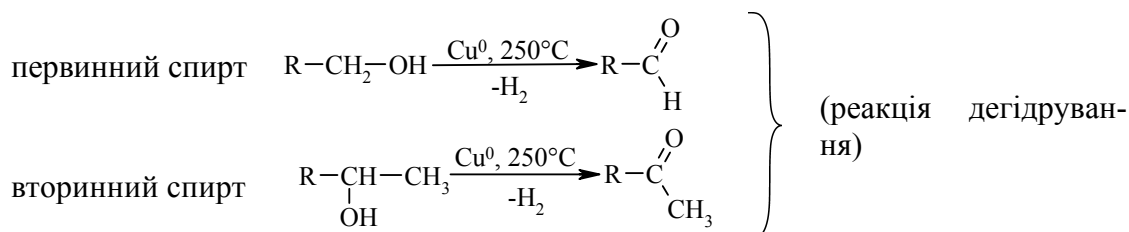


первинний спирт



вторинний спирт

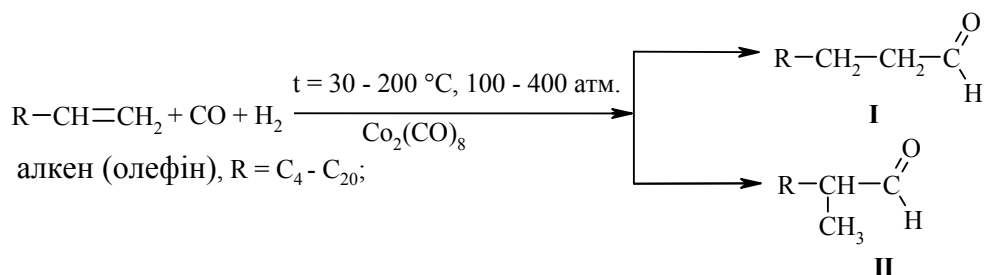
В умовах високих температур і каталітичної дії металічної міді первинні спирти перетворюються в альдегід, а вторинні – в кетони:



R = Alk, Ar.

Цей метод є універсальним для добування карбонільних сполук.

Оксосинтез (гідроформілювання алкенів, О. Ройлен, 1938 р.):

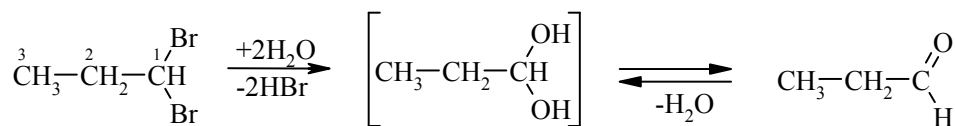


Особливості промислового методу:

– вуглеводневий ланцюг альдегіду збільшується на один атом Карбону;

– переважають альдегіди нормальної будови **I**.

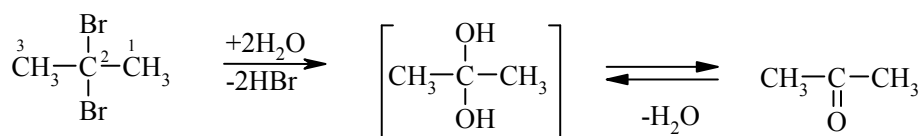
Гідроліз гемінальних дигалогенпохідних:



1,1-дибромпропан

нестійкий діол

пропаналь



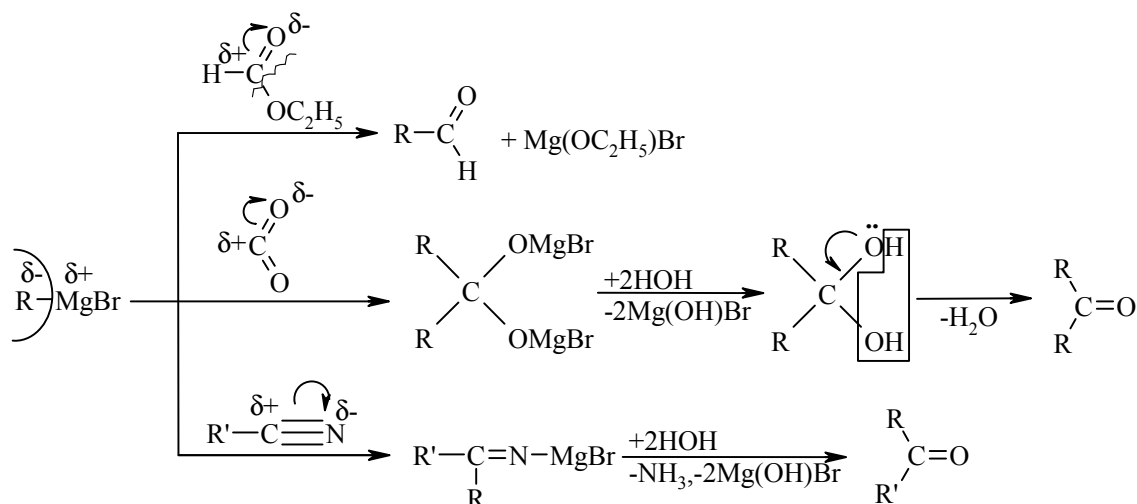
2,2-дибромпропан

нестійкий діол

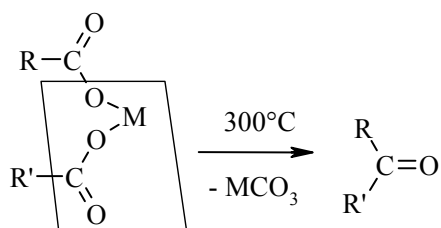
пропанон

Особливості методу: нестійкі діоли (дві гідроксигрупи біля одного атома Карбону), за правилом Ейленмейєра, відщеплюють молекулу води і утворюють кінцевий альдегід або кетон; метод є універсальним і поширюється на ароматичні гемінальні дигалогенопохідні.

При дії реактивів Грин'єра, наприклад, на похідні мурашиної кислоти (етилформиати) або інші дипольярні сполуки добувають альдегіди або кетони:



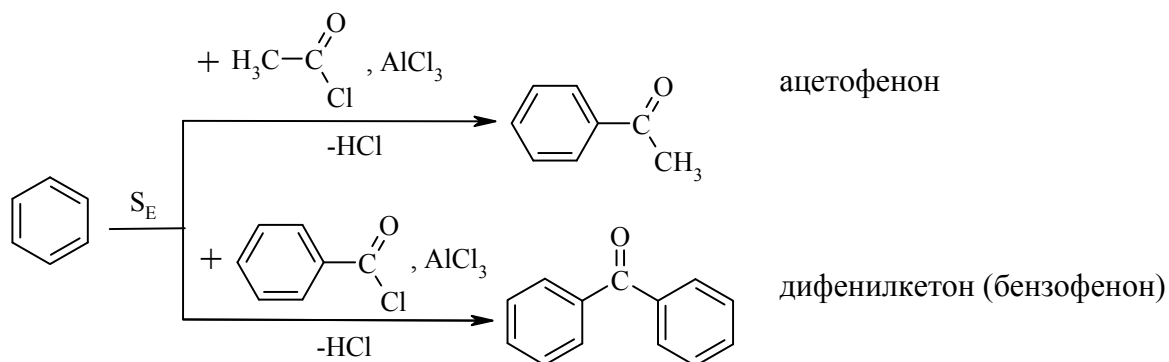
При піролізі солей карбонових кислот, які містять двовалентні атоми металів (M: Ca, Ba, Mn, Th), утворюються альдегіди або кетони за загальною схемою:



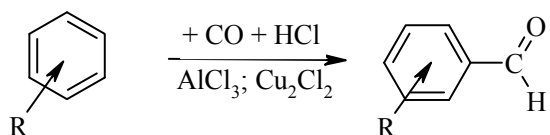
якщо R = R' – утворюються симетричні кетони;
 якщо R ≠ R' – утворюються несиметричні кетони;
 якщо R' = H – утворюються альдегіди.

Каталізатори процесу MnO – для альдегідів; CdO, ThO – для кетонів.

Ацилюванням (acylation) аренів за Фриделем-Крафтсом у присутності кислот Льюїса добувають кетони:

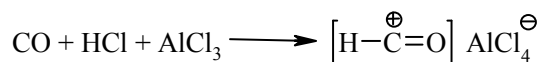


Формілювання аренів за реакцією Гатермана-Коха, 1887 р.:

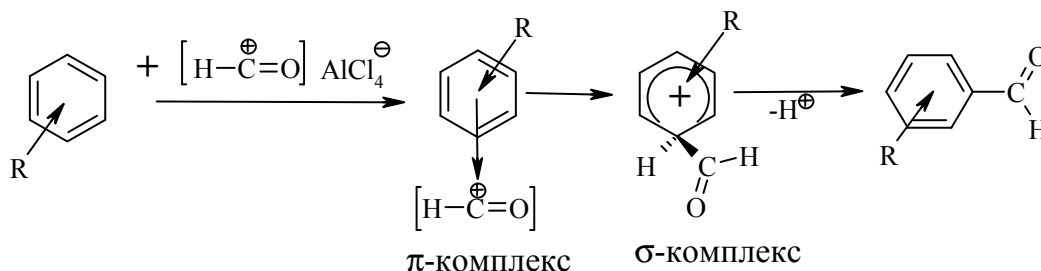


За механізмом – це реакція електрофільного заміщення (S_E):

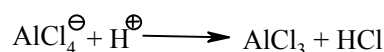
– утворення ацилієвого катіону (електрофіла):



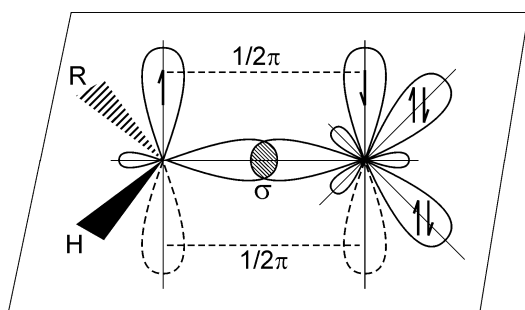
– утворення π -комплексу \rightarrow σ -комплексу та кінцевого альдегіду:



– відновлення каталізатора:



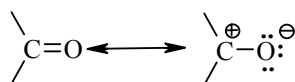
4.5.3 Будова карбонільної групи



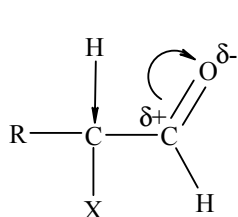
У карбонільній групі $>\text{C}=\text{O}$ атоми Карбону та Оксигену знаходяться у sp^2 -гібридному стані, утворюючи при цьому σ - та π -зв'язки.

Вважають, що дві неподільні пари p -електронів $2s^2$ та $2p_y^2$ атома Оксигену суттєво не впливають на хімічні властивості карбонільних сполук, а π -зв'язок поляризований сильніше, ніж σ -зв'язок,

що можна подати набором резонансних структур:



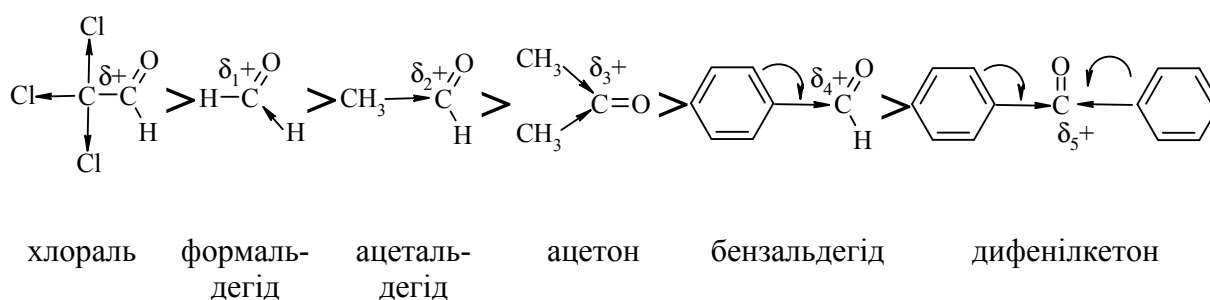
При цьому вклад резонансної біполярної форми складає $\sim 40\%$.



Атом Оксигену, як більш електронегативний елемент, притягує до себе σ - і π -електрони подвійного зв'язку. Завдяки цьому, зв'язок $>\text{C}=\text{O}$ стає сильно полярним: на атомі Карбону виникає позитивний заряд (електрофільний центр, δ^+), а на атомі Оксигену – негативний заряд (нуклеофільний центр, δ^-).

Альдегіди більш реакційноздатні сполуки, ніж кетони. Оскільки, по-перше, наявність у кетонах ще однієї алкільної групи за рахунок +I-ефекту зменшує позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи, а по-друге, при цьому виникають додатково стеричні фактори.

Сильно поляризована карбонільна група (carbonyl group) впливає також і на рухливість атомів Гідрогену, що знаходяться в α -положенні відносно групи $>C=O$; у разі зменшення електронної густини на α -атомі Карбону (X – донор електронів) маємо зворотний ефект. Враховуючи вплив індукційного ефекту, а також стеричні фактори, за реакційною здатністю карбонільні сполуки можна розташувати в ряд:



В такій же послідовності зменшується заряд на атомі Карбону оксогрупи $>C=O$: $\delta^+ > \delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+ > \delta_5^+$.

Хлораль і формальдегід здатні приєднувати навіть такий слабкий нуклеофіл, як воду, а дифенілкетон не взаємодіє з таким полярним реагентом, як натрій гідрогенсульфіт.

Можна констатувати, що практично всі хімічні реакції альдегідів та кетонів обумовлені розподілом електронної густини в молекулі і найбільш характерними для них є:

- реакції нуклеофільного приєднання (AN);
- реакції за участю атома Гідрогену, що знаходиться в α -положенні відносно карбонільної групи;
- реакції заміщення карбонільного Оксигену;
- реакції окиснення та відновлення;
- реакції полімеризації.

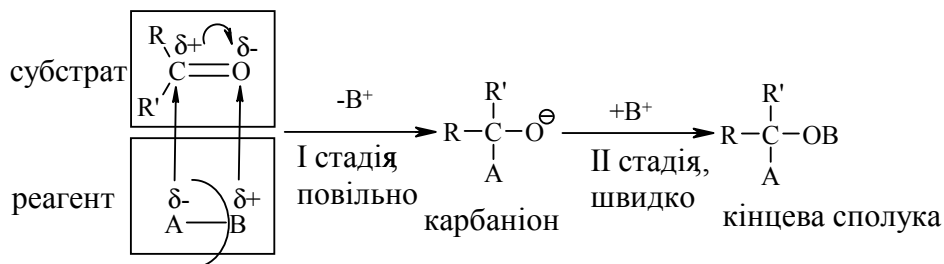
Фізичні властивості альдегідів та кетонів

Альдегіди та кетони, на відміну від спиртів, не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків, тому їх температури кипіння значно нижчі, ніж у спиртів. Деякі фізичні константи альдегідів та кетонів наведені, відповідно, у табл. 4.18 та 4.19. Найпростіші альдегіди та кетони (ацетон, формальдегід, ацетальдегід) – розчинні у воді, а вищі добре розчинні у більшості органічних розчинників (спирти, етери, естери тощо). Альдегіди C_1-C_4 мають різкий та неприємний запах, вищі – запах квітів (використовуються у парфюмерії).

4.5.4 Хімічні властивості альдегідів та кетонів

Реакція нуклеофільного приєднання

При дії полярних реагентів ($A^{\delta-}-B^{\delta+}$) сильно полярний карбонільний зв'язок $>C^{\delta+}=O^{\delta-}$ легко переходить в простий зв'язок за схемою:



Субстрат: алкіл- та арилальдегіди і кетони.

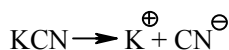
Реагент: $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH}, \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OR}, \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{CN}, \overset{\delta+}{H}\overset{\delta-}{S}O_3Na, R-\overset{\delta-}{Mg}\overset{\delta+}{Br}, PCl_5$ ($2PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4PCl_6$).

Загальна схема перетворень:

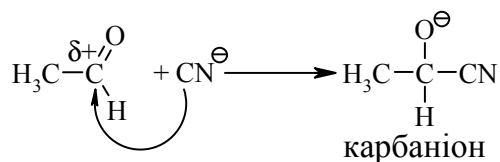


Механізм нуклеофільного приєднання (A_N):

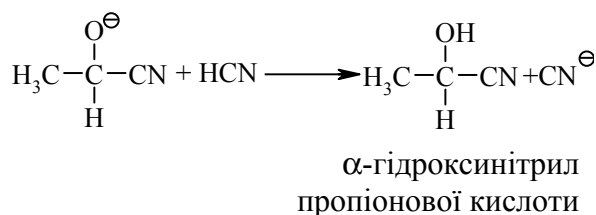
Утворення нуклеофіла:



- Перша стадія нуклеофільного приєднання, відбувається повільно з утворенням карбаніона (лімітуюча стадія):

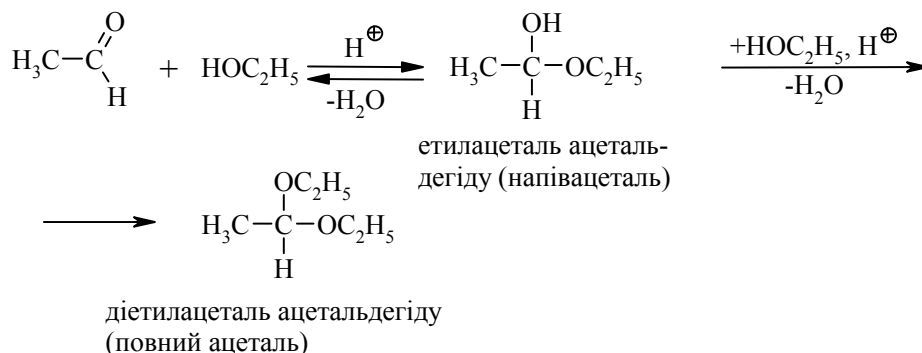


- Друга стадія, відбувається швидко:

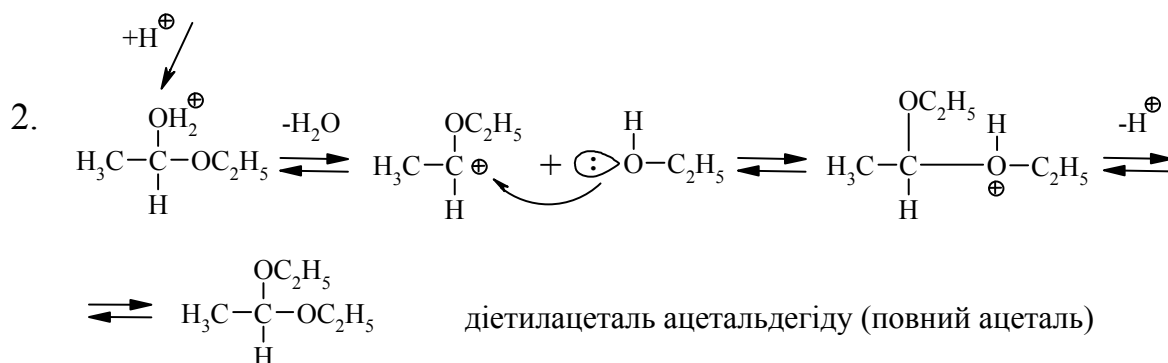
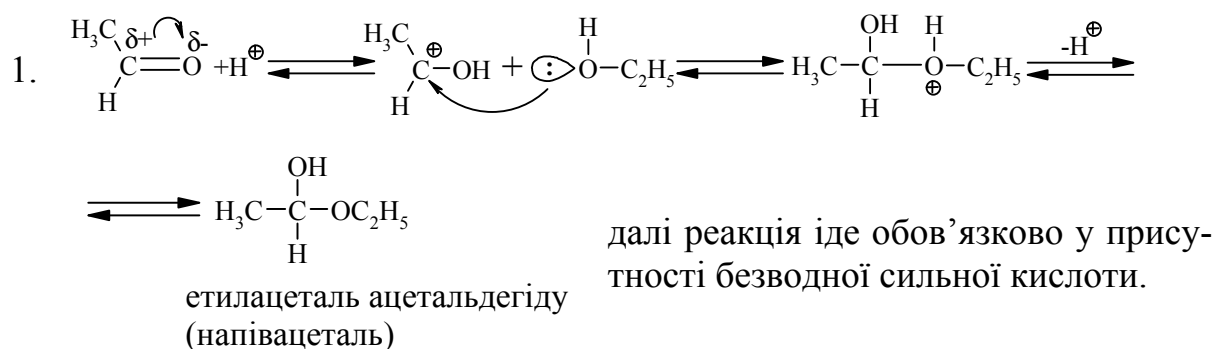


Сіль (каталізатор) утворюється і при взаємодії HCN з лугом: $\text{KOH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$, тому при цьому збільшується концентрація нуклеофільного реагента CN^\ominus і швидкість реакції.

Приєднання спиртів ROH відбувається в умовах кислотного каталізу:

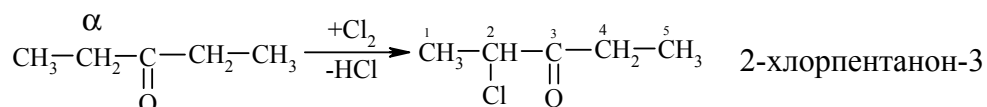
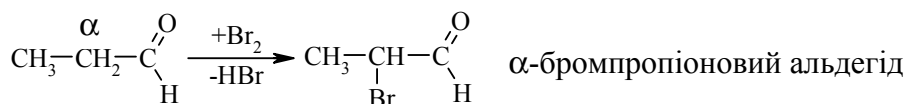


Механізм реакції утворення діетилацеталю ацетальдегіду:

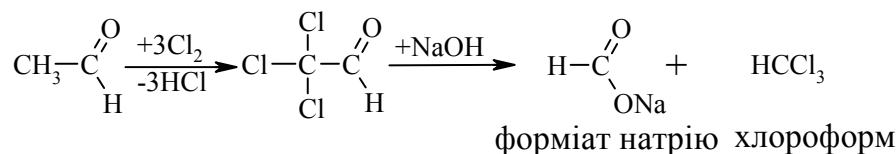


Реакції за участю атома Гідрогену, що знаходиться в α -положенні відносно карбонільної групи.

Карбонільні сполуки легко галогенуються (Cl_2 або Br_2) із заміщенням атома Гідрогену, що знаходиться у α -положенні за схемою:



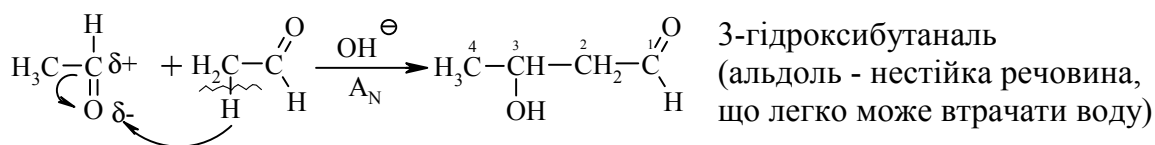
При взаємодії ацетальдегіду або ацетону із надлишком хлору в лужному середовищі реакція відбувається із повним хлоруванням метильної групи:



Сильно полярний С–С зв'язок розривається під впливом луку з утворенням хлороформу та форміату натрію.

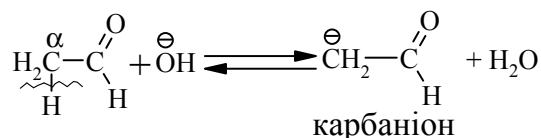
Реакція конденсації кетонів і особливо альдегідів відбувається на холододу при дії лужних або кислотних каталізаторів.

Альдольна конденсація (*aldol condensation*) ацетальдегіду в умовах лужного каталізу відбувається за схемою:

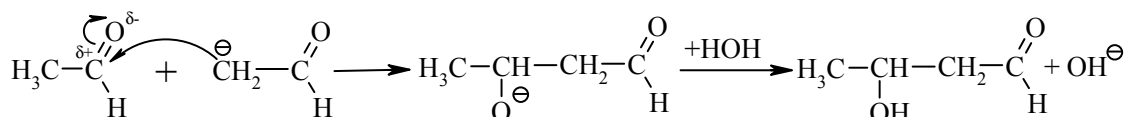


Механізм реакції (A_N):

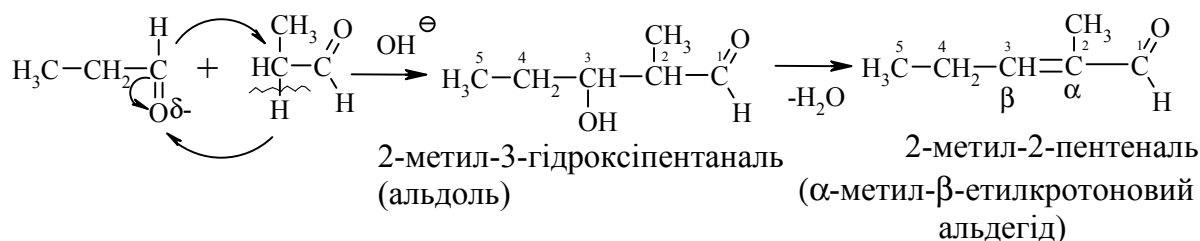
- Дія луку обумовлює утворення нуклеофільного реагента (карбаніону):



- Взаємодія з другою молекулою ацетальдегіду (нуклеофільне приєднання):

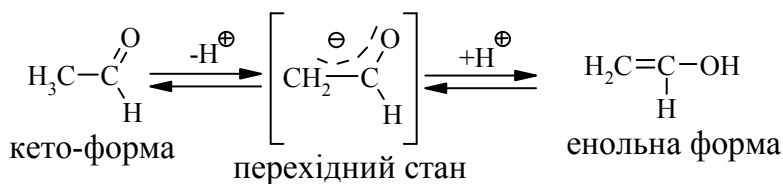


Кротонова конденсація пропіонового альдегіду відбувається аналогічно альдольній, лише у цьому випадку малостійкий альдоль відщеплює молекулу води, з утворенням похідних кротонового альдегіду:



Таким чином, якщо конденсація альдегідів супроводжується відщепленням води, то вона називається кротоною.

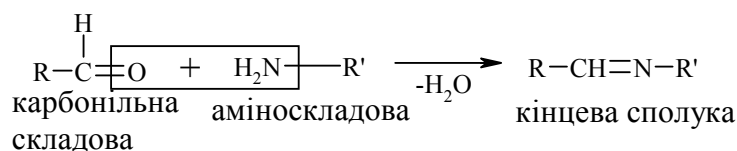
Кето-енольна таутомерія визначається наявністю рухомих атомів Гідрогену в α-положенні відносно карбонільної групи:



За звичайних умов рівновага практично повністю зміщується у бік кетон-форми. Лише в окремих випадках енольна форма може існувати за рахунок, наприклад, внутрішньомолекулярного водневого зв'язку:



Реакції заміщення карбонільного Оксигена при взаємодії з амоніаком або його похідними проходять за загальною схемою:



Карбонільна складова: альдегіди та кетони аліфатичного та ароматичного ряду.

Аміноскладова:

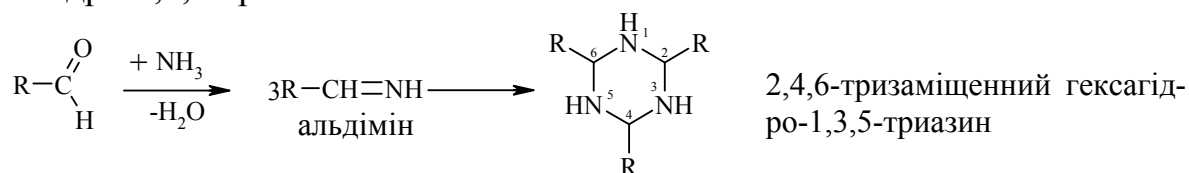
$\text{R}' = \text{H}$ (NH_3 – амоніак); $\text{R}' = \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гідразингідрат);

$\text{R}' = \text{OH}$ (NH_2OH – гідроксиламін);

$\text{R}' = \text{NHC}_6\text{H}_5$ ($\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ – фенілгідразин);

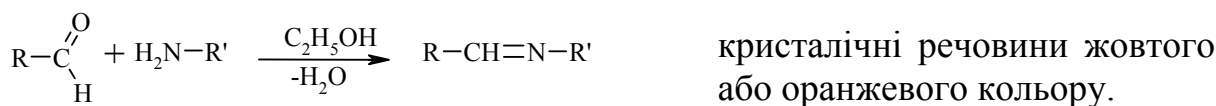
$\text{R}' = \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, ($\text{H}_2\text{N-NH-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ – 2,4-динітрофенілгідразин)

При взаємодії аліфатичних альдегідів із амоніаком утворюються малостабільні альдіміни, які стабілізуються тримеризацією з утворенням гексагідро-1,3,5-триазинів:

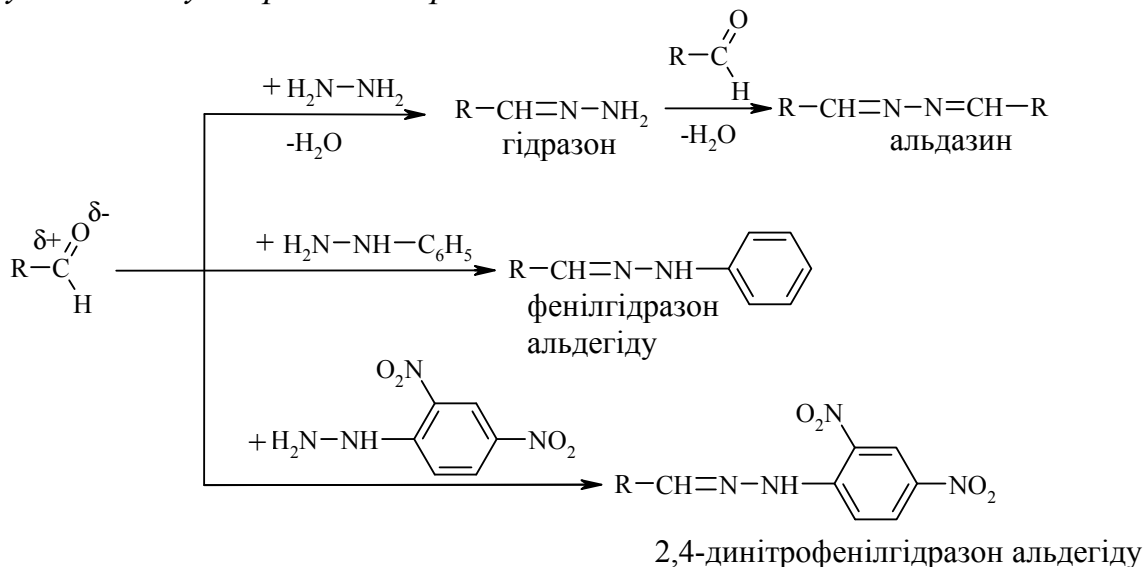


Реакція із кетонами відбувається більш складно.

Первинні аміни взаємодіють із альдегідами, утворюючи азометини (основи Шиффа):

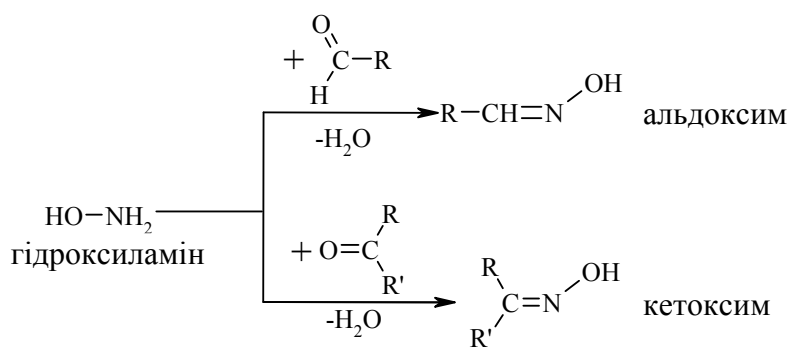


Взаємодія альдегідів та кетонів із гіdraзином та його похідними відбувається з утворенням гіdraзонів:



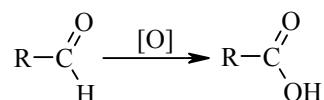
Гіdraзони – кристалічні речовини, які використовуються для ідентифікації альдегідів і кетонів, наприклад, реакцією із 2,4-динітрофенілгіdraзином.

Взаємодією альдегідів і кетонів з гіdraксиламіном, що відбувається за наведеною схемою, отримують відповідні оксими:

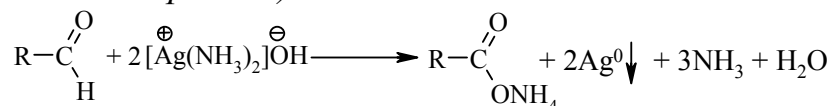


Альдегіди та кетони по-різному відносяться до реакції окиснення.

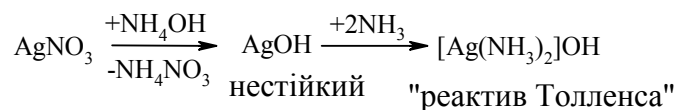
Альдегіди легко окиснюються до карбонових кислот з тим же вуглецевим скелетом слабкими окисниками (кисень повітря, солі Cu^{2+} та Ag^+):



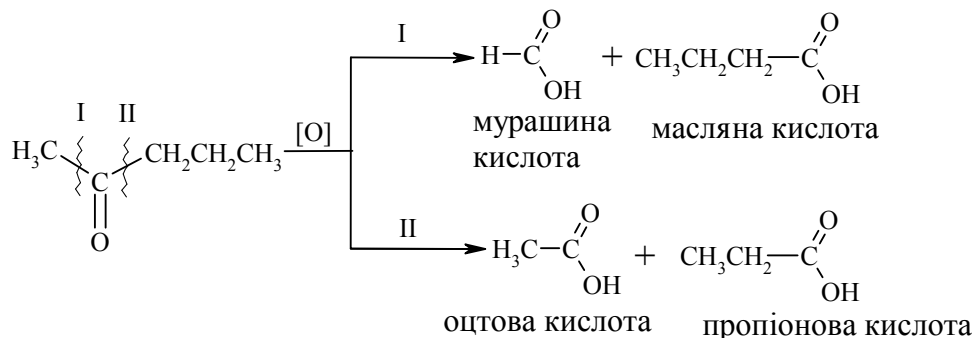
Реакція із аміаком срібляту є якісною реакцією на альдегіди (реакція „срібного дзеркала“):



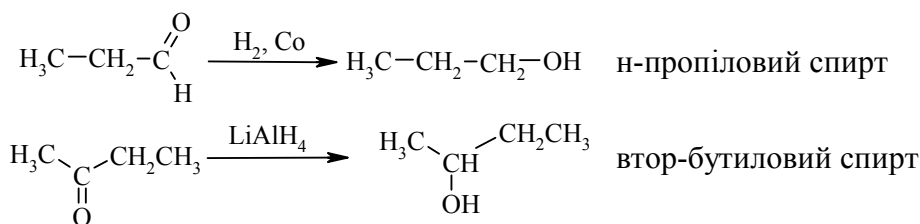
Аміакат аргентуму добувають взаємодією нітрату аргентуму та гідроксиду амонію:



Кетони окиснюються лише під дією сильних окисників ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4) з розщепленням С-С зв'язку та утворенням відповідних карбонових кислот:

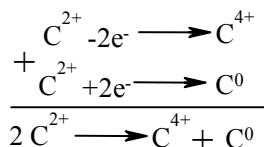
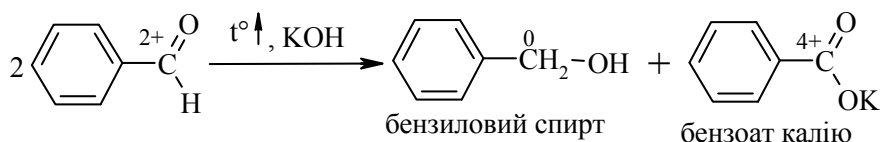


Реакції відновлення альдегідів та кетонів широко використовують для добування, відповідно, первинних та вторинних спиртів:



Деякі реакції ароматичних альдегідів

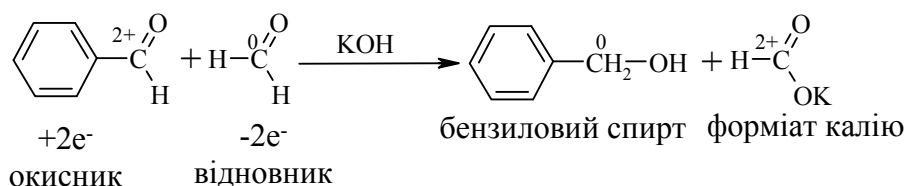
В реакцію Канніцарро (1853 р.) вступають альдегіди, які не мають рухомих атомів Гідрогену у α -положенні відносно карбонільної групи:



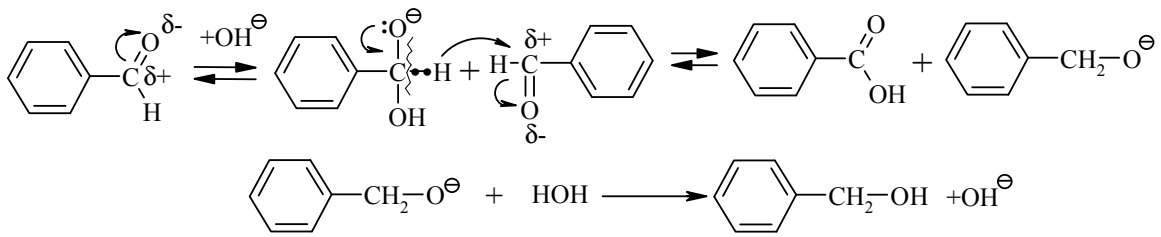
Це реакція диспропорціонування, що відбувається у лужному середовищі.

$$v = k_0[\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}] \cdot [\text{OH}^-].$$

Змішаний варіант реакції:

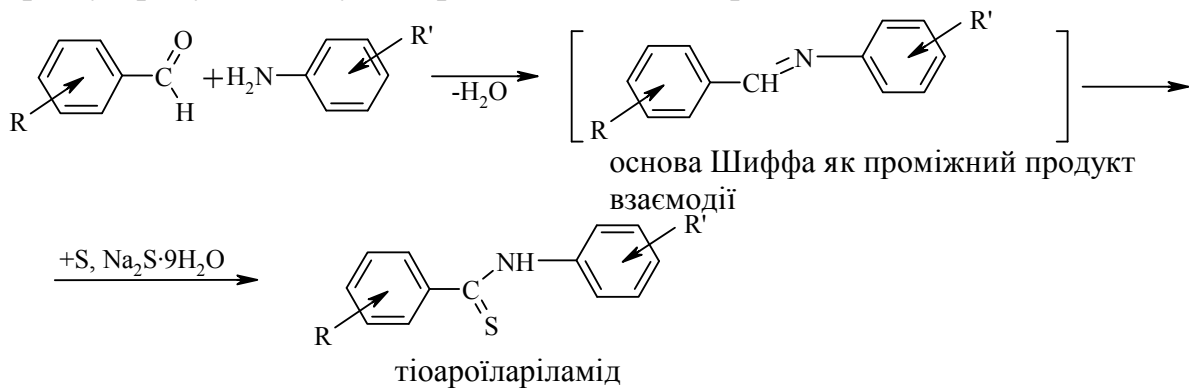


Механізм реакції:

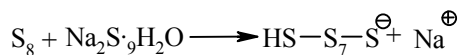


Після нуклеофільного приєднання гідроксид-іона по зв'язку $>\text{C}=\text{O}$, реакція формально зводиться до перенесення гідрид-іона (H^-) однієї молекули альдегіда по зв'язку $>\text{C}=\text{O}$ до іншої. Вважається, що механізм цієї реакції до кінця не досліджений.

Реакція Вільгеродта-Кіндлера (1887, 1923 рр.) являє собою взаємодію ароматичних альдегідів або кетонів алкіл-, ариламінів та елементної сірки у присутності нуклеофільних каталізаторів [4]:

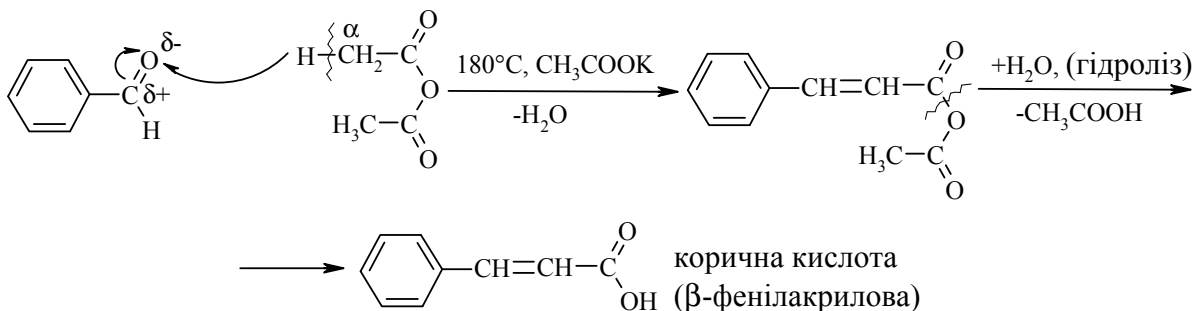


Нуклеофільні каталізатори (catalyst) використовують для активації елементної сірки:

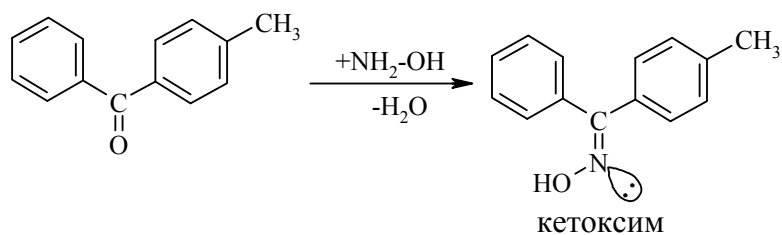


Подальший механізм реакції дуже складний, до кінця не досліджений, але вважають (проф. Бурмістров С. І.), що реакція відбувається з перенесенням гідрид-іона за іонно-радикальним механізмом подібно до реакції Канніцарро.

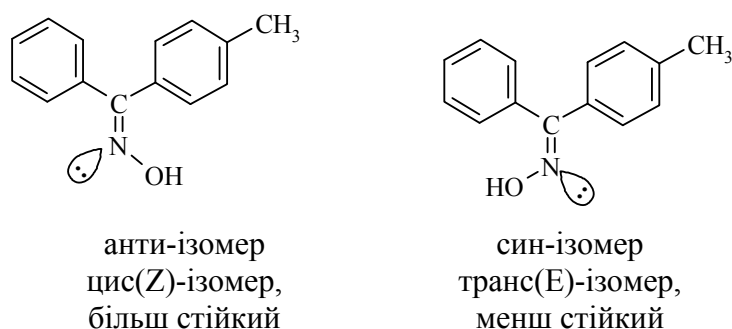
В реакцію Перкіна (1877 р.) вступають ароматичні альдегіди та ангідриди карбонових кислот (за типом альдольної конденсації) в присутності солей (K^+ , Na^+) карбонових кислот з утворенням α,β -ненасичених кислот:



Перегрупування Бекмана (*Beakman's regrouping*) (1886 р.) відбувається з оксимами кислот (син- та анти-ізомерами) в кислому середовищі з утворенням відповідних амідів кислот:

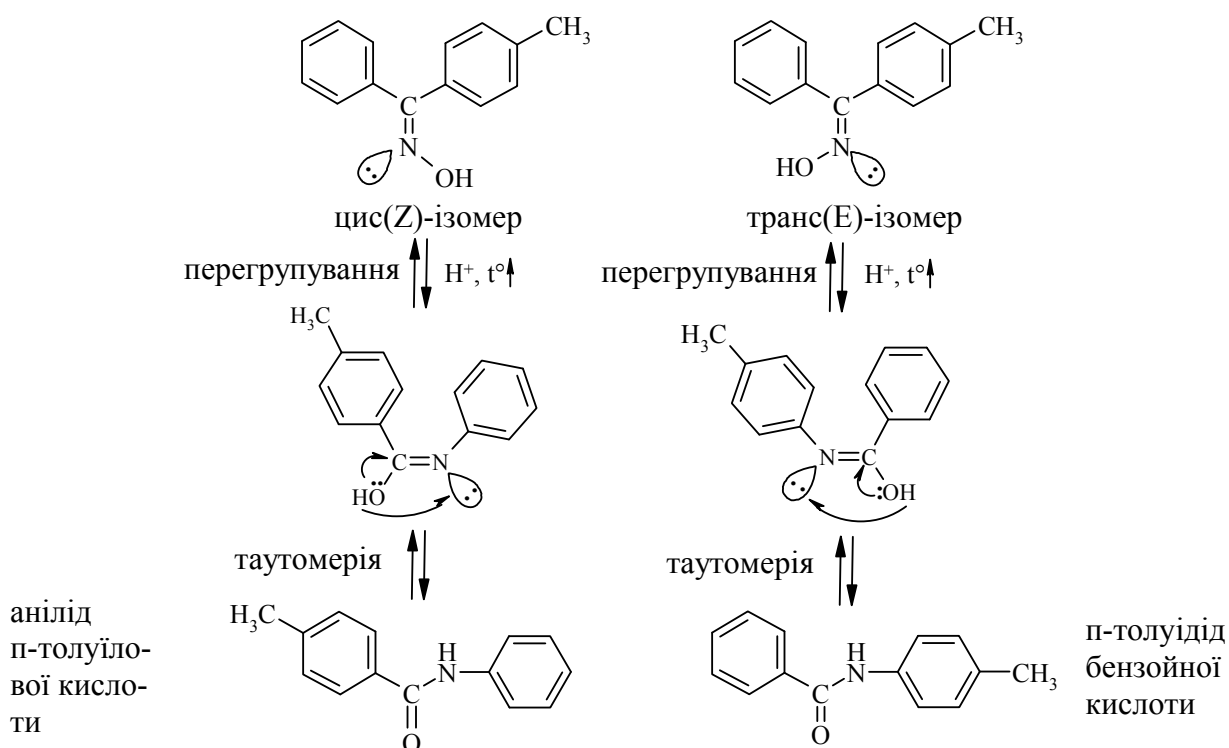


Кетоксими існують у вигляді двох геометричних ізомерів: син- та анти-форм:

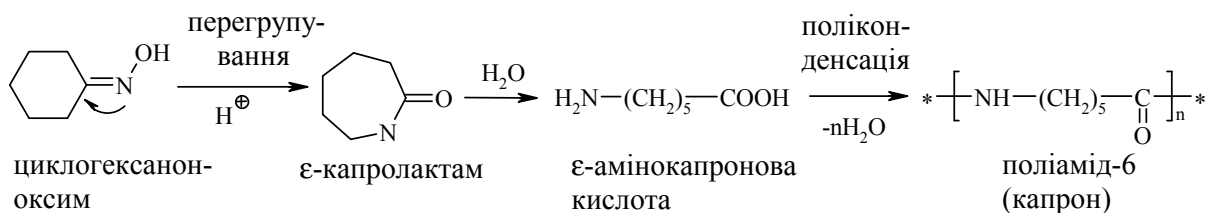


Наявність геометричних ізомерів обумовлена несиметричною будовою кетоксимів та неможливістю вільного обертання молекули навколо подвійного C=N зв'язку.

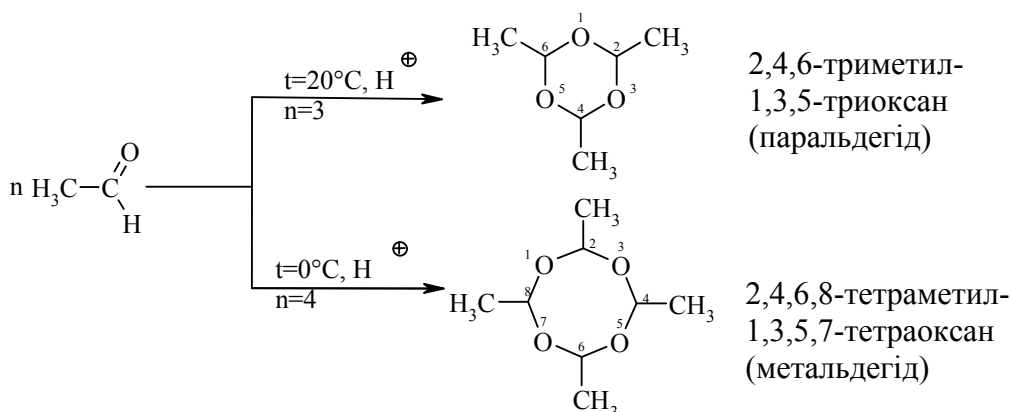
Формально подальше перегрупування геометричних ізомерів полягає в тому, що гідроксильна група міняється місцями з радикалом, що знаходиться відносно неї в транс-положенні:



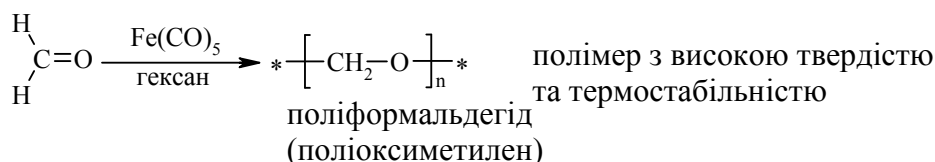
Перегрупування Бекмана використовують у промисловості для добування поліаміду-6 (капрону):



Полімеризація альдегідів, як більш активних сполук у порівнянні з кетонами, відбувається в звичайних умовах і прискорюється мінеральними кислотами:



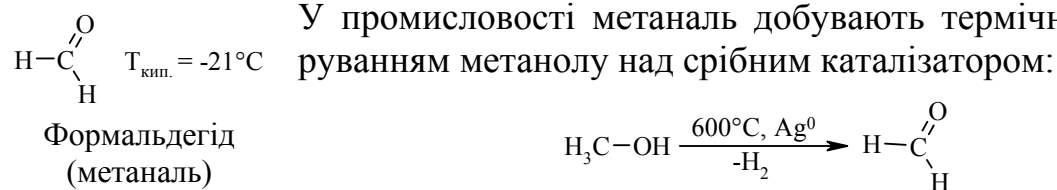
Промислове значення має іонна полімеризація формальдегіду або 1,3,5-триоксану:



4.5.5 Екологічні питання

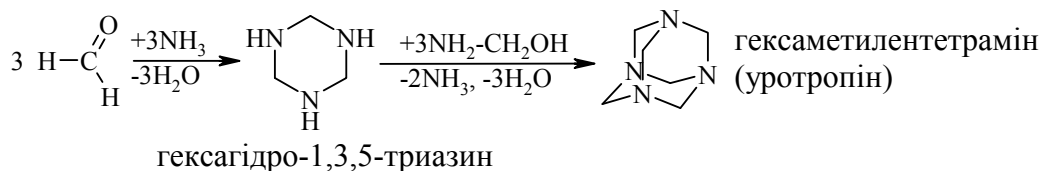
Екологічні питання хімії альдегідів та кетонів пов'язані, перш за все, з їх виробництвом та використанням як індивідуальних реагентів, так і вихідних речовин для синтезу багатьох органічних продуктів.

У промисловості метаналь добувають термічним дегідруванням метанолу над срібним каталізатором:



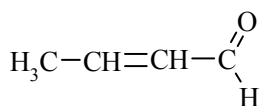
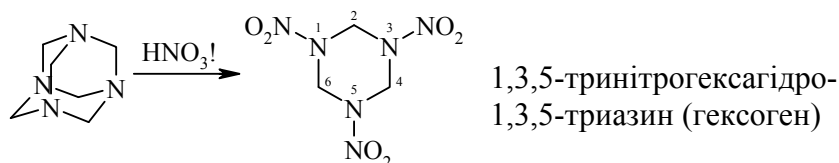
Суміш 40 % формальдегіду (газ), 52 % води і 8 % метилового спирту називають формаліном, і використовують як дезинфікуючий засіб, а також як консервант для анатомічних препаратів.

З амоніаком формальдегід через гексагідро-1,3,5-триазин утворює уротропін:



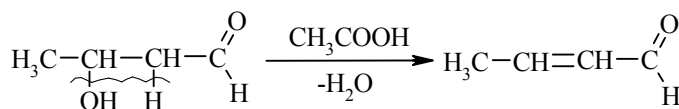
Уротропін використовують як діуретик, для лікування ревматизму, подагри, а також як складовий компонент промислових інгібіторів корозії чорних металів.

Обробка уротропіну концентрованою нітратною кислотою приводить до утворення 1,3,5-тринітрогексагідро-1,3,5-тріазину (гексогену) – вибухової речовини:

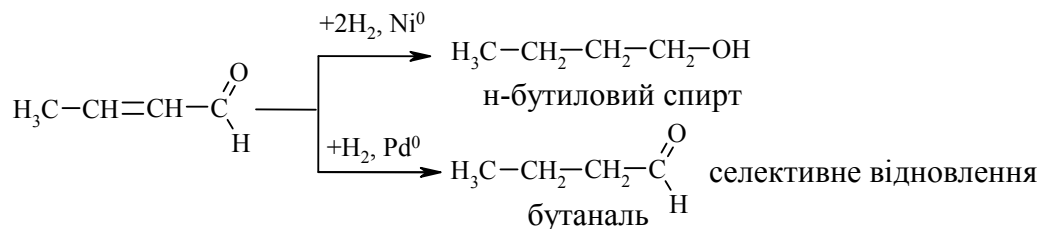


Крононовий альдегід
(бутен-2-аль)
 $T_{\text{кип.}} = 104 \text{ }^\circ\text{C}$

В промисловості добувають дегідратацією ацетальдолю, наприклад, в присутності оцтової кислоти:



Крононовий альдегід використовують у промисловості для виробництва н-бутилового спирту та бутаналю:



Запитання для самоконтролю

1. Розглянути механізм альдольної конденсації на прикладі пропіонового альдегіду (у випадку основного каталізу).
2. Навести реакції добування (з кальцієвих солей відповідних органічних кислот) метилпропаналю, метилізопропілкетону, ацетофенону. За допомогою яких реакцій можна відрізнити ці сполуки?
3. На основі ацетальдегіду та ізопропілового спирту синтезувати напівацеталь і ацеталь. Навести механізми кислотного каталізу цих реакцій.
4. Дією озону на етиленовий вуглеводень добуто два альдегіди, оксими яких при відновленні дали н-пропіламін і метиламін. Написати формулу вихідного вуглеводню та навести схеми реакцій добування оксимів. Розглянути механізми цих реакцій.

5. Які з альдегідів: **а)** оцтовий; **б)** мурашиний; **в)** ізомасляний; **г)** триметилоцтовий; **д)** гліоксаль здатні вступати в реакцію Канніццаро? Навести схеми реакцій. Розглянути їх механізми.
6. Запропонувати схему синтезу п-етилбензальдегіду з бензену. Охарактеризувати його хімічні властивості.
7. Встановити структуру сполуки складу C_8H_8O , яка дає реакцію срібного дзеркала і утворює при окисненні хромовою сумішшю бензойну кислоту. Навести реакції добування цієї сполуки.
8. Які карбонільні сполуки утворюються при піролізі змішаних кальцієвих солей таких кислот: **а)** фенілоцтової та мурашиної; **б)** бензойної та оцтової; **в)** бензойної та масляної; **г)** п-толуїлової та бензойної? Охарактеризувати хімічні властивості продукту реакції **г**).
9. Розташувати наведені карбонільні сполуки за зменшенням активності в реакціях з нуклеофільними реагентами: **а)** пропаналь; **б)** бензальдегід; **в)** дифенілкетон; **г)** ацетофенон; **д)** ацетон. Відповідь пояснити. Навести приклади реакцій нуклеофільного приєднання. Пояснити механізм однієї з реакцій.
10. Для бензальдегіду навести реакції, які відрізняють його від альдегідів аліфатичного ряду.

Література до теми лекції

Самостійна робота

1. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. А. П. Ранського – Дніпропетровськ, 2007. – С. **112-118**.

Основна література

1. Гауптман З. Органическая химия / Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – С. **340-382**.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія/ Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – С. **361-388, 712-723**.
3. Черных В. П. Лекции по органической химии / Черных В. П. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – С. **241-266**.

Додаткова література

1. Грандберг И. И. Органическая химия / Грандберг И. И. – М. : Высшая школа, 1987. – С. **264-284**.
2. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд – М. : Мир, 1974. – С. **587-617**.
3. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. – Дніпропетровськ : ДНУ, 2003. – С. **276-300**.
4. Ранский А. П. Реакция аренальдиминов и метилгетаренов с серой и ариламинами: дис... к.х.н. / Ранский А. П. – Днепропетровск, 1985. – 156 с.

СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

Акрилати – acrylate. Естери акрілової кислоти загальної формули $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$, де R – алкільний радикал.

Алкалоїди – alkaloid. Органічні сполуки природного, частіше рослинного походження, до складу яких входить Нітроген (анабазин, кодеїн, кокаїн, кофеїн, морфін, нікотин, ефедрин, папаверин тощо).

Алкілювання – alkylation. Реакція введення алкільного радикала в молекулу органічної сполуки.

Алкілсульфати – alkylsulfate. Алкілові естери сульфатної кислоти загальної формули RSO_3H , де R – алкільний радикал.

Алкіни (ацетилени) – acetylene. Вуглеводні з потрійним зв'язком.

Алкоголяти – alcoholate. Речовини, що утворюються при взаємодії спирту з активними металами

Альдольна конденсація – aldol condensation. Утворення альдолей внаслідок взаємосполучення двох молекул альдегідів.

Амінокислоти – amino acids. Карбонові кислоти, в яких є одна або декілька аміногруп.

Аніліди – anilide. Похідні органічних кислот, у яких гідроксильна група заміщена залишком ароматичного аміну: $\text{RC}(=\text{O})\text{NHAr}$, де R – аліфатичний, а Ar – ароматичний радикали.

Антисептики – antiseptic. Речовини, які припиняють розвиток шкідливих організмів у деревині, тканинах, шкірі, пластмасах, харчовій продукції та медицині.

Амфотерність – amphoterism. Здатність деяких сполук проявляти залежно від умов як кислотні, так і основні властивості.

Арил – aryl. Загальна назва одновалентних радикалів ароматичного ряду із скороченим позначенням Ar.

Ароматичні вуглеводні – aromatic hydrocarbons. Клас органічних сполук, що містить у своєму складі бензенові ядра із різними замісниками.

Ароматичні системи – aromatic systems. Циклічні сполуки, які мають спільну супряжену систему, що відповідає правилу Хюккеля.

Асиметричний атом – asymmetric atom. Атом багатовалентного (найчастіше чотиривалентного атома Карбону), який безпосередньо сполучений з різними атомами або атомними групами.

Ацилювання – acylation. Реакція заміщення Гідрогену в органічних сполуках на ацильний радикал.

Ацетатне волокно – acetate fibre. Штучне волокно, яке виробляють з ацетилцелюлози.

Бекмана перегрупування – Beckman's regrouping. Перегрупування оксимів в аміди кислот під дією кислотних дегідратуючих агентів (PCl_5 , H_2SO_4 , олеум).

Валентність – valency. Здатність атомів хімічних елементів утворювати хімічні зв'язки з атомами інших елементів.

Відновлення - reduction. Реакція приєднання електронів атомами або йонами, що супроводжується зниженням їх ступеня окиснення.

Водневий зв'язок – hydrogen bond. Сполучення за допомогою атома двох атомів різних молекул (внутрішньомолекулярний зв'язок), який виникає між атомами Оксигену, Нітрогену, Флуору, рідше – Хлору, Сульфору.

Вуглеводи – carbohydrates. Органічні сполуки, склад яких відповідає загальній формулі $C_n(H_2O)_m$.

Вулканізація – vulcanization. Технологічний процес перетворення сирого каучуку в гуму нагріванням його з сіркою або іншими реагентами, які утворюють хімічні зв'язки між макромолекулами каучуку.

Вюрца реакція – Wurtz reaction. Утворення парафінів під час дії металічного натрію на галогеналкіли (Ш. А. Вюрц, 1855 р.)

Галогенопохідні вуглеводнів – halogen derivative hydrocarbons. Похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на атом галогену.

Гексахлоран (гексахлорциклогексан) – hexachloran. Токсичний інсектицид, який заборонений для виробництва та застосування; входить в "чорну дюжину" найбільш токсичних речовин.

Гербіциди – herbicide. Хімічні препарати (або їх комбінації), які використовують для боротьби з небажаною рослинністю.

Гетеролітичні і гомолітичні реакції – heterolytic and homolytical reactions. Реакції, що відбуваються з розривом ковалентного зв'язку, під час якого електронна пара, яка утворює цей зв'язок, або залишається цілком біля одного з атомів (гетеролітичне розщеплення), або розривається і неспарені електрони переходять до кожного з атомів, утворюючи радикали (гомолітичне розщеплення).

Гетероциклічні сполуки – heterocyclic compound. Органічні сполуки циклічної будови, які містять у кільцях, крім атомів Карбону, атоми інших елементів (N, O, S та інші).

Гідратація – hydration. Реакція приєднання молекул води до молекул або йонів.

Дегідратація – dehydration. Реакція відщеплення молекул води від молекул органічних або неорганічних сполук.

Діазотування – diazotization. Взаємодія між ароматичним аміном і нітритною кислотою при наявності надлишку мінеральної кислоти, внаслідок чого утворюється ароматична діазосполука.

Екологія – ecology. Наука, яка вивчає взаємодію живих організмів (людини, тварини, рослинного світу) з навколишнім середовищем (літосферою, гідросферою та атмосферою).

Ідентифікація – identification. Встановлення тотожності досліджуваної сполуки із сполукою відомої будови різними методами фізичного і хімічного аналізу.

Ізо – iso. Приставка, яка вказує на розгалуження в карбоновому скелеті органічної речовини.

Ізомерія – isomerism. Явище, при якому різні сполуки, що мають однаковий якісний і кількісний склад, відрізняються своїми властивостями.

Карбоксильна група – carboxyl group. Функціональна група – $C(=O)OH$, яка входить до складу органічних карбонових кислот.

Карбонільна група – carbonyl group. Функціональна група $=C(=O)$, яка входить до складу органічних альдегідів та кетонів.

Каталізатори - catalyst. Речовини, які впливають на швидкість хімічних реакцій.

Мила – soap. Солі вищих жирних, нафтових і смоляних кислот, головним чином пальмітинової, стеаринової та олеїнової кислот.

Навколишнє середовище – environment. Під навколишнім середовищем, як правило, розуміють земну кору з біосферою і космічним простором, які оточують Земну кулю і впливають на всі життєві процеси. До складу біосфери входять всі живі організми, в тому числі тварини, рослини, мікроорганізми, а також всі залишки цих організмів, які померли і проходять різні стадії розкладу та перетворення в найпростіші органічні та неорганічні сполуки. Сюди ж входить атмосфера, гідросфера та ґрунти.

Нейтралізація – neutralization. Реакція між кислотою і основою, внаслідок якої утворюється сіль і вода.

Нітрування – nitriding. Реакція введення нітрогрупи $-NO_2$ в молекулу органічної речовини під дією нітратної кислоти, діоксиду нітрогену або інших нітруючих агентів.

Олефіни (алкени) – olefins (ethylenes). Вуглеводні у молекулах яких атоми Карбону сполучені між собою одним подвійним ($\sigma + \pi$) зв'язком.

Парафіни (алкани) - alkanes. Вуглеводні, у молекулах яких атоми Карбону не утворюють циклів і з'єднані між собою лише σ -зв'язками.

Пікринова кислота – picric acid. 2,4,6-Тринітрофенол, широко використовують як вибухову речовину під назвою мелініт, ліддит, шимозе.

Пірометр – pyrometer. Прилад для вимірювання високих температур (понад $600\text{ }^\circ\text{C}$).

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – surfactant species. Речовини, що здатні адсорбуватись на поверхні поділу фаз і значно знижувати поверхневий натяг. Прикладом ПАР є мила (soap).

Поліаміди – polyamides. Пластмаси на основі синтетичних високомолекулярних сполук, які містять в основному ланцюгу амідну групу – $C(=O)NH-$.

Полімеризація – polymerization. Реакція сполучення вихідних ненасичених сполук (мономерів) у високомолекулярний продукт (полімер).

Радикал – radical. Група атомів, яка переходить під час хімічних реакцій від однієї органічної сполуки до іншої без зміни.

Сечовина – urea. Карбамід загальної будови $\text{H}_2\text{N} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$.

Сульфохлорування – sulfochlorination. Реакція заміщення атома Гідрогену в органічних сполуках на сульфохлоридну групу $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

Сульфування – sulfonation. Реакція введення сульфогрупи $-\text{SO}_3\text{H}$ прямо або опосередковано в органічну сполуку з утворенням зв'язку $\equiv\text{C} - \text{SO}_3\text{H}$.

Таутомерія – tautomerism. Зворотна ізомерія, при якій два або більше ізомери легко перетворюються один в одного.

Ферментація (бродиння) – fermentation. Процес розкладання органічних речовин, переважно вуглеводів, на простіші сполуки під дією мікроорганізмів.

Функціональна група – functional group. Структурний фрагмент органічної молекули, який визначає її хімічні властивості.

Функціональний аналіз – functional analysis. Сукупність фізичних і хімічних методів аналізу, якими якісно та кількісно визначають в органічних сполуках реакційноздатні (функціональні) групи.

Хлорування – chlorination. Реакція введення хлору в неорганічні та органічні сполуки.

Хроматографія – chromatography. Метод розділення і аналізу суміші газів, пари рідини або розчинених речовин, що ґрунтується на різній сорбції компонентів суміші в динамічних умовах.

Целюлоза – cellulose. Полісахарид, високомолекулярний вуглевод, який є головною складовою частиною оболонки рослинних клітин.

Циклопарафіни – cycloparaffin. Вуглеводні циклічної будови, цикли яких побудовані тільки з вуглеводневих атомів, сполучених між собою простими зв'язками.

Чотирьохлористий вуглець – fourchlorous carbon. Безбарвна, важка, негорюча речовина, що застосовується як розчинник жирів, смол, каучуку тощо.

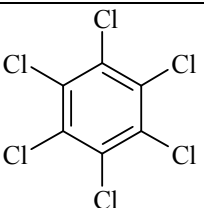
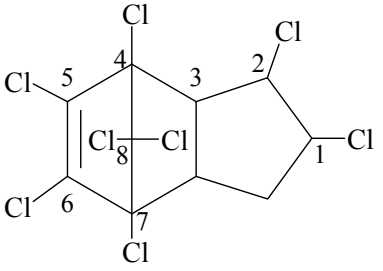
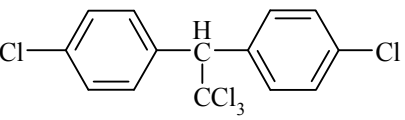
Шиффові основи – cypherous base. Азотметанові основи загальної формули $\text{RR}^1\text{C}=\text{NR}^2$, ($\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$; $\text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$).

Янтарна кислота – succine acid. Представник гомологічного ряду двохосновних насичених кислот $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, яку використовують для добування пластмас, смол, лікарських препаратів, для органічного синтезу, в аналітичній хімії.

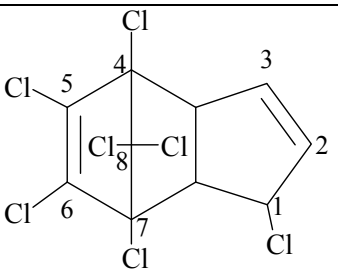
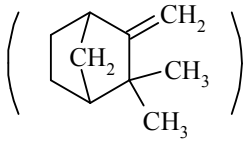
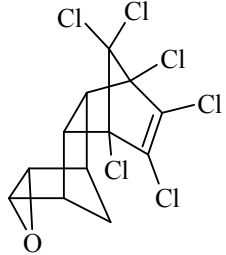
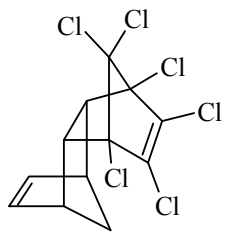
Додаток А

Фізико-хімічні характеристики та показники токсичності стійких органічних забрудників (СОЗ)

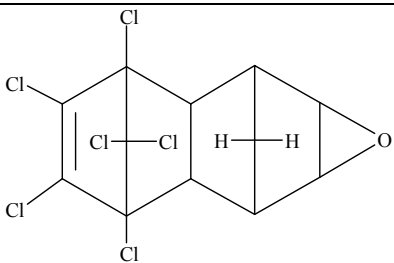
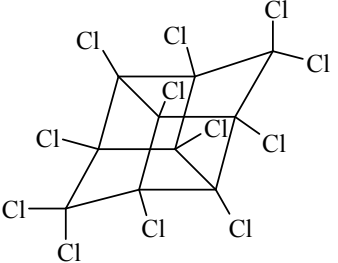
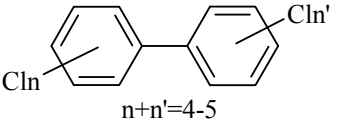
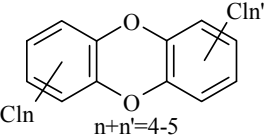
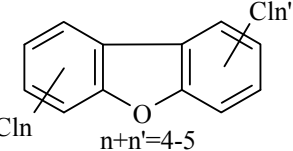
Таблиця А.1 – Фізико-хімічні характеристики СОЗ

Структура	Товарна назва, No КАС*	Хімічна назва	T _{пл} , °C	Брутто-формула	Вміст хлору, %	Галузь застосування
				молекулярна маса		
1	2	3	4	5	6	7
	Гексахлорбензол; 118-74-1	Гексахлорбензол	231,0	$\frac{C_6Cl_6}{284,77}$	74,69	Фунгіцид в сільському господарстві; протравлювач насіння
	Хлордан; 57-74-9	1,2,4,5,6,7,8,8-октахлор-2,3,3а,4,7,7а-гексагідро-4,7-метаноінден	175,0 (кип.)	$\frac{C_{10}H_6Cl_8}{409,76}$	69,21	Інсектицид в сільському господарстві для боротьби з гризунами; для захисту матеріалів від термітів
	ДДТ; 50-29-3	1,1,1-трихлор-2,2-біс(4-хлорфеніл)етан	108,5- 109,0	$\frac{C_{14}H_9Cl_5}{354,48}$	50,00	Інсектицид в сільському господарстві для боротьби з різними комахами, а також переносниками малярії і висипного тифу

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7
	Гептахлор; 76-44-8	1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-3а,4,7,7а-тетрагідро-4,7-метилінден	95-96	$\frac{C_{10}H_5Cl_7}{373,32}$	66,47	Інсектицид в сільському господарстві для боротьби з комахами. Комбінований протравлювач насіння
Продукт фотохімічного хлорування камфену 	Токсафен (мурмокс); 8001-35-2	Поліхлоркамфен (ПХК)	65-90	$\frac{C_{10}H_{10}Cl_8}{413,80}$	68,54	Інсектицид в сільському господарстві для боротьби з колорадським жуком
	Дільдрин; 60-57-1	(1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагідро-1,4-ендо-5,6-екзодиметилен-1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7-епоксінафталін)	175-176	$\frac{C_{12}H_8Cl_6O}{380,88}$	55,84	Інсектицид, що застосовується в сільському господарстві
	Альдрин; 309-00-2	(1,4,4а,5,8,8а-гексагідро-1,4-ендо-5,6-екзодиметилен-1,2,3,4,10,10-гексахлорнафталін)	104-105	$\frac{C_{12}H_8Cl_6}{364,88}$	58,29	Інсектицид, що застосовується в сільському господарстві

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7
	Ендрін ⁴ ; 72-20-8	(1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7-епоксі-1,4,4а,5,6,7,8,8а октагідро-1,4-ендо-5,6-диметиленнафталін)	200 (розкл.)	$\frac{C_{11}H_8Cl_6O}{368,84}$	57,66	Інсектицид в сільсько-му господарстві для боротьби зі шкідниками розсади декоративних культур
	Мірекс; 2385-85-5	Додекахлоропента-цикло [5,3,0,02,6,03,9,04,8] декан	485,0	$\frac{C_{10}Cl_{12}}{545,55}$	77,98	Інсектицид для боротьби з термітами та червоними мурашками. Пластифікатор і антипірен для полімерних матеріалів
 <p style="text-align: center;">$n+n'=4-5$</p>	Совол ⁶	Тетра- і пентахлор-біфеніли	325-390 (кип.)	$\frac{C_{12}H_5Cl_5;}{n+n'=5}$ 326,41	54,30	Пластифікатор лаків і фарб; теплоносій конденсаторних і трансформаторних систем
 <p style="text-align: center;">$n+n'=4-5$</p>	ПХДД ⁷	Тетра- и пентахлор-дибензо-п-діоксини	>350 (розкл.)	$\frac{C_{12}H_3Cl_5O_2;}{n+n'=5}$ 356,39	49,73	Токсичний відхід термічного знезараження хлоровмісних органічних речовин (ХОВ)
 <p style="text-align: center;">$n+n'=4-5$</p>	ПХДФ ⁷	Тетра- і пентахлор-дибензофурані	>350 (розкл.)	$\frac{C_{12}H_3Cl_5O;}{n+n'=5}$ 340,39	52,07	

* Номер хімічної сполуки в реєстрі Служби підготовки аналітичних зразків з хімії (КАС). Додатки А, В, С матеріалів Стокгольмської конвенції по СОЗ.

Таблиця А.2 – Параметри токсичності та санітарно-гігієнічні показники СОЗ

Найменування СОЗ	LD ₅₀ , мг/кг	LC ₅₀ , мг/кг	ГДК _{р.з.} , повітря, мг/м ³	ГДК _{в.} , вода, мг/л	ГДК _{пр.} (ДЗК) мг/кг	Фізіологічна дія, яку викликає дана хімічна сполука на живий організм
1	2	3	4	5	6	7
Гексахлорбензол	1700	1,6	0,9	–	–	Уражує шкіру та слизову оболонку людини; канцерогенний, тератогенний, імунотоксичний препарат
Хлордан	250	–	0,01	–	–	Канцерогенний, мутагенний, нейротоксичний препарат; уражує кров, печінку, гормональну систему
ДДТ	200,0	–	0,1	200	–	Канцерогенний, мутагенний, ембріотоксичний, нейротоксичний, імунотоксичний препарат; впливає на гормональну систему; викликає анемію печінки
Гептахлор	82,0	–	0,01	0,05	0,05	Токсичний препарат для ссавців та людини. Під дією ультрафіолету утворює надзвичайно токсичний гептахлорепоксидектон
Токсафен	60	–	0,2	–	0,5	Канцерогенний, нейротоксичний препарат, уражує кров, печінку, нирки людини; сильний токсикант для риб і ссавців
Дільдрин	24,0	–	0,01	–	–	За офіційними даними препарату на території України немає
Альдрін	18,0	–	0,01	0,02	–	За офіційними даними препарату на території України немає
Ендрін	5-12 ⁴	–	–	–	–	Канцерогенний, нейротоксичний препарат, уражує гормональну і репродуктивну системи
Мірекс	–	–	–	–	–	За офіційними даними препарату на території України немає. Висококумулятивний

Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7
Совол	–	–	1,0 ¹	–	–	Викликає хворобу Дауна, ураження психіки у дітей; схильний до біомутації та посилення токсичності інших сполук за рахунок ефекту синергізму.
ПХДД	При одноразовому ураженні: min = 0,5-1 мкг/кг; max = 70 мкг/кг	–	–	–	РФ : 10 пг/кг ваги в день; країни ЕЭС: 4 пг/кг ваги в день; США: 1 пг/кг ваги в день	Надтоксичні сполуки; викликають рак у людини та тварин; уражують імунну систему (прямі аналоги СНІДа) – викликають такий же імунодефіцит, як при ВІЛ-захворюванні
ПХДФ	= 70 мкг/кг	–	–	–		

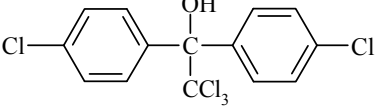
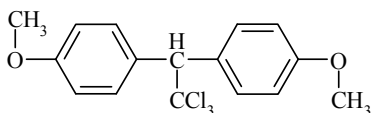
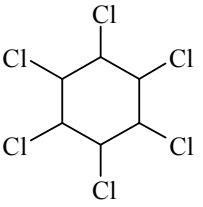
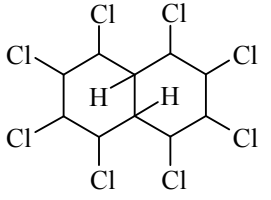
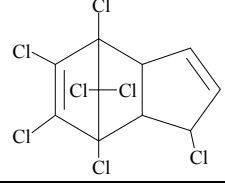
Примітки:

1. ЛД₅₀ – летальна доза токсичної речовини, що викликає при введенні її в організм загибель 50 % тварин, мг/кг, мг/л.
2. ГДК_{р.з.} – гранично допустима концентрація токсиканта в повітрі робочої зони, мг/м³.
3. ГДК_в – гранично допустима концентрація токсичної речовини у воді водоймища, мг/л.
4. ГДК_{пр.} (ДЗК) – гранично допустима концентрація (допустима залишкова кількість) хімічної сполуки в продуктах харчування, мг/кг, 1 пікограм (пг) = 1·10⁻¹² грама.

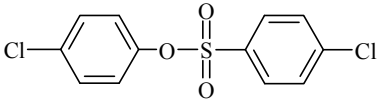
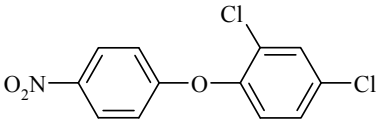
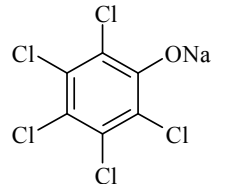
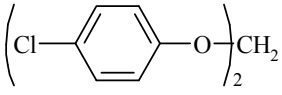
Таблиця А.3 – Хлоровмісні пестициди груп „А” та „Б”, що знаходяться на території Вінницької області (01.01.03 р.)

Назва	Структурна формула	Фізико-хімічні характеристики				ЛД ₅₀ , для щурів, мг/л	СК ₅₀ , для риби, мг/л	Кількість, т
		Вміст діючої речовини, % мас. (форма застосування)	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні та стабільність у ґрунті	T _{пл.} , °С			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ДДТ		25 (п. з.)	≈0,001 мг/л	Зберігається у паперовій тарі необмежений час, зберігається у ґрунті	108,5-109	300	від 2,1 до 27 мг/л при експозиції 96 год.	6,101
		20-25 (к. е.)						1,225
		30 (п. з.)						18,03
		50 (паста)						43,5
		50 (п. з.)						1,6

Продовження табл. А.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кельтан		20 (к. е.)	практично не розчинний	В п'ятишарових бітумованих мішках зберігається необмежений час; мікроорганізмами в ґрунті розкладається один раз на рік	104-105	900	1,5	1,852
Метоксихлор		20 (к. е.)	практично не розчинний	Зберігається необмежений час; відносно стійкий до дій кислот, швидко розкладається мікроорганізмами у ґрунті	89	6400	42-45	—
ГХЦГ, гексатокс, гексахлоран, пультакс, синекс, якутан		25 (п. з.)	1 ч на 1000 ч	Зберігається необмежений час у герметичній металевій чи поліетиленовій тарі	Для різних ізомерів: 88-309	300-500		2,53
		12 (дуст)						5,22
ПХП, ПХК, поліхлорпінен, стробан		25 (п. з.)	практично не розчинний	В сталевих бочках зберігається необмежений час		350-525	15 при експозиції 24 год.	1,296
		12 (дуст)						
Гептахлор, кептазол, велзікол 104, гептанал, Е 314		22 (к. е.)	0,01 % мас.	В сталевих бочках зберігається необмежений час без доступу вологи	95-96	500	0,008-0,019	0,639
Хлорпикрин	$\text{CCl}_3\text{—NO}_2$	96	2,27 г/л	В сталевих бочках зберігається необмежений час	—	—	—	—

Продовження табл. А.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Суміш ДД	Суміш 30-33 % цис-1,3- $C_{12}C_6H_4$, 30-33 % транс + 30-35 % $ClCH_2CHClCH_3$ (+ $ClCH_2CH_2CH_2Cl$) + 5 % + поліхлорпропани							
Ефірсульфонат		30 (п. з.)	не розчинний	В паперовій тарі без доступу вологи практично необмежений час	86,5	2000-2650		
Гаммокексан	30 % гексахлорбензол та 20 % гамма ГХЦГ	50 (п. з.)		В паперовій чи картонній тарі можна зберігати практично необмежений час				
Нітрафен, нітрохлор, НІФ, ТОК		паста, що містить 60 % нітрофенолів	добре розчинний	В металевій тарі		700		
Пентахлорфенолят натрія		92 (п. з.) 20 масляний розчин	добре розчинний	Стійкий при зберіганні, масляний розчин в присутності вологи може викликати корозію металу		124		
ДСРМ, не-отран, окситран	Вихідний: 							

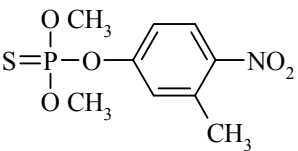
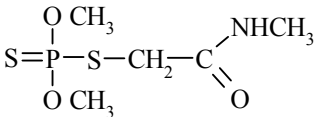
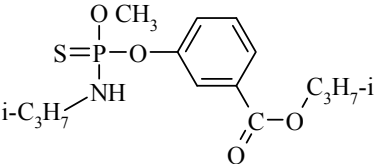
Примітки:

1. п. з. – порошок, що змочується.
2. к. е. – концентрат емульсій.

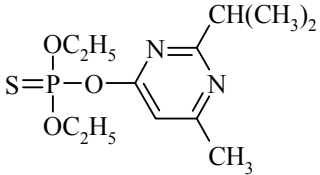
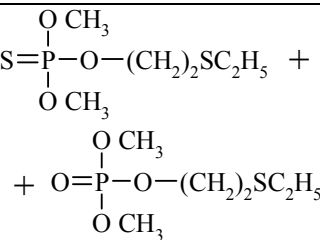
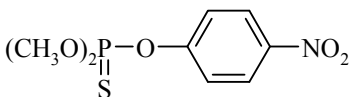
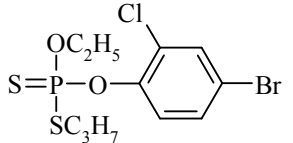
Додаток Б

Характеристика сульфуро- і фосфоровмісних препаратів груп „А” та „Б”

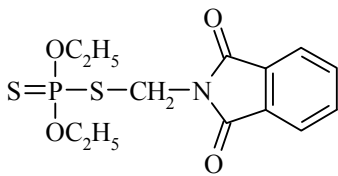
Таблиця Б.1 – Сульфуро- і фосфоровмісні препарати груп „А” та „Б”, що зберігаються на території Вінницької області (01.01.2003 р.) та підлягають знешкодженню

Назва	Структурна формула	Фізико-хімічні характеристики				ЛД ₅₀ , для щурів, мг/л	СК ₅₀ , для риб, мг/л	Обсяг ¹ , т
		Вміст діючої речовини, % мас. (форма застосування)	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні та стабільність у ґрунті	T _{пл.} , °С			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метатіон, метилнітрофос, новатіон, сумітрон, фенілтроттон, фолітрон		30 або 50 (к. е.)	Погано розчинний	Зберігається у алюмінієвій чи залізній тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям; у останньому випадку без доступу води термін зберігання не обмежений	–	470-516	8,5	0,02
Фосфамід, Бі 58, диметоат, перфектрон, рогор, роксіон, фостіон-мм, церіл		1,6 (гранули на суперфосфаті)	3,9 %	Можна зберігати у алюмінієвій чи залізній тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям	49-51	220,5	–	30
Ізофенфос, офтанол		50 (к. е.)	23,8 г/л	В тарі із антикорозійним покриттям можна зберігати тривалий час	–	75	–	0,168

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Базудин, алфатокс, диазинон, дицид, екзодин		60 (к. е.)	40 мг/л	До двох років можна зберігати в залізній чи алюмінієвій тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям		76-130	0,002 при експозиції 24 год.	-
		40 (п. з.)						
		5 (гранули)						
		10 (гранули)						
Метилмеркаптофос, дементометил, метасистокс		30 (к. е.)	7,5 г/л при 20 °С	В герметичній тарі без доступу вологи можна зберігати практично необмежений час	35-36	175	Токсичний для риб	0,2
Метафос, метилпаратіон, вофатокс, метацид, фолідол		25 (к. е.)	50 мг/л	Зберігається у залізній тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям; без доступу води можна і у алюмінієвій тарі, але в декількох випадках відмічена желатинізація препарату без втрати інсектицидної активності	35-36	35	3,0	0,45
		30 (п. з.)						
		2,5 (дуст)						
Селекрон, профенофос		50 (к. е.)	20 мг/л при 20 °С	В тарі із спеціальним антикорозійним покриттям можна зберігати не менше 2-х років	-	358	1-4	0,014

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Каунтер, тербуфос	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{S}=\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	2 (гранули)	10-15 мг/л при 18 °С	В герметичній заводській упаковці може зберігатись необмежений час	-	1-9,8	високо-токсичний	5,26
		5 (гранули)						
		10 (гранули)						
		15 (гранули)						
Хлорофос, дилокс, диптерекс, рицифон, тувон, трихлорофон	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\ \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	80 (п. з.)	12,3%	п. з. та гранули хлорофосу можуть зберігати в паперових мішках з поліетиленовим вкладником. Технічний препарат зберігають в залізних бочках.	83-84	225-1200		
		7 (гранули)						
		30 розчин для УМО (рицифон)						
Трихлороль 5	Трихлорпентафос-3 (5%) + літні нафтові оливи (92%) + емульгатор (3%)	5 (к. е.)		В металевій тарі можна зберігати практично необмежений час		властива середня токсичність		
Фталофос, децетіон, імідан, пролат, сафадрон, фосмет		20 (к. е.)	0,0025 %	к. е. можна зберігати у залізній тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям чи у алюмінієвій тарі. п. з. можна зберігати у паперових мішках чи картонних коробках з поліетиленовим вкладником	72-73	37-210, мг/кг	5,3	
		30 (п. з.)						
		50 (п. з.)						
Фосфамід, БІ 25, диметоат, перфектіон, рогор, роксіон, церил, фостіон-мм	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \quad \text{NHCH}_3 \end{array}$	40 (к. е.)	3,9 %	Можна зберігати в залізній чи алюмінієвій тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям	50-51	220,5		
		1,6 (гранули)						

Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Інтраіон, Б 81, тіометон, екавіт, екатін	$\begin{array}{c} \text{O CH}_3 \\ \\ \text{S}=\text{P}-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O CH}_3 \end{array}$	50 (к. е.)	Важко розчинний	В залізній чи алюмінієвій тарі із спеціальним антикорозійним покриттям можна зберігати не менше 2-х років при кімнатній температурі		75		
Нітосорг, раундап	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	36 (водний розчин)	12 г/л	В поліетиленовій чи металевій тарі із спеціальним антикорозійним покриттям	230	3600 для білих щурів	19,5-125 при експозиції 24-48 год.	
Антіо	$\begin{array}{c} \text{O CH}_3 \\ \\ \text{S}=\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \end{array}$	25 (к. е.)	Погано розчинний	В залізній чи алюмінієвій тарі із спеціальним антикорозійним покриттям можливо зберігати необмежений час	25-26	350-420	Малостабільний у воді	

Примітки:

1. Чітко визначена загальна кількість непридатних пестицидних препаратів, які розподілені на категорії „А”, „Б”, „В”, дозволяє проводити їх знешкодження комплексним методом.
2. п. з. – порошок, що змочується.
3. к. е. – концентрат емульсій.

Навчальне видання

Ранський Анатолій Петрович

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ЕКОЛОГІЯ

Частина 2

Ароматичні вуглеводні

Функціональні похідні

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.