



**НАВЧАЛЬНІ
ВИДАННЯ**

Галстян А. Г.

ХІМІЯ (ОРГАНІЧНА, ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА)

Навчальний посібник

Галстян А. Г.

ХІМІЯ (ОРГАНІЧНА, ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА)

Навчальний посібник

**Київ
2026**

УДК 544:547(072)
Г 15

*Рекомендовано до видання рішенням вченої ради Національного університету біоресурсів і природокористування України
(Протокол № 10 від 26 березня 2026 року)*

Р е ц е н з е н т и:

А. Г. Каплаушенко – доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри фізколоїдної хімії Запорізького державного медичного університету.

Е. В. Потапенко – доктор хімічних наук, професор, директор навчально-наукового інституту технологій і торгівлі Луганського національного університету імені Тараса Шевченка

О. О. Кравченко – кандидат біологічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води Національного університету біоресурсів і природокористування України

Г 15 Хімія (органічна, фізична і колоїдна) / А. Г. Галстян. Київ: НУБіП України, 2026. 303 с.

ISBN

В навчальному посібнику, який передбачено для здобувачів вищої освіти денної та заочної форм спеціальності Г 21 «Біотехнології та біоінженерія», представлено теоретичний матеріал щодо класифікації органічних речовин, методів їх одержання, фізико-хімічних властивостей, механізмів хімічних реакцій, методів їх дослідження, впливу розчинників, каталізу та інших факторів на протікання хімічних процесів.

УДК 544:547(072)

© А. Г. Галстян, 2026
© НУБіП України

ISBN

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРА



Галстян Андрій Генрійович

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної, органічної та фізичної хімії Національного університету біоресурсів і природокористування України. Викладає дисципліни «Хімія (органічна, фізична та колоїдна)», Органічна хімія», «Система якості та фізико-хімічний аналіз біологічно активних речовин». Наукові інтереси пов'язані з дослідженням та розробкою основ технологій синтезу біологічно активних речовин за допомогою озону. Автор понад 200 наукових праць, з яких 1 монографія, 1 підручник, 4 навчальних посібника, 8

патентів України.

Електронна адреса: aggaalst@gmail.com

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	6
РОЗДІЛ I. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ	7
Тема 1 Вступ.....	7
Тема 2 Алкани (насичені вуглеводні).....	22
Тема 3 Алкени (етиленові вуглеводні, олефіни).....	30
Тема 4 Алкадієни.....	38
Тема 5 Алкіні (ацетиленові вуглеводні).....	41
Тема 6 Аліциклічні вуглеводні.....	47
Тема 7 Ароматичні вуглеводні (арени).....	52
Тема 8 Галогенпохідні вуглеводнів.....	70
Тема 9 Спирти.....	76
Тема 10 Карбонільні сполуки (альдегіди і кетони).....	82
Тема 11 Карбонові кислоти.....	94
Тема 12 Жири.....	103
Тема 13 Аміни.....	105
Тема 14 Амінокислоти та білки.....	110
Тема 15 Вуглеводи.....	116
Тема 16 Хімія і технологія продуктів тонкого органічного синтезу ...	120
Питання для самоконтролю	191
РОЗДІЛ II. ФІЗИЧНА ХІМІЯ	192
Тема 17 Хімічна термодинаміка.....	192
Тема 18 Властивості твердих тіл. Фазові переходи.....	206
Тема 19 Теоретичні основи розчинення.....	211
Тема 20 Властивості розчинів неелектролітів.....	217
Тема 21 Властивості розчинів електролітів.....	222
Тема 22 Електрохімія.....	224
Тема 23 Хімічна кінетика і каталіз.....	229
Питання для самоконтролю	241
РОЗДІЛ III. КОЛОЇДНА ХІМІЯ	242
Тема 24 Фізико-хімія поверхневих явищ.....	242
Тема 25 Природа, класифікація, одержання та очищення колоїдних систем.....	262
Тема 26 Стійкість та коагуляція дисперсних систем.....	269
Тема 27 Суспензії та емульсії.....	276
Тема 28 Аерозолі і порошки.....	282
Тема 29 Структуроутворення і структурно-механічні властивості дисперсних систем.....	293
Питання для самоконтролю	299
Список використаної літератури.....	300

Передмова

Дисципліна «Хімія (органічна, фізична та колоїдна)» є фундаментальною складовою підготовки здобувачів освіти за спеціальністю «Біотехнологія та біоінженерія». Вона формує у студентів здатність розв'язувати складні спеціалізовані задачі у біотехнології та біоінженерії, застосовувати знання у практичних ситуаціях (ЗК01), вчитися й опановувати сучасні наукові підходи (ЗК05), використовувати ґрунтовні знання з хімії та біології (ФК12), а також усвідомлювати роль науки у розвитку суспільства та відповідально ставитися до екологічних і етичних аспектів професійної діяльності (ЗК09).

У розділі органічної хімії студенти опановують закономірності будови та реакційної здатності органічних сполук, способи їх синтезу й трансформації. Після його вивчення здобувачі освіти здатні здійснювати якісний та кількісний аналіз органічних речовин (ПРН02), грамотно обирати хімічну сировину для біотехнологічних процесів та аналізувати сучасні наукові джерела, у тому числі іноземною мовою (ЗК03).

Розділ фізичної хімії формує розуміння термодинаміки, хімічної рівноваги та кінетики реакцій, що лежать в основі біотехнологічних процесів. Опанування цього матеріалу дозволяє студентам науково обґрунтовувати технічні рішення, прогнозувати перебіг реакцій та оцінювати їх ефективність, враховуючи екологічні, економічні та безпекові вимоги, а також норми охорони праці й виробничої санітарії (ПРН22).

У розділі колоїдної хімії студенти вивчають властивості високодисперсних систем, які є основою багатьох біологічних об'єктів і біотехнологічних матеріалів (клітини, мембрани, гелі, емульсії, біополімери). Це забезпечує здатність інтерпретувати поведінку реальних систем із позицій поверхневих явищ та застосовувати хімічні знання у практичних біоінженерних задачах (ЗК01, ЗК11).

У сукупності всі три розділи дисципліни сприяють формуванню системного наукового мислення, професійної відповідальності, культури безпечної роботи та розуміння значення хімії для сталого розвитку біотехнології, медицини, харчової промисловості й охорони довкілля (ЗК09, ФК12, ПРН22).

РОЗДІЛ I

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

1 Вступ

1.1 Предмет і шляхи розвитку органічної хімії

Органічна хімія вивчає сполуки вуглецю — вуглеводні і їх похідні, до складу яких можуть входити майже всі елементи періодичної системи. Виділення органічної хімії в самостійну наукову дисципліну обумовлене різноманітністю сполук вуглецю, наявністю специфічних властивостей, що відрізняють їх від сполук інших елементів, і, нарешті, їх винятковим значенням в житті людини. В даний час відомо декілька мільйонів органічних сполук, тоді як сполук неорганічних всього декілька десятків тисяч.

Особливе положення органічної хімії в системі наук обумовлене ще і тим, що вона вивчає більш високо організовану матерію, ніж неорганічна хімія, і тісно пов'язана з біологією: органічні речовини з'явилися у всесвіті пізніше неорганічних, вони є носіями життєдіяльності організмів людини, тварин і рослин.

1.2 Історичний розвиток органічної хімії

У першій половині XIX ст. було запропоновано виділити сполуки вуглецю в самостійну хімічну дисципліну — органічну хімію. Багато учених, у тому числі знаменитий шведський хімік Берцеліус, тоді вважали, що органічні речовини виникають лише в живому організмі під впливом особливої «життєвої сили». Цей погляд на походження органічних речовин отримав назву віталізму. Загибель віталізму приніс той, що успішно розвивається в першій половині XIX ст. основний метод органічної хімії — метод органічного синтезу.

Подальший розвиток науки вимагав створення новою, прогресивнішої теорії. У створення такої теорії органічної хімії внесли свій вклад учені декількох країн — в першу чергу російський учений А. М. Бутлеров, шотландець Купер і найбільше німецький хімік Кекуле.

Починаючи з 1858 р. А. М. Бутлеров розвиває і експериментально обґрунтовує *теорію хімічної будови*. Суть цієї теорії полягає в трьох основних положеннях:

- 1) хімічні речовини певним чином побудовані, тобто мають строгий порядок в чергуванні атомів в молекулі, певну закономірність у впливі атомів один на одного (як сусідніх, так і через інші атоми);
- 2) хімічна будова речовин визначає їх фізичні і хімічні властивості;
- 3) вивчення властивостей речовин дозволяє визначити їх хімічну будову.

Створення теорії хімічної будови сприяло бурхливому розвитку органічної хімії і в останній чверті XIX століття органічна хімія прийняла сучасну подобу - синтетичний метод органічної хімії став проникати в хімічну промисловість.

Розвиток промисловості у свою чергу стимулював наукові дослідження.

В області розвитку органічного синтезу сучасний період характеризується винятковими успіхами в здобутті природних речовин, тісно пов'язаних з життєдіяльністю.

1.3 Фізико-хімічні методи дослідження

Однією з головних задач органічної хімії є цілеспрямований синтез конкретних сполук, але велике значення має і інша задача - встановлення структури невідомих природних чи синтезованих сполук.

Поряд з класичними хімічними методами - деструкція, встановлення наявності тих чи інших функціональних груп, зустрічний синтез та інші - в останні роки все більше значення набувають фізико-хімічні методи дослідження: методи оптичної спектроскопії, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), газова хроматографія, маспектрометрія тощо.

Під час дії електромагнітного випромінювання на будь-яку молекулу, в залежності від енергії, відбувається та чи інша взаємодія речовини та випромінювання. Дослідження цієї взаємодії є предметом спектроскопії.

Основним принципом будь-якого типу взаємодії випромінювання і речовини є принцип квантового поглинання енергії. Якого б типу зміни не відбувались - перехід конкретного електрона на визначену збуджену орбіту (УФ-область) чи збудження коливань конкретного атома в конкретній молекулі (ІЧ-область), енергія, необхідна для цього, строго визначена і завжди постійна. ІЧ- та УФ-спектроскопії охоплюють лише невелику частину спектра енергій електромагнітних хвиль.

ІЧ-спектроскопія, яка займається дослідженням органічних сполук, вивчає лише область від 500 до 5000 см^{-1} при енергії падаючого випромінювання декілька десятків електрон-вольт (eV).

Основні питання, які можуть бути вирішені за допомогою ІЧ- спектроскопії, наступні:

- дослідження будови сполук – наявності різноманітних функціональних груп чи навіть більш складних фрагментів молекули;
- встановлення ідентичності сполук;
- контроль за ходом реакцій;
- вивчення внутрішньомолекулярних чи міжмолекулярних зв'язків.

Експериментальні дослідження коливань спектрів великого числа молекул, що мали одні й ті ж самі хімічні групи, показали, що ці спектри мають деяке число загальних частот або частот, які відрізняються. Такі частоти, які з'являються в спектрі при наявності в сполуках конкретних хімічних груп, незалежно від того, яким молекулам ці групи належать, одержали назву характеристичних. До них належать, наприклад, валентні коливання зв'язків C – H, C = O, C = C, O – H, деформаційні коливання C – H, N – H, коливання груп – NO₂, – COO, – CONH₂.

УФ-спектри, що застосовуються для дослідження органічних сполук, звичайно використовують область від 200 до 400 нм, а ділянка спектра від 400 до

1000 нм, є предметом досліджень спектроскопії в видимій області, при енергії падаючого випромінювання порядку декількох електрон-вольт.

УФ-спектроскопія і спектроскопія в видимій області дозволяють вирішувати такі питання:

- з'ясування структури молекул та наявність в них конкретних угруповань;
- аналітичне визначення концентрації сполук.

Спектри поглинання в УФ- і видимій областях визначаються змінами в енергії валентних електронів при електронних переходах, внаслідок чого ці спектри одержали назву електронних.

Атоми в органічних молекулах можуть бути зв'язані простими та кратними (подвійними чи потрійними) зв'язками. Електрони цих зв'язків мають різну енергію і тому збуджуються випромінюванням з різною довжиною хвиль. Найбільша енергія потрібна для збудження електронів простого вуглець-вуглецевого зв'язку. Відповідно, насичені вуглеводні поглинають в області нижче 200 нм. Групи, які викликають поглинання в області від 200 до 100 нм і мають не менше одного кратного зв'язку, одержали назву хромофорних.

У відповідності з цим виведені емпіричні правила залежності електронного спектра поглинання від взаємного розміщення хромофорних груп в молекулі:

- Найбільш сильні зміни в спектрі порівняно з спектрами сполук, які мають окремі хромофорні групи, відбуваються в тому випадку, коли хромофори в молекулі сполучені безпосередньо, як, наприклад, в діацетилі.
- Наявність однієї метиленової групи між двома хромофорами зменшує взаємодію між ними, і в спектрах таких сполук не спостерігається такої значної різниці, як в першому випадку.
- Якщо дві хромофорні групи розділені двома або більше метиленовими групами, то спектри таких сполук являють собою накладення суми спектрів сполук, що містять окремі хромофорні групи.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) є найбільш могутнім і інформативним методом фізико-хімічного дослідження органічних сполук. Ми розглянемо тільки *протонний магнітний резонанс (ПМР)* - резонанс на ядрах водню, оскільки застосування цього виду ЯМР найбільш поширене.

За допомогою спектроскопії ПМР можливо вирішувати такі задачі: визначати структуру органічних сполук, проводити кінетичні дослідження, проводити якісний та кількісний аналізи. Як правило, спектр ПМР дає значно більше інформації про органічні сполуки, ніж інші види спектроскопії, проте всі методи спектрального дослідження краще застосовувати комплексно, бо вони взаємно доповнюють один одного.

Як же виникає спектр ПМР? Найбільш спрощене пояснення цього таке. Ядра атомів, що коливаються навколо своєї власної осі, мають власний момент кількості руху (спін ядра -1). Це не відноситься до ядер ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S тощо, у яких парне число протонів і нейтронів.

Інші ядра - ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P (всього 135 природних ізотопів) - мають магнітний момент і поведуть себе в зовнішньому магнітному полі як магніти, орієнтуючись за визначеними напрямками. Так, якщо ядро атома водню потрапляє в зовнішнє магнітне поле (для нього $l = 1/2$ і є два дозволених

напрямки), воно орієнтується в двох дозволених напрямках приблизно з рівною ймовірністю, але тільки приблизно. Орієнтація по полю енергетично більш вигідна і на цьому більш низькому енергетичному рівні знаходиться більше ядер.

Якщо тепер діяти на ядро змінним магнітним полем радіочастотної області (10-200 МГц), то при визначеній частоті буде відбуватись переорієнтація спінів ядер, і, отже, поглинання енергії, що фіксується як пік поглинання на регістраторі резонансу, змінюючи радіочастоту в області всього спектру, ми одержимо своєрідну "фотографію" всіх протонів, що містяться в зразку, зображених піками поглинання в спектрі.

1.4 Сировинна база органічної хімії

Найголовнішою сировиною для отримання органічних сполук є природні гази, нафта, кам'яний і буре вугілля, сланці, торф і продукти сільського і лісового господарства.

Природний газ

Природні гази зазвичай супроводять нафту і мають різний склад. Він може бути роздільний на компоненти фракційною перегонкою при низьких температурах. Основними напрямками переробки природних газів є піроліз (на ацетилен, водень і газову сажу), неповне окиснення (до CO), хлорування.

Нафта та шляхи її переробки

З нафтоносних пластів, що залягають в земній корі інколи на глибині декількох кілометрів, нафта виходить на поверхню газів, що під тиском знаходяться над нею, або викачується насосами. Нафта складається переважно з вуглеводнів з невеликою домішкою кисневих, сірчистих, азотистих і інших сполук. Очищена від газів, води і механічних домішок (пісок, глина, мінеральні солі тощо) нафта розгонкою при звичайному тиску розділяється на три фракції: бензин (30—180° C), гас (180—300° C), мазут (залишок від перегонки).

З цих основних фракцій нафти виділяють вузькі фракції, причому в різних країнах відбирають їх в різних інтервалах температур: петролейний (нафтовий) етер (30—80° C), лігроїн (110—140° C), уайт-спіріт (150—210° C), газойль (270—300° C).

Фракції нафти піддаються очищенню від сірчистих і хімічно нестійких сполук за допомогою сульфатної кислоти, розчинів лугів, гіпохлоритів.

Основним способом переробки нафтових фракцій є різні види крекінгу. Крекінг — це термічне розкладання вуглеводнів і інших складових частин нафти. Чим вище температура, тим більше швидкість крекінгу і більше вихід газів і ароматичних вуглеводнів. Основними реакціями при крекінгу є реакції розщеплювання, ізомеризації і циклізації.

Кам'яне вугілля і інші види вугілля

Запаси кам'яного вугілля в природі значно перевищують запаси нафти. Тому кам'яне вугілля — важливий вид сировини для хімічної промисловості.

В даний час в промисловості використовується декілька шляхів переробки кам'яного вугілля:

- суха перегонка (коксування, полукоксування),
- гідрування,
- неповне згорання,
- отримання карбїду кальцію.

Суха перегонка вугілля використовується для отримання коксу в металургії або побутовому газі. При коксуванні вугілля виходять кокс, кам'яновугільна смола, надсмольна вода і газ коксування.

1.5 Загальні питання теорії хімічної будови та реакційної здатності органічних сполук

Згідно теорії хімічної будови кожен речовину має лише одне певна хімічна будова. В той же час однієї і тієї ж брутто-формулі може відповідати декілька речовин — стільки, скільки можна побудувати молекул з даної кількості атомів, враховуючи правила валентності. Всі вони матимуть різну хімічну будову і різні структурні формули. Речовини, тотожні по складу, але що відрізняються за хімічною будовою, називають *ізомерами*.

Види хімічного зв'язку

Взаємний вплив безпосередньо зв'язаних між собою атомів залежить в першу чергу від їх природи і характеру зв'язку між ними.

Розрізняють два основні види хімічного зв'язку — *ковалентну* і *іонну*. Ковалентний зв'язок виникає в результаті узагальнення неспарених електронів, іонна — за рахунок передачі неспареного електрона одного атома іншому з утворенням різнойменно заряджених іонів, які взаємно притягуються. Схематично це можна показати таким чином:



В органічній, хімії ми зустрічаємося головним чином з ковалентним зв'язком.

Різновидом ковалентного зв'язку є зв'язок *координаційний*. При її виникненні пару електронів, що зв'язує два ядра, представляє лише один з атомів (донор), тоді як інший атом представляє лише свою незаняту орбіту (акцептор). Так виникає, наприклад, іон амонію.

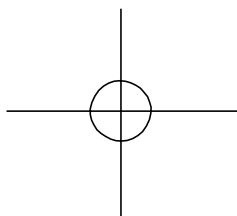
Енергетичні рівні. Орбіталі

Атом вуглецю має шість електронів, які, згідно моделі Бору, розташову-

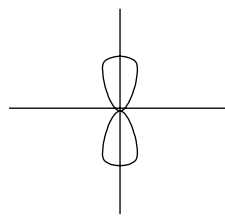
ються навколо ядра на орбітах більшого, діаметру. Ці орбіти є не що інше, як рівні із зростаючою енергією. Перший з них — 1S характеризується найменшою енергією і містить два електрони; наступний — 2S також містить два електрони; останні два електрони атома вуглецю розташовуються на 2P-рівні, який може містити всього шість електронів.

Розгляд поведінки електрона з точки зору законів хвильової механіки і, з врахуванням принципу невизначеності Гейзенберга показує, що насправді орбіт, як таких, не існує, і можна говорити лише про відносну вірогідність знаходження електрона на тих або інших відстанях від атомного ядра. Тому класичне поняття орбіти було замінено уявленням про тривимірну атомну орбіталі, яке відображає як би форму і розмір простору довкола ядра, де з найбільшою вірогідністю можна виявити електрон, відповідний даному квантовому енергетичному рівню. Іншими словами, орбіталлю є тривимірний електронний контур.

Рівень енергії такою атомною орбіталі представляється, в основному, головним квантовим числом n , а її форма і орієнтація в просторі — азимутним і магнітним квантовими числами l і m . Існує певне обмеження, що полягає в тому, що кожна орбіталь може містити більше двох електронів, що відрізняються один від одного протилежною спрямованістю спинів (спарені спini). Це обмеження виходить з принципу Паулі, згідно з яким жоден атом не може містити більше двох електронів, що характеризуються одним і тим же набором квантових чисел n , l і m . Розрахунки з використанням рівнянь хвильової механіки показують, що 1S-орбіталь має сферичну симетрію з атомним ядром в центрі; 2S-орбіталь також є сферою, але більшого діаметру. Вірогідність знаходження електрона в області між цими орбіталами близька до нуля.



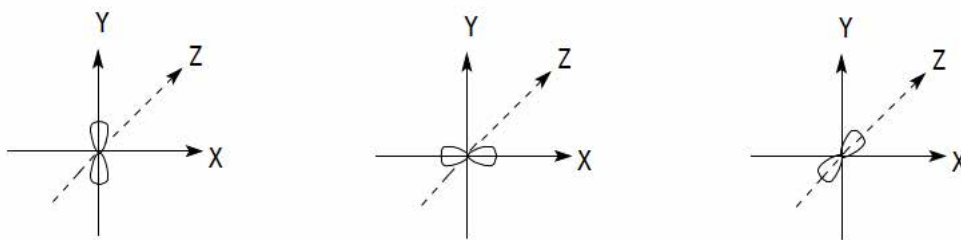
S – орбіталь



P – орбіталь

Якщо S-орбіталі по своїй структурі не відрізняються від класичних орбіт, по яких рухаються електрони, то при розгляді 2p-уровня ці відмінності стають вже очевидними. Теорія вимагає існування три 2p-орбіталей, що характеризуються однаковою формою і однаковими рівнями енергії (орбіталі з однаковими енергіями носять назву вироджених) і розташованих упродовж взаємно перпендикулярних осей x , y і z ; їх позначають відповідно $2p_x$, $2p_y$ і $2p_z$. Формою ці три орбіталі вже не володіють сферичною симетрією. Плоскість, в якій вірогідність знаходження електрона дорівнює нулю (нодальна плоскість), проходить через ядро під прямими кутами відповідно до осей x , y і z розділяють кожен з «гантелей» на дві половинки:

Отже, розподіл шести електронів по атомних орбіталах в атомі вуглецю виглядає таким чином:



Такий розподіл виходить з правила Гунда, згідно з яким електрон уникає займати орбіталь, на якій вже є один електрон, до тих пір, поки інші енергетично рівноцінні (тобто вироджені) атомні орбіталі залишаються вільними. Очевидно, що $2p_x$ -орбіталь в атомі вуглецю залишається вільною. Орбіталь $2S$ заповнюється повністю, до того, як починають заповнюватися $2p$ -орбітали, оскільки енергетично $2S$ -орбіталь декілька вигідніша, ніж $2p$ -орбіталі.

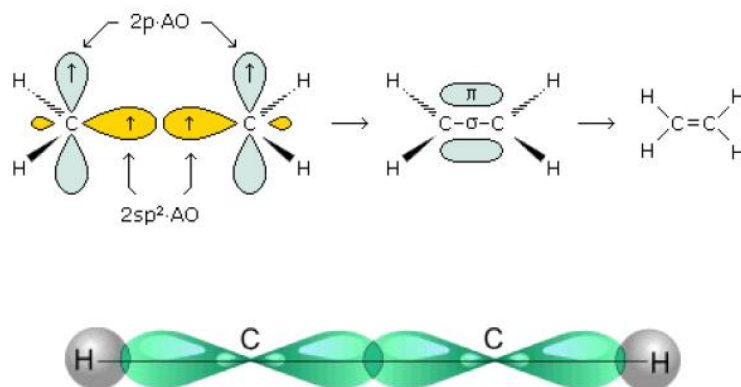
Подібний розподіл характерний, проте, для основного стану вільного атома вуглецю, коли в утворенні зв'язків з іншими атомами можуть брати участь лише два неспарених електрона, що знаходяться на $2p_x$ - і $2p_y$ - орбіталах. Тому здається, що вуглець може бути лише двовалентним. Проте такий висновок знаходиться в протиріччі з експериментальними даними, згідно з якими сполуки, що містять атом вуглецю, пов'язаний лише з двома іншими атомами. У переважній більшості сполук вуглець чотирьохвалентний, наприклад в CH_4 . Це можна пояснити тим, що електронна пара $2s^2$ распаровується і один з цих електронів займає вільну (вакантну) $2p_z$ -орбіталь. В результаті атом вуглецю переходить в стан з підвищеною енергією (збуджений стан) $1s^2 2s^1 2p^1 x 2p^1 y 2p^1 z$ і, маючи в результаті цього чотири неспарених електрона замість двох, знаходить здатність зв'язуватися вже не з двома, а з чотирма іншими атомами або групами.



Гібридизація

Атом вуглецю при пов'язанні з чотирма іншими атомами не використовує одну $2S$ -орбіталь, що звільнилася, і три $2p$ -атомні орбіталі, оскільки це повинно було б приводити до освіти три взаємно перпендикулярних зв'язків чого насправді немає. У такому з'єднанні, як, наприклад, метан, все чотири CH -зв'язки, як відомо, тотожні і розташовані симетрично (тетраедрично) одна по відношенню до іншої під кутом $109^\circ 28'$. Це можна пояснити тим, що одна $2S$ - і три $2p$ -атомні орбіталі об'єднуються щоб утворити чотири нові ідентичні орбіталі, здатні давати міцніші хімічні зв'язки. Ці нові орбіталі відомі під назвою Sp^3 -гібридних атомних орбіталей, а їх виникнення називають, відповідно, гібридизацією. Слідую, проте, мати на увазі, що всупереч приведеній вище схемі гібридизація немає реально протікаючий фізичний процес;

«гібридизація» відображає лише використовуваний нами спосіб розгляду реального розподілу електронів в молекулі, який ми розглядаємо як результат об'єднання s- і p-орбіталей. Термін гібридизація введений Полінгом і означає утворення змішаних орбіталей.

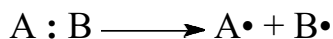


Схожа, хоча і декілька відмінна ситуація, має місце в тих випадках, коли атом вуглецю зв'язується не з чотирма, а з трьома іншими атомами, як це має місце, наприклад, в етилені. Що виникають при цьому три sp²-гібридні атомні орбіталі виявляються розташованими в одній площині під кутами 120° один по відношенню до одного. Нарешті, якщо атом вуглецю пов'язаний не з чотирма або трьома, а з двома іншими атомами, як це має місце, наприклад, в ацетилені, то що виникають при цьому дві sp¹-гібридні атомні орбіталі розташовані під кутом 180°. При цьому у всіх випадках використовується в першу чергу s-орбіталь, оскільки вона енергетично дещо вигідніше p-орбіталей.

Механізм реакції органічних сполук

Більшість органічних реакцій відбуваються між молекулами, між молекулами і іонами або між молекулами і вільними радикалами.

Ковалентний зв'язок між атомами А і Б може бути розірвана, таким чином, що електронна пара ділиться між атомами А і Б, і так, що узагальнена пара електронів передається одному з атомів. В першому випадку частки А і Б отримують по одному електрону і стають вільними радикалами. Відбувається *гомолітичне* розщеплювання:



При іншому способі розриву зв'язку атом А позбавляється електрона і набуває позитивний заряду, а атом Б захоплює обидва загальні електрони і набуває негативного заряду. Оскільки два іони, що утворилися, мають різні електронні структури, цей тип розщеплювання відомий як *гетеролітичне* (іонне) розщеплювання:



При гетеролітичному розщеплюванні частки мають електричний заряд (іони) і підпорядковані звичайним законам електростатичного тяжіння і відштовхування. На відміну від іонів вільні радикали не мають електричних за-

рядів і реакції їх не підкоряються законам, характерним для іонних перетворень.

Вільнорадикальні реакції:

- каталізуються світлом, високою температурою або розкладанням речовин, які створюють інші вільні радикали;
- гальмуються речовинами, що легко реагують з вільними радикалами, наприклад такими, як гідрохінон або дифеніламін;
- перебігають в неполярних розчинниках або паровій фазі;
- часто є автокаталітичними і мають індукційний період перед початком реакції;
- у кінетичному відношенні часто є ланцюговими.

Іонні реакції:

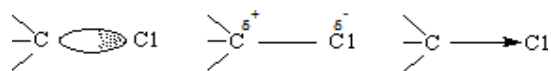
- каталізуються кислотами і основами і не схильні до впливу світла або вільних радикалів;
- не схильні до впливу акцепторів вільних радикалів;
- на хід реакції впливає природа розчинника;
- рідко перебігають в паровій фазі;
- кінетично є переважно реакціями першого або другого порядку.

Фактори, які визначають реакційну здатність органічних сполук

Здібність органічних молекул до тих або інших типів перетворень визначається перш за все розподілом і рухливістю електронів.

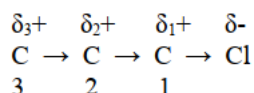
Індуктивний ефект

В разі простого ковалентного зв'язку між двома різними атомами пара електронів, що утворюється σ -зв'язок, ніколи не поділена абсолютно однаково між двома атомами; завжди спостерігається її невеликий зсув у бік більш за електро-негативного атома. Так, наприклад, в разі алкілгалогеніду електронна щільність декілька підвищена у атома хлору в порівнянні з атомом вуглецю, оскільки перший більш електронегативний.

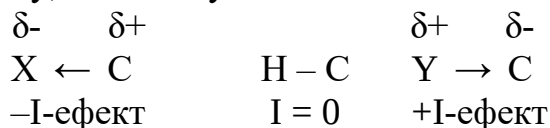


Індуктивний ефект виявляється унаслідок перерозподілу електронної густини σ -зв'язку між атомами, зв'язаними ковалентним зв'язком, із-за їх різної електронегативності. Зсув електронної щільності відбувається від атома з меншою електронегативністю до атома з більшою електронегативністю. На атомі, у бік якого відбувається зсув електронів, з'являється надмірна електронна густина (δ^-). На атомі від якого відбувся зсув електронів, відбувається зниження електронної густини і утворення часткового позитивного заряду (δ^+). Зсув електронів, що приводить до поляризації зв'язку, розповсюджується уздовж ланцюга зв'язаних атомів по механізму електростатичної індукції. Наприклад, введення в молекулу пропану замість атома водню електронегативного атома хлору приводить до зсуву σ -електронів, утворюючих зв'язок C—Cl у бік атома

хлору. Напря́м зсу́ву електроні́в (напря́м індукти́вного ефекту́) показують прями́ми стрі́лками:



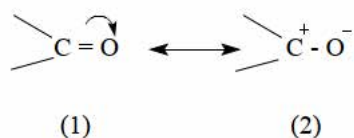
Зсув електронів від атома С-1 до атома хлору викликає зсув електронів по всьому вуглецевому ланцюгу. Проте у міру видалення від атома С-1 зсув електронів, а отже, і ступінь поляризації зв'язків вуглець – вуглець зменшується, тобто $\delta_3+ > \delta_2+ < \delta_1+$. Із збільшенням довжини ланцюга вуглецевих атомів індуктивний ефект, що викликається атомом хлору, згасає. Індуктивний ефект може бути позитивним (+I-ефект) або негативним (–I-ефект). Індуктивний вплив атома (або групи атомів) зазвичай прийнято визначати порівняно з впливом атома водню. При цьому як стандарт вибирають вуглеводні, в яких дипольний момент зв'язку С–Н умовно прирівнюється до нуля. Заміна атома водню будь-яким замісником веде до поляризації зв'язку, до виникнення дипольного моменту зв'язку С – Х (вуглець – замісник). Залежно від електронегативності замісника, пов'язаного з атомом вуглецю, електронна густина зміщена або до замісника, або до атома вуглецю. Знак індуктивного ефекту прийнято визначати по заряду, який набуває замісник:



Будь-які індуктивні ефекти приводять до поляризації молекули в її основному стані і тому, змінюють фізичні характеристики сполуки, зокрема його дипольний момент.

Мезомерний ефект або ефект

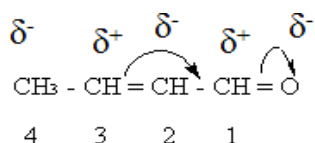
Мезомерний ефект також є результатом перерозподілу електронів, який відбувається в ненасичених і особливо в спряжених системах за участю їх π -орбіталей. Наприклад, властивості карбонільної групи повністю не описуються ні класичною формулою (1), ні полярною структурою (2).



Дійсна структура є чимось проміжним, тобто гібридом, для якого наведені структури є канонічними формами. Ця структура найвдаліше може бути описана, ймовірно, формулою, де легко поляризовані π -електрони відтягнуті в основному на більш електронегативний атом кисню.

Якщо карбонільна група зв'язана із зв'язком $>\text{C}=\text{C}<$, то поляризація може передаватися далі за допомогою π -електронів, наприклад:

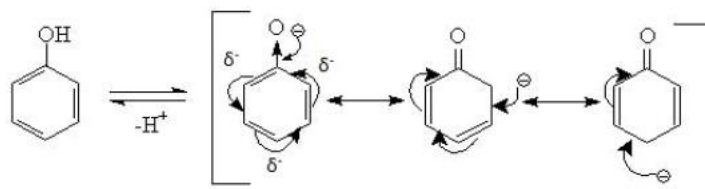
В результаті делокалізації на атомах С-3 і С-1 відчувається брак елек-



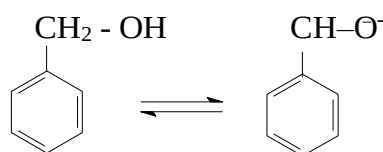
тронів, як це має місце в простій карбонільній сполуці. Відмінність між такою передачею через спряжену систему і індуктивним ефектом в насиченій системі

полягає в тому, що тут ефект падає не настільки швидко при передачі по ланцюгу, а також в зміні полярності.

Стабілізація системи внаслідок делокалізації позитивного або негативного зарядів за допомогою π -орбіталей може з'явитися основним чинником, що обумовлює утворення іону. Прикладом може служити стабілізація фенолят-іону внаслідок делокалізації його заряду з участю π -орбіталей ароматичного кільця. Цей ефект в значній мірі відповідальний за кислотні властивості фенолу



В разі бензильового спирту подібного роду підвищена стабільність аніона, в порівнянні з нейтральною молекулою, не спостерігається, і ці сполуки не проявляють підвищених кислотних властивостей в порівнянні з аліфатичними спиртами. Це пов'язано з тим, що атом вуглецю, розташований між ОН-групою і ароматичним кільцем, запобігає взаємодії атома кисню з π -орбіталями кільця:



Іншими словами, фенолят-іон стійкіший, ніж молекула фенолу, тоді як іон не стабілізований у порівнянні з молекулою бензильового спирту.

Як приклади, що ілюструють мезомерні ефекти, зазвичай приводять заміщені ароматичні системи, в котрих π -електрони відповідних замісників взаємодіють з делокалізованими π -орбіталями кільця і тому сильно впливають на реакційну здатність, тобто на ароматичність сполуки. Делокалізовані π -орбіталі бензольного кільця особливо ефективно передають вплив замісника від однієї частини молекули до іншої.

Так, наприклад, нітрогрупа в молекулі нітробензолу знижує щільність негативного заряду ароматичного кільця в порівнянні з самим бензолом. Нітрогрупа є електроно-акцепторною групою в протилежність негативно зарядженому атому кисню фенолят-іону, який виконує функцію електроно-донорної групи. Завдяки наявності електроноакцепторної групи нітробензол набагато складніше, ніж бензол, піддається атаці позитивними іонами або молекулами, що характеризується недоліком електронів.

Залежно від напрямку зсуву електронної густини мезомерні ефекти можуть бути позитивними (+М-ефект) або негативними (-М-ефект). Мезомерний ефект вважається позитивним, якщо замісник набуває позитивного заряду; якщо замісник набуває негативного заряду, мезомерний ефект буде негативним. Позитивні мезомерні ефекти проявляють атоми і групи, що володіють вільною па-

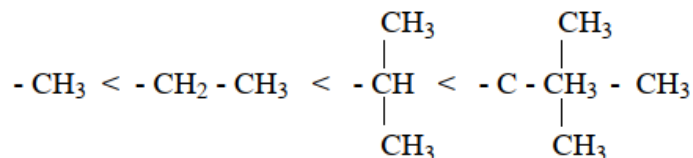
рою електронів. Мезомерний ефект, як і індуктивний, залежить від електронегативності замісника і числа вільних електронів у нього. Так, аніони є особливо сильними донорами електронів і проявляють +М-ефект, а катіони – сильними акцепторами електронів і володіють –М-ефектом.

Подібно до індуктивних ефектів мезомерні ефекти обумовлюють поляризацію молекул в основному стані і тому відбиваються на фізичних властивостях сполук. Істотна відмінність між індуктивним і мезомерним ефектами полягає в тому, що перші характерні головним чином для насичених груп або сполук, тоді як другі частіше виявляються в ненасичених і особливо в спряжених сполуках.

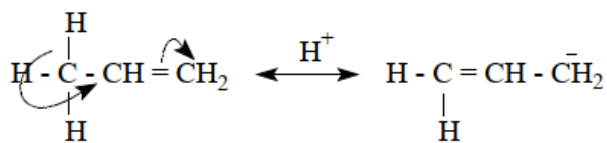
Індуктивні ефекти зазвичай пов'язані з електронами σ -зв'язків, тоді як мезомерні — з π -зв'язками і орбіталями. Індуктивні ефекти впливають лише на порівняно невеликих відстанях в насичених ланцюгах, тоді як мезомерні ефекти можуть передаватися від одного кінця порівняно великих молекул до іншого при наявності спряження (тобто делокалізованих π -орбіталей). Як індуктивні, так і мезомерні ефекти впливають на властивості сполук і в статичному, і в динамічному станах: вони позначаються на положенні рівноваги, на швидкості реакції, на силі кислот і основ, а також на реакційній здатності і на відносній легкості заміщення різних ароматичних сполук.

Гіперкон'югація або надспряження.

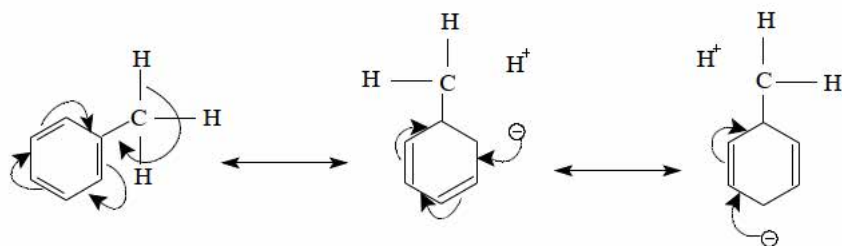
Індуктивний ефект алкільних груп, як і очікувалося, зростає в ряду:



Якщо, проте, алкільні групи пов'язані з ненасиченою системою, наприклад з подвійним зв'язком або бензольним кільцем, то цей порядок порушується і в разі деяких спряжених систем може навіть змінюватися на зворотний. У цих обставинах алкільні групи здатні викликати зсув електронів за допомогою механізму, відмінного від індуктивного ефекту. Спостережувані явища вдалося роз'яснити передбачивши, що делокалізація електронів може відбуватися таким чином:



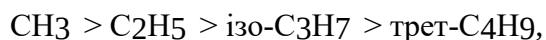
В ароматичній системі:



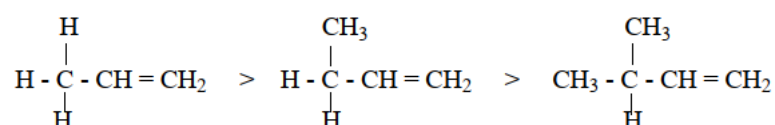
Цей ефект отримав назву гіперкон'югації або надспряження. Слід підкрес-

лити, що насправді протон не стає вільним, оскільки, якщо він переміститься з вихідного положення, то одна з умов, необхідних для делокалізації, буде порушено.

Причина звернення очікуваних електронодонорних властивостей в ряду:



полягає в тому, що ефект гіперкон'югації залежить від наявності атомів водню, пов'язаних з α -вуглецевим атомом ненасиченої системи. Тому якщо прийняти, що ординарні вуглець-вуглецеві зв'язки не дають порівнянного по величині ефекту, то максимальний ефект гіперкон'югації повинен спостерігатися в разі метильної групи і бути відсутнім в разі трет-бутильної групи.



Таким чином, ефект надспряження в цих умовах збільшує електронодонорну здатність метильних груп.

На напрям і швидкість реакції великий вплив роблять також природа атакуючого реагенту, середовище реакції і інші чинники. Реагенти, які, беручи участь в реакціях, віддають свою електронну пару для утворення зв'язку з атомними ядрами інших молекул, називаються *нуклеофільними* реагентами. Реагенти, дія яких пов'язана з придбанням електронів (з частковим придбанням електронної пари, яка раніше належала повністю іншій молекулі), називають *електрофільними* реагентами.

Залежно від природи атакуючого реагенту молекули деяких речовин можуть проявляти або нуклеофільні або електрофільні властивості.

Класифікація органічних сполук

Вуглеводні і їх похідні з одним і тим же атомом-замісником або з однією і тією ж функціональною групою утворюють гомологічні ряди.

Гомологічним рядом називають безкінечний ряд речовин, що відрізняються один від одного на будь-яке число метиленових груп $-\text{CH}_2-$ (гомологічна різниця), що мають схожу будову і, отже, схожі хімічні властивості. Найголовніші класи органічних сполук:

Вуглеводні ($\text{R}-\text{H}$).

1. Галогенопохідні ($\text{R}-\text{Ha1}$) – похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів водню заміщені на галоген (Cl , Br , F , I).

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ хлористий етил, хлоретан

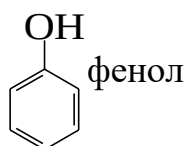
$\text{CH}_3\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ втор-бутилбромід, 2-бромбутан



2. Гідроксипохідні: спирти – аліфатичні ($R-OH$) і феноли - ароматичні ($Ar-OH$) похідні вуглеводнів у яких один або декілька атомів водню заміщені на гідрокси-групу. Двохатомні спирти називають гліколі.

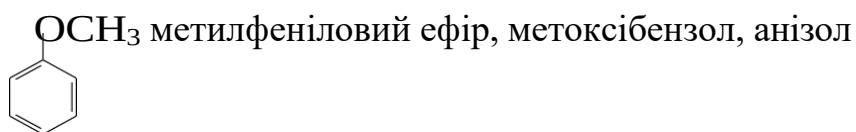
$CH_3 - CH_2 - OH$ етанол, етиловий спирт

$HO - CH_2 - CH_2 - OH$ етилен гліколь

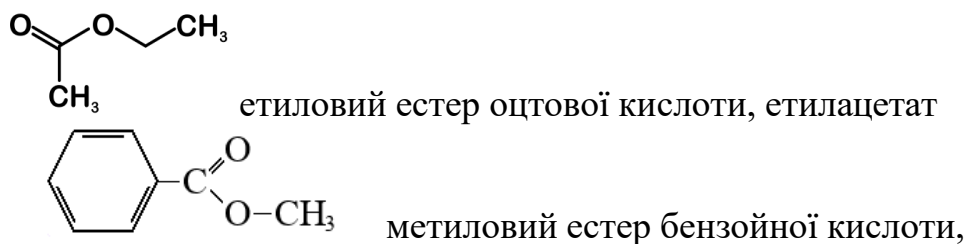


3. Ефіри прості – етери ($R-O-R$) і складні - естери, ($R-CO-OR$). Естерами називають похідні двох спиртів.

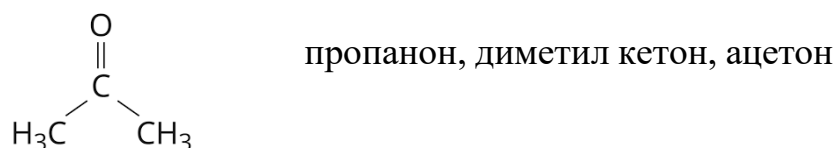
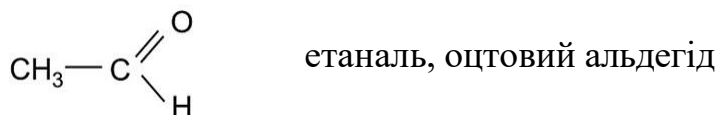
$CH_3 - CH_2 - O - CH_3$ метилетиловий етер

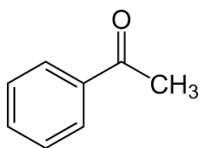


Естерами називають продукти взаємодії спиртів з кисневмісними кислотами.



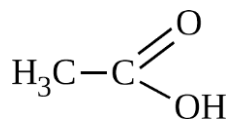
4. Карбонільні сполуки - альдегіди ($R-CHO$) і кетони ($R-CO-R$) похідні вуглеводнів у яких один або декілька атомів водню заміщені на карбонільну-групу.



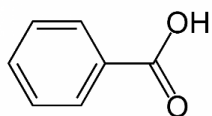


метилфеніл кетон, ацетофенон

5. Карбонові кислоти ($R\text{---COOH}$) похідні вуглеводнів у яких один або декілька атомів водню заміщені на карбоксильну-групу.



етанова кислота, оцтова кислота

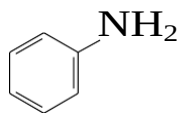


бензойна кислота

6. Аміни первинні ($R\text{NH}_2$), вторинні ($R_2\text{NH}$), третинні ($R_3\text{N}$) похідні аміаку у яких один або декілька атомів водню заміщені на вуглеводневий радикал.

$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ пропіламін, 1-амінопропан

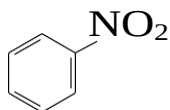
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---NH---CH}_3$ метилетиламін



амінобензол, феніламін, анілін

7. Нітросполуки ($R\text{---NO}_2$) похідні вуглеводнів у яких один або декілька атомів водню заміщені на нітрогрупу.

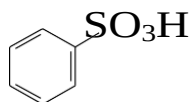
$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NO}_2$ 1-нітропропан



нітробензол

8. Сульфокислоти ($R\text{---SO}_3\text{H}$) похідні вуглеводнів у яких один або декілька атомів водню заміщені на сульфогрупу.

$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---SO}_3\text{H}$ 1-пропансульфокислота



бензолсульфокислота

9. Елементорганічні сполуки ($R\text{---E}$) похідні вуглеводнів у яких один або декілька атомів водню заміщені на інший елемент.

$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---Na}$ етил натрій

$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---MgI}$ йодистий пропілмагній

10. Нітрили ($R - C \equiv N$) похідні карбонових кислот у яких оксо- та оксі-група заміщені на нітрильну.

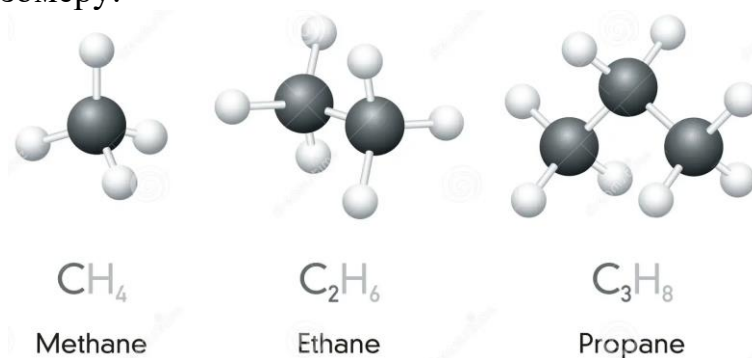
$CH_3 - C \equiv N$ нітрил оцтової кислоти, ацетонітрил.

2 Алкани (насичені вуглеводні)

2.1 Будова, ізомерія, номенклатура

Граничними насиченими вуглеводнями називають такі сполуки вуглецю з воднем, в молекулах яких кожен атом вуглецю має лише 1 зв'язок з будь-яким сусіднім вуглецевим атомом а останні з воднем. Всі атоми вуглецю знаходяться в sp^3 -гібридном стані. Граничні вуглеводні утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2} . Родоначальником цього ряду є метан.

Ізомерія. Номенклатура. Вуглеводні з $n = 1, 2$ і 3 можуть існувати лише у вигляді одного ізомеру:



Починаючи з четвертого члена гомологічного ряду ми зустрічаємося з явищем *структурній ізомерії*. Бутан існує у вигляді двох ізомерів пентан у вигляді трьох, гексан у вигляді п'яти структурних ізомерів

Така велика кількість і різноманіття структурних ізомерів вимагає чіткості в їх найменуванні — *номенклатурі*.

У органічній хімії використовуються емпірична (тривіальна) і раціональна номенклатури.

Емпірична номенклатура — це випадкові назви органічних сполук, зазвичай вказуючі або на їх природне джерело, або на яке-небудь їх властивість. В даний час так називаються лише найбільш часто використовувані сполуки, наприклад ацетон, оцтова кислота і так далі.

Раціональна номенклатура враховує будову званого сполуки. Її принципи мінялися з часом. Так, в органічній хімії довгий час застосовувалася номенклатура, основним принципом якої було позначення всіх ізомерів і гомологів як похідних родоначальника ряду, в разі граничних вуглеводнів — метану. В даний час ця номенклатура під назвою «раціональною» застосовується лише в тих випадках, коли вона дає особливо наочне уявлення про сполуки.

Основні принципи сучасної *систематичної* номенклатури були прийняті в 1892 р. на з'їзді хіміків в Женеві, змінені і доповнені на з'їздах хіміків в 1957 р. і в 1965 р. в Парижі (номенклатура ІЮПАК).

Перші чотири граничні вуглеводні з нормальним ланцюгом мають емпіричні назви: метан CH_4 , етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Далі назви вуглеводнів утворюються з грецьких і латинських числівників додаванням суфікса *ан*: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, ундекан $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ і так далі

Щоб дати назви ізомерам з розгалуженим ланцюгом, необхідно знати найменування простих одновалентних органічних радикалів, тобто залишків, що утворюються в результаті відриву атомів водню від граничних вуглеводнів. Одновалентні радикали називають, замінюючи суффікс *-ан* граничних вуглеводнів на *-іл*: алкани — алкіли, метан — метил (CH_3-), етан — етил (CH_3-CH_2-), пропан — пропил ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), бутан — бутил ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), пентан — пентил (аміл) і так далі.

Якщо вільна валентність в радикалі належить атому вуглецю, що має лише одну безпосередній зв'язок з вуглецевими атомами, то радикал називається *первинним*. За наявності двох таких зв'язків радикал називається *вторинним*, три — *третинним*. Поняття первинний, вторинний, третинний і четвертинний часто в органічній хімії відносяться до вуглецевих атомів. Так, наприклад, 2-метилпентан має три первинних, два вторинних і один третинний вуглецевих атома.

Назви ізомерів з розгалуженим ланцюгом будуються таким чином. За основу береться назва вуглеводня, якому відповідає в даній сполуці щонайдовший ланцюг. Далі весь цей ланцюг нумерується, починаючи з того кінця до якого ближче замісник. У назві речовини цифрою показують місце замісника і називають цей замісник, а потім називають вуглеводень якому відповідає головний ланцюг.

2.2 Способи добування насичених вуглеводнів

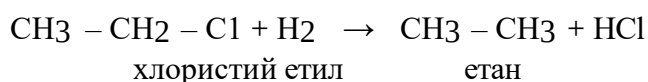
1. Алкани з невеликим числом вуглецевих атомів (до 11 включно) можна виділити фракційної перегонкою природного газу або бензинової фракції нафти.

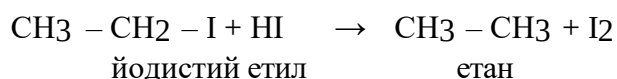
2. Алкани, починаючи від пентану, найбільш часто отримують у лабораторних умовах каталітичним гідруванням етиленових (алкенів) або більше ненасичених вуглеводнів з тим же числом вуглецевих атомів і такою ж будовою вуглецевого ланцюгу:



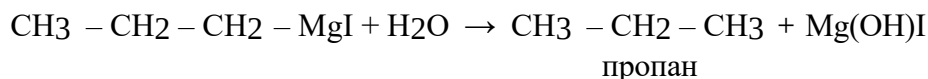
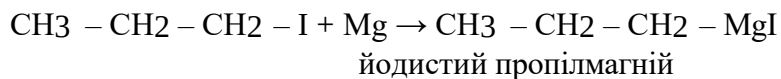
В якості каталізаторів застосовують дрібнодисперсні метали Pd, Pt, Ni при звичайних тиску і температурі.

3. Алкани можуть бути отримані відновленням галогенопохідних воднем у присутності каталізатора (Pd), або за допомогою відновників наприклад йодоводню:

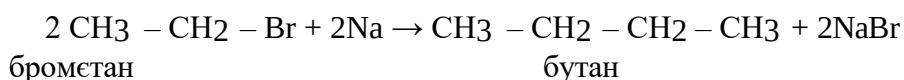




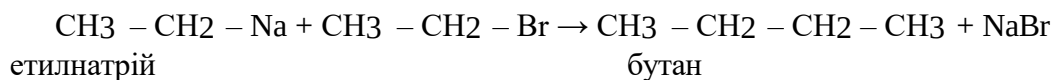
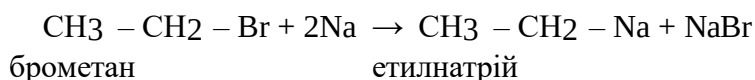
Можна також з галогенпохідних отримати галогенмагній-органічні сполуки і потім діяти на них водою:



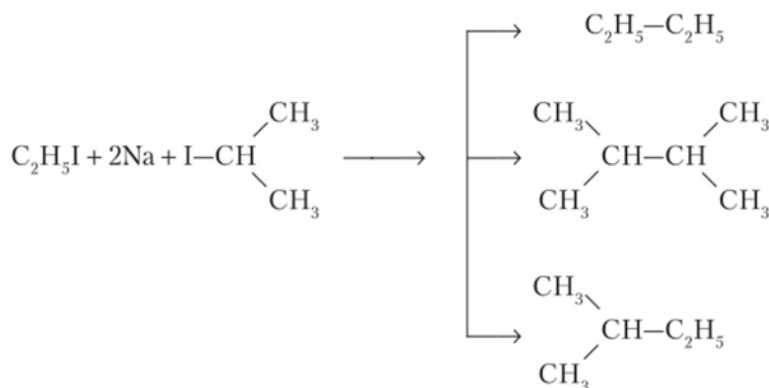
4. Важливою синтетичною реакцією отримання алканів з більшим числом вуглецевих атомів із сполук з меншим числом вуглецевих атомів (подовження вуглецевого ланцюгу) є дія металевого натрію на галогенопохідні - реакція Вюрца (можна також використовувати магній, цинк, літій):



При дії на галогенпохідні металевого натрію легко утворюються натрійалкіли які далі реагують з галогеналкілами (синтез Шоригіна):

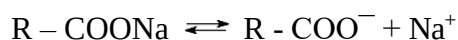


Особливістю синтезу Вюрца є те, що у разі використання в якості вихідних речовин різних галогеналкілів в результаті реакції утворюється суміш трьох вуглеводнів:

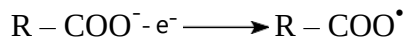


До методів отримання насичених вуглеводнів відноситься також розкладання солей карбонових кислот, яке проводять електролізом у водних розчинах, або плаві лугів.

а) електролізом, коли аніони розпадаються на аноді з утвореним вільних радикалів, які об'єднуються в молекули більш складних алканів (реакція Кольбе): спочатку сіль дисоціює з утворенням аніону:



потім з відщепленням електрону утворюється радикал карбонової кислоти



далі протікає декарбоксилювання з утворенням алкільного радикалу



алкільні радикали далі дають алкан



б) нагріванням солей карбонових кислот з лугами при цьому відбувається їх декарбоксилювання (відщеплення CO_2) і утворюються алкани з меншою кількістю вуглецевих атомів, ніж у вихідній кислоті. Наприклад, ацетат натрію дає метан:



2.3 Властивості насичених вуглеводнів

Фізичні властивості. У гомологічному ряду вуглеводнів з нормальним ланцюгом чотири перші члени при звичайній температурі — гази, далі слідує рідини і, починаючи з $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, — тверді речовини

Температури кипіння в гомологічному ряду зростають, причому різниця температур кипіння найближчих гомологів весь час зменшується. Ізомери з нормальним ланцюгом вуглецевих атомів киплять при вищій температурі, ніж з розгалуженим ланцюгом.

Алкани — речовини неполярні і важко поляризуючі. Розчинність їх у воді низька. Атоми в молекулах граничних вуглеводнів з'єднані тільки σ -зв'язками.

Хімічні властивості. Хімічні перетворення алканів можуть відбуватися або за рахунок розриву ланцюга вуглецевих атомів, або за рахунок відриву атомів водню з подальшим заміщенням їх іншими атомами або групами. Тому для алканів характерні реакції розщеплювання і заміщення. Хімічні реакції йдуть частіше з розщеплюванням зв'язків C—H , оскільки ці зв'язки доступніші дії реагентів.

Процеси розщеплювання зв'язків C—C або C—H з утворенням вільних радикалів вимагають великої енергії активації і тому при звичайній температурі йдуть лише у присутності каталізаторів. Так, алкани при звичайній температурі не реагують з концентрованими кислотами, сильними окиснювачами.

Місце вступу замісника в молекулу алкану визначається в першу чергу вірогідністю утворення того або іншого радикала його стабільністю.

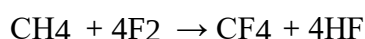
Правило Зайцева - Найбільш рухливий буде водень в третинного вуглецевого атома (радикал утворений при його відриву найбільш стабільний) і найменш рухливий — в первинного (радикал утворений при його відриву найменш

стабільний).

Реакції заміщення можуть протікати по іонному або радикальному механізму. Їх умовно позначають буквою S (заміщення по латин - substitutio): нуклеофільного заміщення S_N , електрофільного, — S_E , радикального, — S_R .

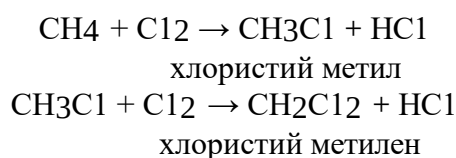
Галогенування. Заміщення водневих атомів галогенами — одна з найбільш характерних реакцій алканів. Насичені вуглеводні вступають в реакцію зі всіма галогенами. З вільним фтором реакція йде з вибухом. Найбільше практичне значення мають фторування і хлорування.

Розбавлення фтору азотом або застосування розчинників дозволяє здійснити реакцію безпосереднього фторування з високими виходами поліфторпохідних — цінних хімічно стійких речовин:



Фторовані вуглеводні можна отримати також за допомогою трифториду кобальту.

Хлор реагує з алканами лише під впливом світла, нагріванням ($300^\circ C$) або у присутності каталізаторів, до того ж послідовно заміщаються хлором всі атоми водню:



далі хлороформ і чотирихлористий вуглець (тетрахлорметан).

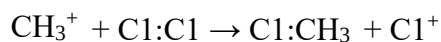
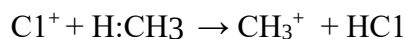
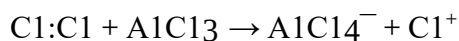
Найлегше заміщається водень у найменш гідрогенізованого (третинного) атома вуглецю (відповідно до правила Зайцева). Каталізаторами для реакції хлорування є: сірка, йод, хлориди міді, сурми, олова, алюмінію і інших металів.

В наслідок багаточисельних робіт по фотохімічному хлоруванню був встановлений ланцюговий радикальний механізм реакції.

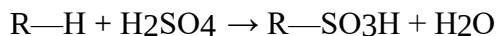


Фотохімічне бромовання зазвичай перебігає строго вибірково (селективно) — найлегше заміщаються атоми водню у третинного атома вуглецю.

Процес хлорування у присутності каталізаторів, наприклад, хлоридів металів змінної валентності, може мати ланцюговий іонний механізм:



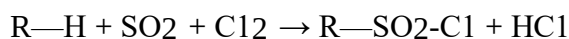
Сульфохлорування і сульфоокиснення. При звичайній температурі сульфатна кислота на алкани не діє. При нагріванні діє як окислювач. Проте димляча сульфатна кислота з вищими парафінами дає сульфоокислоти:



димляча

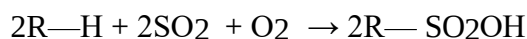
Велике практичне значення має інший спосіб перетворення алканів в сульфоокислоти і їх похідні — реакції сульфохлорування і сульфоокиснення, що протікають по наступних загальних рівняннях.

Сульфохлорування



алкансульфохлорид

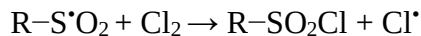
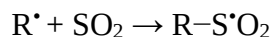
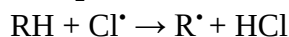
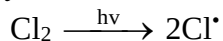
Сульфоокиснення



алкансульфоокислота

Реакції ці йдуть тільки на світлі або у присутності каталізаторів, які утворюють в умовах досліду вільні радикали (наприклад, органічні перекиси). Атоми водню, пов'язані з вторинними вуглецевими атомами, заміщаються легше, ніж з первинними. Водневі атоми у третинного вуглецю на сульфохлоридну групу не заміщуються, ймовірно, внаслідок просторових ускладнень. Побічними продуктами при сульфохлоруванні є продукти хлорування відповідного вуглеводню.

Реакція сульфохлорування має ланцюговий радикальний механізм S_R . Носіями ланцюга, є вільні вуглеводневі радикали. Найбільш вірогідна наступна схема фотохімічного сульфохлорування:



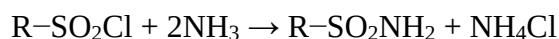
сульфохлорид

Реакція сульфохлорування алканів вперше була використана в Німеччині у 1939—1940 рр. для отримання замісників мила. Продукти реакції сульфохлорування дизельної фракції моторного палива були названі «мерзолами». «Мерзоли» дією лугів перетворювалися в солі сульфоокислот («мерзоляти»), які змішувалися з содою або силікатами і застосовувалися як пральні порошки



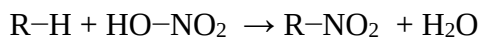
Сульфохлориди можуть бути також використані в шкіряній і текстильній

промисловості. Отримувані з сульфохлоридів дією аміаку сульфонаміди.

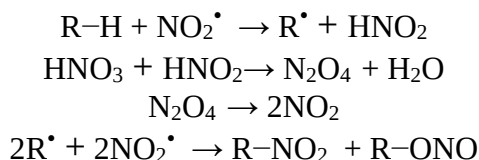


використовуються в промисловості як емульгатори, для виготовлення видбілюючих засобів, як поверхнево-активні речовини (ПАР) і так далі.

Нітрування. Атоми водню у вуглеводнях можуть бути заміщені нітрогрупою. Ця реакція носить назву реакції нітрування і перебігає за схемою



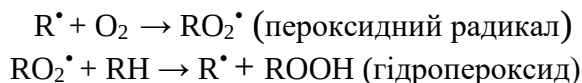
Алкани окислюються концентрованою нітратною кислотою або сумішшю нітратної і сульфатної кислот. Нітруються вони лише розбавленою азотною кислотою при нагріванні (М. І. Коновалів, 1888 р.). Азотна кислота як нітруючий агент може бути замінена окислами азоту (П. П. Шоригин, А. С. Топчиев, А. І. Тітов). Реакція нітрування алканів — радикальний процес. Начальною стадією нітрування є взаємодія двоокису азоту з вуглеводнем, що приводить до виникнення вільних радикалів. Останні з двоокисом азоту дають нітросполуки або естери нітритної кислоти:



Окиснення. Кисень повітря і звичайні окислювачі (KMnO₄, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇) окислюють алкани лише при високих температурах з розривом вуглецевого ланцюга і освітою переважно кислот. При цьому в значних кількостях виходить кінцевий продукт окиснення — двоокис вуглецю CO₂.

Найбільше, вживання має окиснення вищих алканів нафти з метою отримання синтетичних вищих аліфатичних кислот переважно для миловарної промисловості.

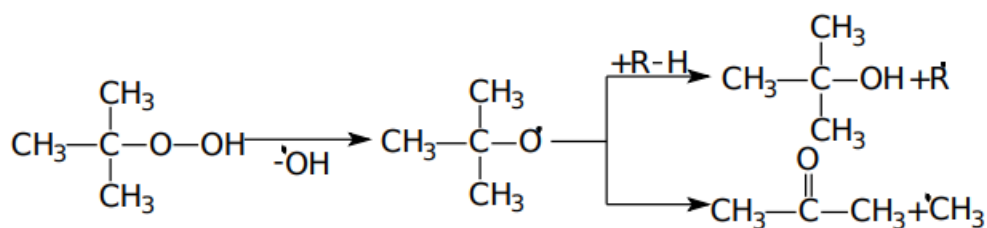
В процесі окиснення насичених вуглеводнів виходять в якості проміжних продуктів органічні гідропероксиди. В наслідок дії на вуглеводні високої температури утворюються вільні радикали, які приєднують молекулярний кисень; перекісний радикал, що виникає при цьому, відриває водень від іншої молекули вуглеводню і дає новий радикал і молекулу гідропероксиду:



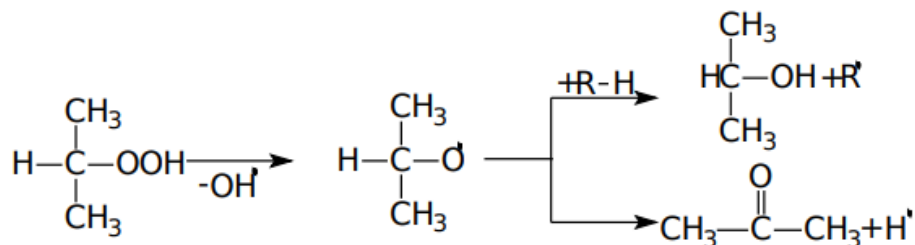
Подальша доля гідропероксидів залежить від їх будови.

Перша стадія розпаду будь-якого пероксиду – це утворення вільних радикалів з дисоціацією по зв'язку O—O.

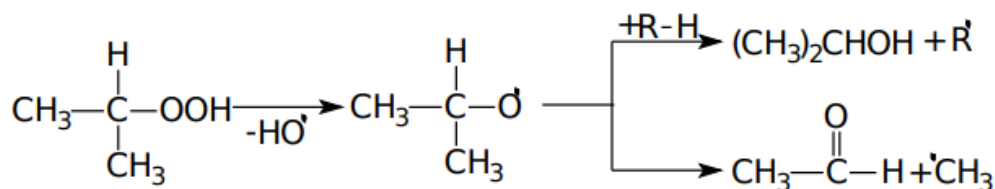
Третинні гідропероксиди завдяки високій стійкості в певних умовах можуть бути і кінцевими продуктами окиснення. Вони розпадаються з утворенням спиртів або кетонів за схемою:



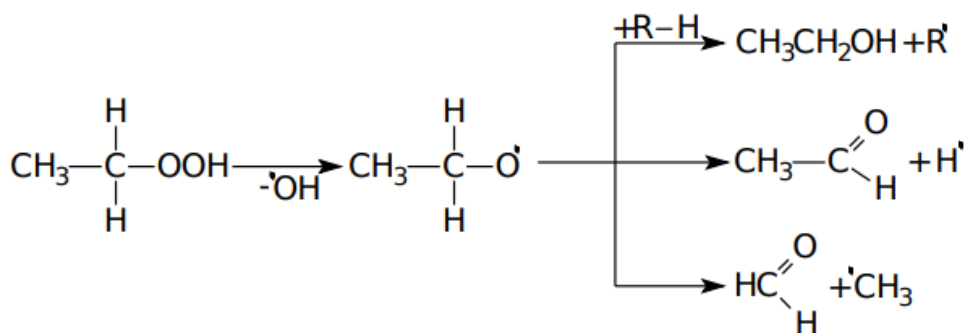
Напрямок розпаду гідропероксиду вторинних алкилів залежить від умов. При низьких температурах вони дають переважно кетони і спирти за схемою:



При високих температурах утворюються переважно альдегіди і спирти:



Гідроперекиси первинних алкилів в цих умовах розкладаються подібним чином:



Подальше окиснення спиртів і альдегідів приводить до кислот.

2.4 Крекінг вуглеводнів при високих температурах

При температурі вище 1000°C всі насичені вуглеводні розпадаються на вуглець і водень. Цей процес використовується як дешевий метод отримання водню і газової сажі. У певних умовах вдається ізолювати проміжні продукти розщеплювання, зокрема ацетилен.

Найголовнішими процесами при крекінгу є дегідрогенізація вуглеводню і розрив вуглецевого ланцюга. Одночасно перебігають ізомеризація і циклізація. Проміжними продуктами у всіх цих процесах є вільні аліфатичні радикали. Тому, щоб зрозуміти механізм утворення найголовніших продуктів при крекінгу вуглеводнів, необхідно знати, які процеси протікають з вільними радикалами

після їх утворення.

У техніці виняткову роль грає процес крекінгу нафтової сировини з метою здобуття з вищих вуглеводнів цінних нижчих насичених і ненасичених вуглеводнів.

Окремі представники. Перший у ряді алканів — метан є основною складовою частиною природних і попутних газів і широко використовується в якості промислового і побутового газу. Хімічно переробляється головним чином в ацетилен, газову сажу, фторо- і хлорпохідні.

Етан переробляється в етилен (дегідруванням). Суміші пропану і бутану використовуються як паливо. Останнім часом ці вуглеводні, а також ізопентан почали використовувати для отримання відповідно пропилену, дивінілу і ізопрену (шляхом дегідрогенізації). Рідкі вуглеводні використовуються як моторне паливо. Для двигунів внутрішнього згорання потрібне паливо з високим «октановим числом».

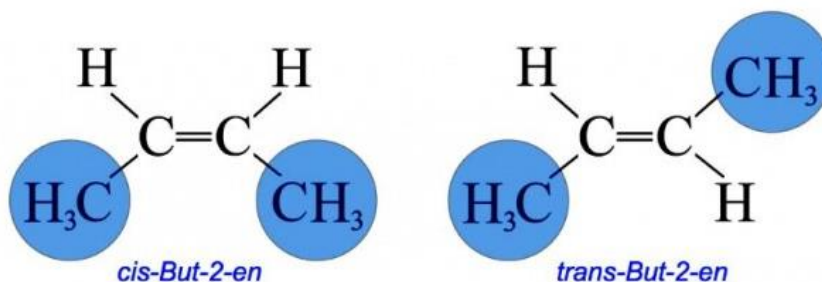
3 Алкени (етиленові вуглеводні, олефіни)

3.1 Загальні відомості

Етиленовими вуглеводнями (алкенами або олефінами) називають такі вуглеводні, в молекулі яких містяться вуглецеві атоми, що витрачають на сполуки з сусіднім вуглецевим атомом дві валентності, тобто створюють подвійний зв'язок. Етиленові вуглеводні утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n} , родоначальником якого є етилен $CH_2=CH_2$.

3.2 Види ізомерії у ряді алкенів та її трактування

Структурна ізомерія починається в цьому ряду, як і у ряді алканів, з члена ряду С-4, проте число ізомерів значно більше. Поряд з ізомерією, пов'язаною з будовою вуглецевого ланцюга, у ряді олефінів спостерігається структурна ізомерія по положенню подвійного зв'язку. Крім того, у ряді алкенів має місце просторова так звана цис- транс-ізомерія. Цис-ізомери містять певні однакові атоми або групи атомів при карбонах з подвійним зв'язком по одну сторону від цього зв'язку, транс-ізомери — по різні сторони:

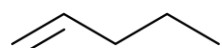


Існування геометричної цис- транс-ізомерії у ряді алкенів пов'язано з тим,

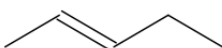
що π -зв'язок не допускає вільного обертання по осі σ -зв'язку між двома вуглецевими атомами. Перехід одного геометричного ізомеру в інший можливий лише при високих температурах, освітленні або при дії каталізаторів.

3.3 Номенклатура алкенів

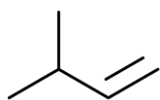
Назви олефінів (алкенів) по систематичній номенклатурі утворюються з назв аналогічно побудованих алканів заміною суфіксів *-ан-* на *-ен-*, причому цифрою показують положення подвійного зв'язку (після якого атома йде подвійний зв'язок). За головний ланцюг береться щонайдовший ланцюг з подвійним зв'язком. Нумерація вуглецевих атомів починається з того кінця ланцюга, до якого подвійний зв'язок ближчий. Приведемо назви всіх вуглеводнів до C5:



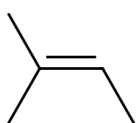
1-пентен, пропилетилен



2-пентен, метилетилен



3-метил-1-бутен, ізопропилетилен

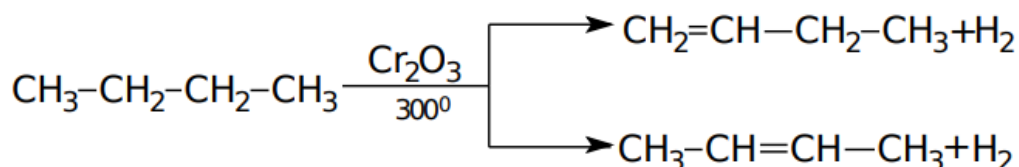


2-метил-2-бутен, триметилен

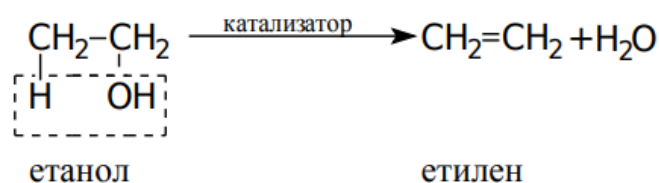
Ненасичені вуглеводневі радикали називають додаванням до кореню суфікса *-еніл*: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ етеніл, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 1-пропеніл, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 2-пропеніл. Вкоренилися і деякі емпіричні назви: $\text{CH}_2=\text{CH}-$ вініл.

3.4 Способи синтезу етиленових вуглеводнів

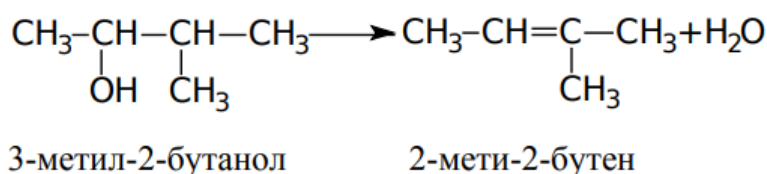
1. Перші чотири члени ряду алкенів отримують в техніці в чистому стані розгонкою під тиском або при зниженій температурі, а також з газів коксування (етилен, пропилен). У техніці отримує все більше поширення метод здобуття їх дегідрогенізацією насичених вуглеводнів. Каталізатором цього процесу зазвичай є спеціальним чином приготований дрібнодисперсний оксид хрому:



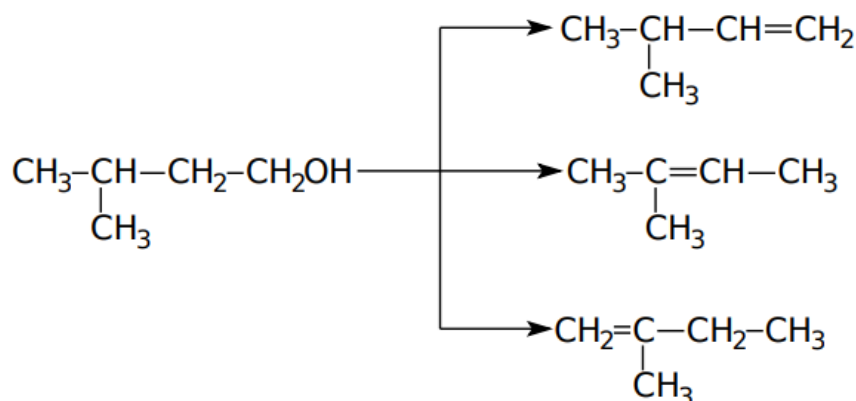
2. Найбільш звичайним способом отримання алкенів в лабораторних умовах є дегідратація (відщеплення води) спиртів:



Як каталізатори дегідратації використовуються різні кислоти (сульфатна, фосфорна), кислі солі (KHSO_4), окисел фосфору, окисел алюмінію, солі алюмінію і інші речовини, які віднімають воду. Порядок відщеплення води в більшості випадків визначається правилом Зайцева: при утворенні води найлегше відщеплюється водень від сусіднього найменш гідрогенізованого атома вуглецю. Цей водень найбільш рухливий:

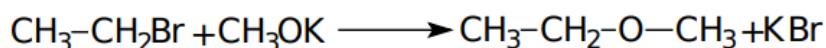
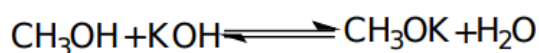
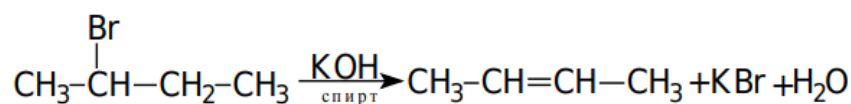


В процесі дегідратації часто відбувається переміщення подвійного зв'язку і будова отриманого вуглеводню не відповідає будові вихідного спирту.



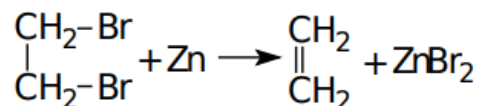
3. Алкени часто отримують відщепленням галогенводнів або галогенів від галогенопохідних.

Моногалогенопохідні дають алкени при дії лугів (реакція дегідрогалогенування). Зазвичай для цих цілей застосовується спиртовий розчин KOH або NaOH . Проте в цьому випадку може перебігати побічна реакція — утворення простого ефіру (етеру). Напрям дегідрогалогенування при цьому відповідає вже розглянутому правилу Зайцева:

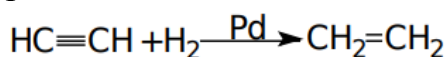


Для отримання олефінів інколи використовують метод відщеплення гало-

генів від дигалогенопохідних за допомогою цинкового пилю у водно-спиртовом розчині:



4. В деяких випадках ацетиленові вуглеводні утворюються легше, ніж етиленові, що відповідають їм по будові. У таких випадках останні отримують частковим «селективним» гідруванням ацетиленових вуглеводнів, наприклад над паладієвим каталізатором:



3.5 Властивості алкенів

Фізичні властивості. Перші чотири члени гомологічного ряду етиленових вуглеводнів — гази. Олефіни з числом вуглецевих атомів від 5 до 17 — рідини. Далі йдуть тверді тіла.

Алкени з нормальним ланцюгом вуглецевих атомів киплять при вищій температурі, ніж їх ізомери з розгалуженим ланцюгом. Переміщення подвійного зв'язку в центр молекули викликає підвищення температури кипіння. Цис-ізомери зазвичай киплять при вищій температурі, ніж транс-ізомери.

Хімічні властивості. Головним структурним елементом, що визначає реакційну здатність алкенів, є подвійний зв'язок, що є поєднанням σ - і π - зв'язків (sp^2 -гібридизація). Оскільки σ -зв'язок міцніша, ніж π -зв'язок, остання легко переходить в дві σ -зв'язки шляхом приєднання по місцю подвійного зв'язку двох атомів або атомних груп.

Таким чином, для алкенів найбільш типові реакції приєднання. Проте слід мати на увазі, що алкени здатні і до реакцій заміщення. Найбільш схильний до заміщення водень в α -вуглецевого атома по відношенню до подвійного зв'язку.

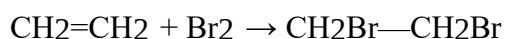
У реакціях приєднання подвійний зв'язок зазвичай виступає як донор електронів. Тому для олефінів характерна реакція електрофільного приєднання (A_E).

1. *Гідрування.* Алкени приєднують водень у присутності каталізаторів (Pd, Pt, Ni). Наприклад:



Оскільки для гідрування необхідна адсорбція молекули алкену на каталізаторі по подвійному зв'язку, алкени гідруються тим легше, чим менше замісників є у подвійного зв'язку (правило С. Лебедева).

2. *Галогенування.* Алкени легко приєднують галогени:

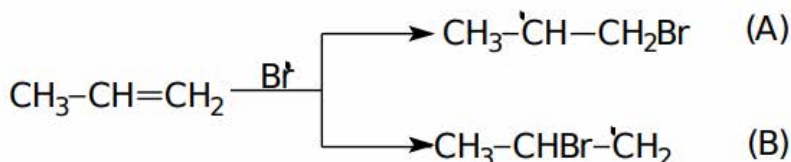


Швидкість реакції залежить від природи галогену і будови олефіну. Фтор реагує із займанням, йод — повільно на сонячному світлі. Реакція приєднання полегшується при збільшенні числа замісників у подвійного зв'язку. Це пояснюють більшою поляризацією етиленового зв'язку під впливом заміщаючих радикалів і збільшенням стійкості проміжних радикалів або іонів завдяки спря-

женню.

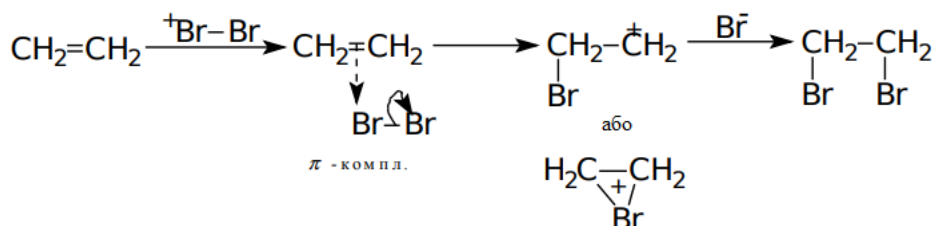
Галогени можуть приєднуватися до алкенів по радикальному або іонному механізму.

При радикальному приєднанні атоми галогену приєднуються до найбільш доступного з атомів вуглецю з утворенням найбільш стабільного з можливих радикалів. У випадку, наприклад, пропилену можливе утворення двох радикалів



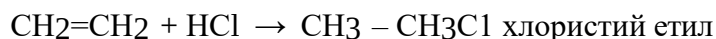
Легше утворюється і стабільніший радикал А. У цьому радикалі вільний електрон зв'язаний з електронами п'яти СН-зв'язків, тоді як в радикалі Б він зв'язаний лише з електронами одного СН-зв'язку. До того ж крайній вуглецевий атом доступніший для атаки.

Частіше відбувається приєднання по іонному електрофільному механізму. Молекула галогену атакує подвійний зв'язок, захоплює електрони і утворюючи так званий π -комплекс. Потім відокремлюється негативний іон галогену. До виниклого карб-катиону приєднується негативний іон галогену:



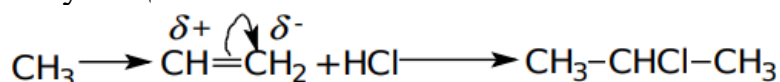
Реакція алкенів з галогенами служить для якісного і кількісного визначення їх в сумішах. По кількості поглиненого бромоводню можна встановити вміст олефіну.

Гідрогалогенування. Алкени приєднують також галогенводні:



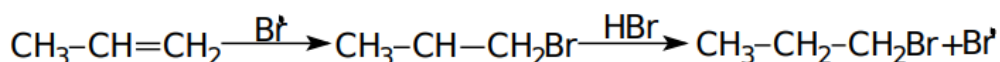
Найлегше реагує йодоводень. Фтороводень часто (особливо у присутності води) приєднується з одночасною полімеризацією олефіну.

Приєднання галогенводнів до несиметричних алкенів відбувається відповідно до *правила Марковникова*: водень прямує переважно до найбільш гідрогенізованого вуглецевого атома:

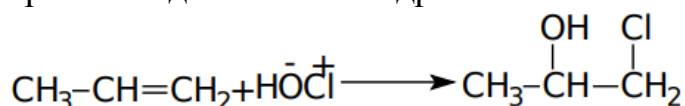


Правило Марковникова дотримується лише при іонному (гетеролітичному) механізмі приєднання галогенводнів. Якщо має місце радикальний (гомолітичний) механізм, то приєднання галогенводню відбувається в зворотному порядку (*перекисний ефект Караша*). Радикальне приєднання спостерігається,

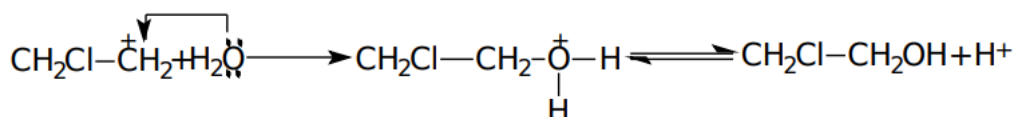
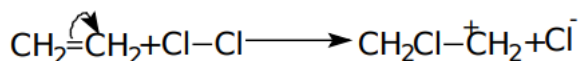
наприклад, при дії на алкени бромистого водню у присутності перекисів (або кисню). Останні взаємодіють з бромистим воднем і звільняють бром-радикал, який і приєднуються по місцю подвійного зв'язку до крайнього вуглецевого атома, оскільки при цьому утворюється стабільніший радикал. Виникаючий радикал продовжує реакційний ланцюг:



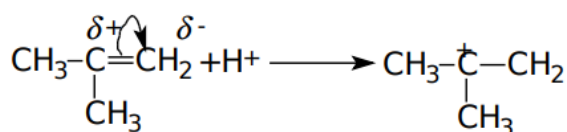
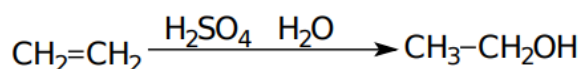
4. *Гіпогалогенування*. Приєднання до алкенів гіпогалогенитних кислот і їх ефірів також відбувається за правилом Марковникова: електронегативний гідроксил прямує переважно до найменш гідрогенізованого атома вуглецю:

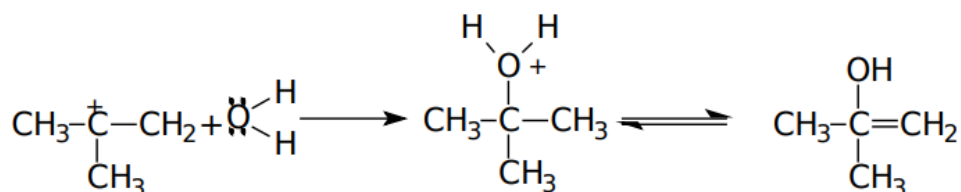


Щоб отримати продукт приєднання до алкенів, хлоруватистої кислоти, не обов'язково використовувати для реакції готовий розчин. Можна узяти хлор і воду. Механізм реакції в цьому випадку можна представити таким чином:



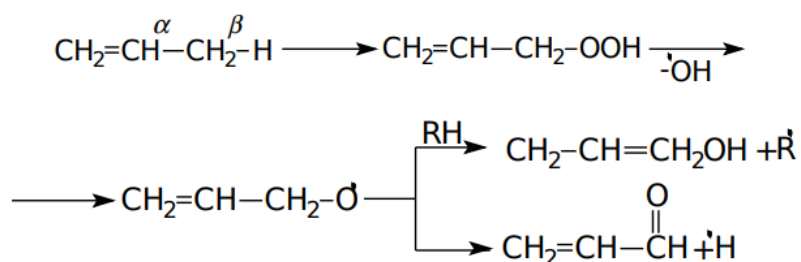
5. *Гідратація*. У присутності каталізаторів олефіни приєднують воду, утворюючи спирти. Для отримання спиртів часто використовується поглинання олефінів концентрованою сульфатною кислотою:



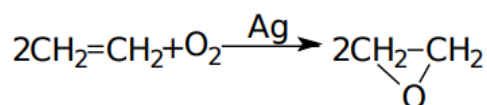


6. *Окиснення.* Алкени окислюються киснем повітря або іншими окислювачами. Напрямок окиснення залежить від умов реакції і вибору окислювача:

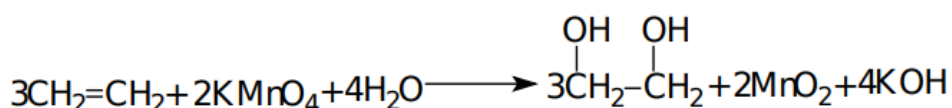
а) алкени з киснем повітря без каталізаторів утворюють гідроперекиси, що розпадаються з утворенням спиртів і карбонільних сполук. Дії кисню піддається зазвичай найбільш рухливий водневий атом з розривом α -зв'язку по відношенню до подвійного:



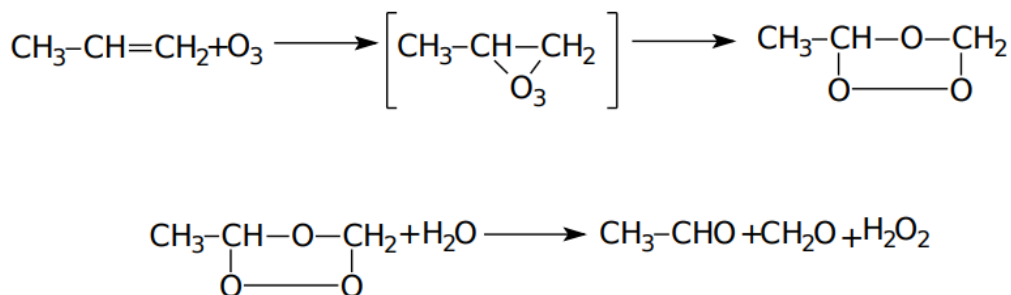
б) киснем повітря у присутності срібного каталізатора алкени окислюються до органічних окислів епоксидів:



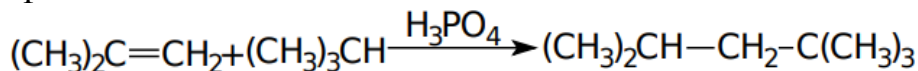
в) розбавлений розчин перманганату калію (*реакція Вагнера*) або перекис водню у присутності каталізаторів (CrO_3 , OsO_4 і ін.) з олефінами утворюють гліколі. По місцю подвійного зв'язку відбувається приєднання двох гідроксилів:



г) при дії концентрованих розчинів окислювачів (перманганат калію, хромової кислота, нітратна кислота) відбувається розрив молекули олефіну по місцю подвійного зв'язку з утворенням кетонів і карбонових кислот:



7. *Алкилювання*. Особливе місце серед реакцій приєднання алкенів займають процеси, що йдуть з подовженням вуглецевого ланцюга. До таких процесів відноситься, наприклад, алкилювання алкенів алканами у присутності фосфатної або сульфатної кислот:

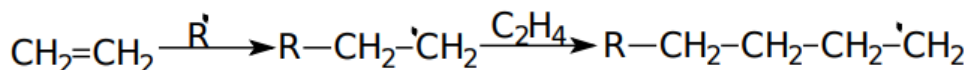


8. *Полімеризація*. Одним з найбільш важливих для сучасної техніки перетворень алкенів є реакція їх *полімеризації*, відкрита А. М. Бутлеровим. Полімеризацією називають процес утворення високомолекулярної речовини (полімеру) шляхом сполуки один з одним за допомогою головних валентностей молекул вихідної низькомолекулярної речовини (мономера). Полімеризація олефінів може бути викликана нагріванням, надвисоким тиском, опроміненням, дією вільних радикалів або каталізаторів.

Полімеризація алкенів залежно від механізму може бути двох видів:

- 1) радикальна, або ініційована;
- 2) іонна, або каталітична.

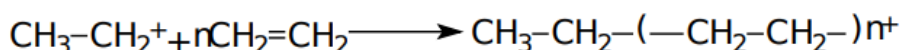
Радикальна полімеризація викликається (ініціюється) речовинами, здатними в умовах реакції розпадатися на вільні радикали (перекиси, і інші речовини), а також дією тепла і світла. Зростаюча частка полімеру аж до моменту стабілізації є вільним радикалом. Радикали-ініціатори входять до складу молекули полімеру, утворюючи його кінцеву групу:



Обрив ланцюгу відбувається при зіткненні або з молекулою регулятора зростання ланцюга (яким може бути спеціально додана сполука, що легко віддає атом водню або галогену), або з молекулою мономера.

Каталітична, або іонна (буває катіонна і аніонна), полімеризація відбувається завдяки утворенню з молекул мономера активних реакційноздатних іонів.

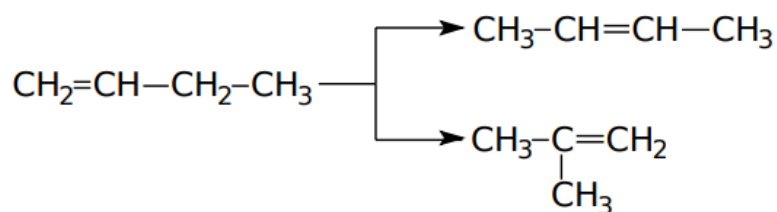
Каталізаторами катіонної полімеризації є кислоти, безводні хлориди алюмінію, бору і так далі. Механізм катіонної полімеризації етилену у присутності AlCl_3 можна представити таким чином:



Каталізатори аніонної полімеризації — лужні метали, металоорганічні сполуки, амідні лужних металів і так далі.

9. *Ізомеризація*. При високих температурах або у присутності каталізаторів алкени здатні ізомеризуватися. При цьому відбувається або переміщення

подвійного зв'язку (зазвичай в центр молекули), або зміна будови вуглецевого скелета, або ж те і інше одночасне:



4 Алкадієни

4.1 Класифікація ізомерія, будова і номенклатура

Дієнові вуглеводні мають два подвійні зв'язки в молекулі. Загальна формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. У цьому ряду не існує гомологів з 1 і 2 атомами вуглецю. Залежно від взаємного розташування подвійних зв'язків алкадієни можна розділити на 3 типи:

1. Вуглеводні з кумульованими подвійними зв'язками (що примикають до одного вуглецевого атому) – аллен.

2 Вуглеводні з спряженими подвійними зв'язками – дивініл

3. Вуглеводні з ізольованими подвійними зв'язками.

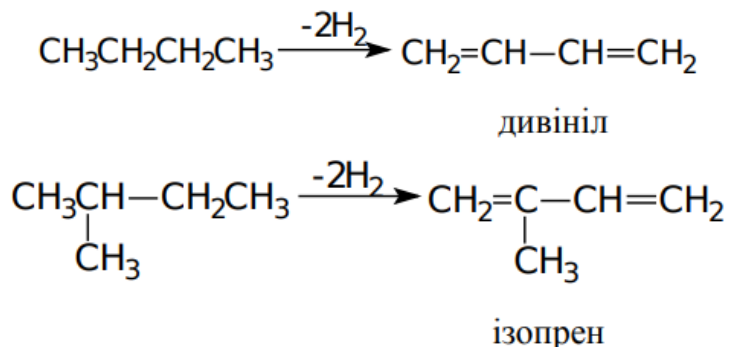
Дієнові вуглеводні називають так само як і етиленові тільки замість суфікса -ен суфікс –адієн. Дієнові вуглеводні перших двох типів проявляють своєрідні властивості, а третього типу властивості етиленових вуглеводнів.

На найбільшу увагу заслуговують вуглеводні з спряженими подвійними зв'язками. Родоначальником цього ряду є дивініл (1,3-бутадієн).

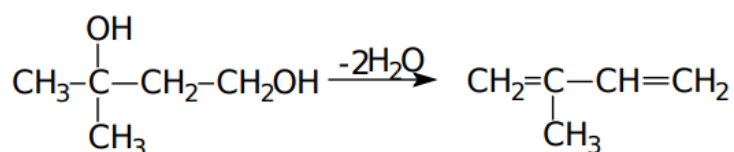
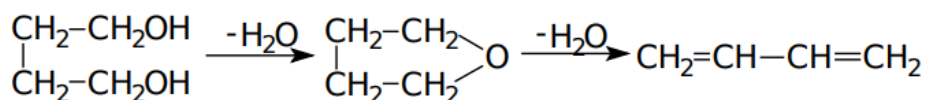
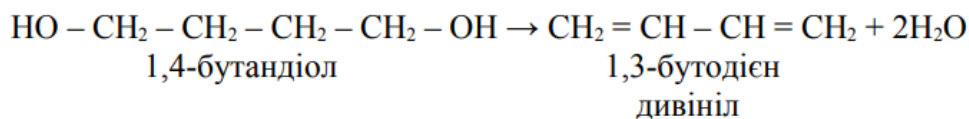
4.2 Способи добування алкадієнів

Способи отримання вуглеводнів ряду дивінілу в більшості випадків не відрізняються від способів здобуття алкенів, лише відповідні реакції необхідно проводити двічі або як вихідна речовина застосовувати сполуки, що вже містять подвійний зв'язок.

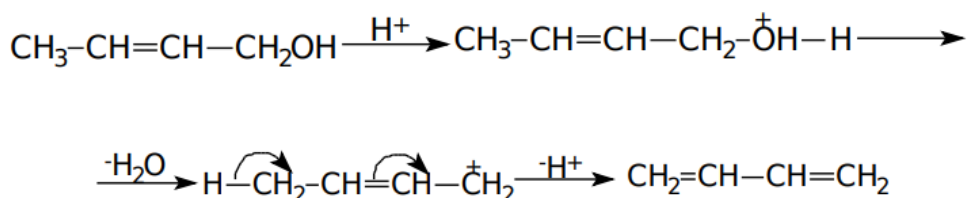
1. Дивініл і ізопрен отримують в промисловості дегідрогенізацією відповідно бутано-бутиленових або ізопентан-аміленових сумішей зазвичай над каталізаторами, що містять оксиди хрому:



2. Дивініл (у промислових масштабах), ізопрен, діізопропеніл отримують дегідратацією гліколів



Можна також дегідратувати ненасичені спирти. Так, наприклад, дивініл отримують дегідратацією кртилового спирту:

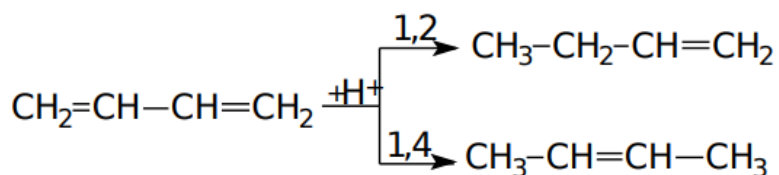


4.3 Властивості та застосування

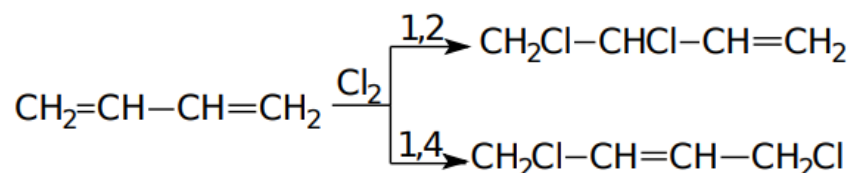
Фізичні властивості. Дивініл за звичайних умов — газ. Ізопрен і інші прості дієнові вуглеводні — рідини. Звичайні закономірності, властиві гомологічним рядам вуглеводнів, діють і в цьому ряду.

Хімічні властивості. Два спряжених π -зв'язку утворюють загальну електронну хмару. Це приводить до укорочення простого σ -зв'язку і до стабілізації молекули. Ця особливість в будові дієнових вуглеводнів робить їх здатними приєднувати різні речовини не лише по одному з подвійних зв'язків, але і до крайніх атомів зв'язаної системи — в 1,4-положення з переміщенням подвійного зв'язку.

1. *Гідрування.* Каталітично збуджений водень приєднується в 1,2- і 1,4-положення:

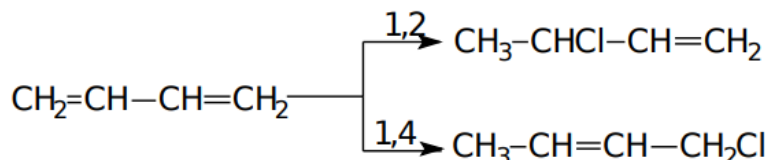


2. *Галогенування.* Галогени також здатні приєднуватися до спряжених систем в 1,2- і 1,4-положення, причому кількість 1,4-продукта залежить від будови дієнового вуглеводню, природи галогену і умов реакції.

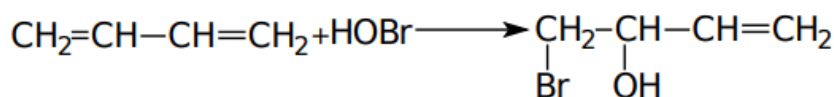


Як і в разі етиленових сполук, приєднання може перебікати як по іонному, так і по радикальному механізму.

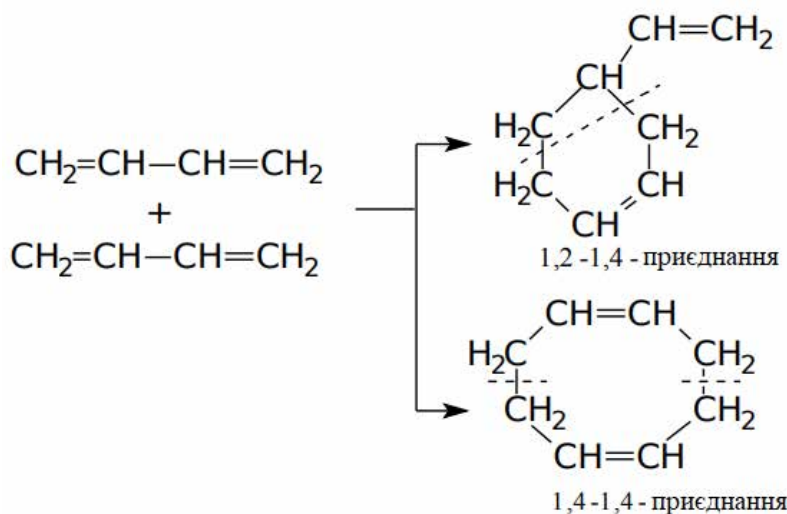
3. *Гідрогалогенування.* У реакціях приєднання галогенводнів діють ті ж закономірності, що і у двох попередніх:



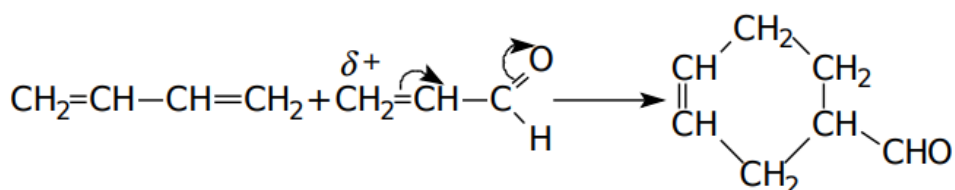
4. *Гіпогалогенування.* Гіпогалогенитні кислоти і їх ефіри приєднуються переважно в 1,2-положення:



5. *Димеризація.* При нагріванні молекули дієнових вуглеводнів здатні приєднуватися один до одного таким чином, що одна з них реагує в 1,2-, а інша в 1,4-положеннях. Одночасно в невеликих кількостях виходять також продукти приєднання обох молекул в 1,4-положення:



6. *Дієновий синтез.* Особливо легко подібні реакції йдуть у тому випадку, коли одна з реагуючих молекул має активований подвійний зв'язок, електрофільність якого збільшена завдяки спряженням з електронегативними атомами. Подібні конденсації отримали назву *дієнових синтезів* або *реакції Дільса і Альдера*.



Ця реакція широко використовується для якісного і кількісного визначення дієнових вуглеводнів, а також для синтезу різних сполук з шестичленними циклами

7. Полімеризація. Практично важливою особливістю дієнових вуглеводнів із спряженими зв'язками є здатність їх полімеризуватися в каучукоподібні продукти. Швидкість полімеризації залежить від будови дієнів і зовнішніх умов. Заміщення в середині молекули полегшує, на кінці молекули утрудняє полімеризацію. При нагріванні і під тиском полімеризація прискорюється.

Вживання. Натуральний і синтетичний каучуки. Натуральний каучук добувається з соку деяких рослин. Каучуконосні рослини — гевея, гваюла, звичайна кульбаба. При коагуляції молочного соку перерахованих рослин виділяється каучук. Промислове значення має в даний час отримання натурального каучуку лише на основі культивованих плантацій тропічного дерева гевеї.

Каучук — пластичний матеріал. Для того, щоб надати йому міцність, зносостійкість, еластичність, стійкість до зміни температури, до дії розчинників і хімічних реагентів, його піддають вулканізації нагріванням з сіркою або її сполуками в суміші з наповнювачами (сажа тощо). Є і інші вулканізуючі засоби. В процесі вулканізації відбувається «зшивання» лінійних молекул каучуку в ще крупніші сітчасті (тривимірні) молекули. Утворюється гума.

5 Алкіні (ацетиленові вуглеводні)

5.1 Будова ізомерія та номенклатура ацетиленових вуглеводнів

Ацетиленовими вуглеводнями називають такі сполуки вуглеводню з воднем, в молекулах яких є атоми вуглецю, що витрачають на з'єднання з сусіднім атомом вуглецю три валентності, тобто створюючи потрібний зв'язок з *sp*-гібридизацією орбіт атомів вуглецю.

Алкіни утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n-2} . Родоначальником цього ряду є ацетилен $HC \equiv CH$.

Ізомерія. Номенклатура. Структурна ізомерія починається у ряді ацетиленових вуглеводнів з C_4 . Проте ізомери C_4H_6 можуть розрізнятися лише положенням потрібного зв'язку, але не будовою вуглецевого скелета. Останній вигляд структурної ізомерії починається з п'ятого члена ряду.

Алкіни по систематичній номенклатурі називають, користуючись тими ж правилами, що і в разі насичених вуглеводнів та алкенів, але суфікс *-ан-* замінюється суфіксом *-ін-*. Головний ланцюг вибирається так, щоб в неї попав потрібний зв'язок, і нумерується з того кінця, до якого ближче потрібний зв'язок. Місце потрібного зв'язку показується цифрою. Прості ацетиленові вуглеводні часто називають, як алкілзаміщені ацетилену, тобто по раціональній номенклатурі:

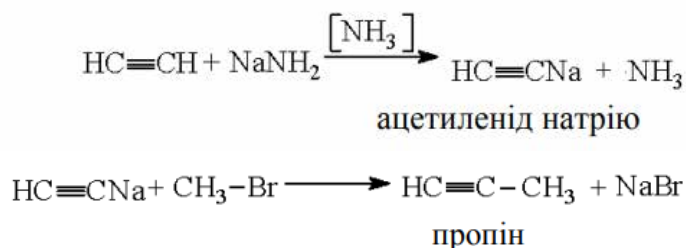
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	етін, ацетилен
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	пропін, метилацетилен
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-бутін, етилацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-бутін, диметилацетилен

5.2 Способи добування ацетилену та його гомологів

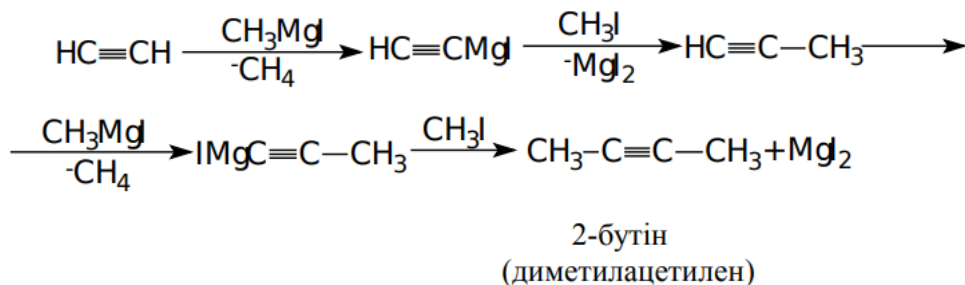
Алкини отримують або алкилюванням ацетилену, або відщепленням галогенводнів (або галогенів) від полігалогенпохідних.

1. Алкилювання ацетилену здійснюють, перетворюючи ацетилен на металорганічні сполуки, найчастіше в натрій-ацетилен (ацетиленід натрію) або магній-галогенацетилен (реакція Іюджі). У першому випадку реакцію ведуть в рідкому аміаку і діють амідом натрію, в другому випадку — в етері або тетрагідрофурані (ТГФ), причому утворюються моно- і диалкилацетилені:

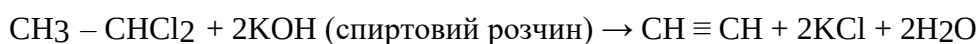
1)



2)



2. Ацетиленові вуглеводні утворюються при дії спиртового розчину лугів на гемінальні і віцинальні (дигалогенпохідні з галогенами в одного атома вуглецю називають гемінальними в тих, що стоять поряд - віцинальними) дигалогенпохідні алканів і на галогенпохідні алкенів, що містять галоген у атома вуглецю з подвійним зв'язком:



Гемінальні дигалогенпохідні зазвичай утворюються при дії PCl_5 (пентахлорид фосфору) на альдегіди і кетон, віцинальні — в результаті приєднання галогенів до алкенів. Окрім спиртового лугу, як дегідрогалогенуючі засоби використовуються також порошкоподібний KOH і амід натрію.

5.3 Властивості ацетилену та його гомологів

Фізичні властивості. Основні закономірності в зміні температур кипіння і плавлення в гомологічному ряду ацетиленових вуглеводнів схожі із закономірностями у ряді етиленових вуглеводнів.

Положення потрійного зв'язку в ланцюзі тут ще сильніше впливає на температуру кипіння. Так, наприклад, 1-бутін кипить при 8,59 °С а 2-бутін — при 27° С, тоді як бутан і весь бутилен за звичайних умов — речовини газоподібні. Щільність і показники заломлення ацетиленів значно вищі, ніж алкенів і тим більше алканів.

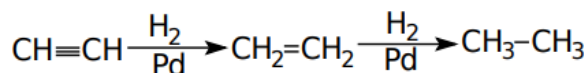
Хімічні властивості. При розгляді хімічних властивостей ацетиленових вуглеводнів слід враховувати особливості потрійного зв'язку; в порівнянні з алкенами алкіни декілька менш активні в реакціях електрофільного приєднання і активніші в реакціях з нуклеофілами (аміни, алкоголяти, меркаптани). Ці особливості ацетиленового угруповання пояснюються її будовою. Обидва вуглецеві атоми в ацетилені знаходяться в sp -гібридному стані. Тим часом, чим ближче електрони знаходяться до ядра тим важче ці електрони залучаються до хімічних перетворень за участю електрофілів. З іншого боку, ядра вуглецю в ацетилені набагато доступніші для нуклеофільних реагентів завдяки його лінійній будові:



Цими ж особливостями ацетиленового угруповання пояснюється і значна кислотність кінцевого ацетиленового угруповання (дісоціює на ацетиленід аніон та протон).

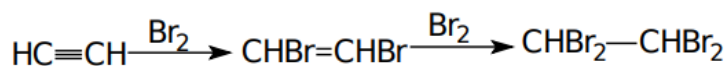
Причиною кислотних властивостей ацетилену є сильна поляризація зв'язку $\text{C}-\text{H}$. Слідую, проте, мати на увазі, що ацетилен, як і алкени, легше реагують з електрофільними реагентами, чим з нуклеофільними.

1. Гідрування. Водень приєднується по місцю потрійного зв'язку у присутності тих же каталізаторів, що і при гідруванні подвійного зв'язку (паладій, платина, нікель):

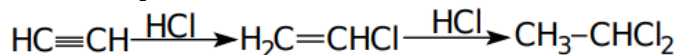


Реакція перебігає повільніше, ніж у аналогічно побудованих алкенів. Однак в суміші алкену і ацетилену в першу чергу гідрується ацетилен, оскільки ацетилен легше адсорбується на поверхні каталізатора. Ця обставина дозволяє проводити селективне гідрування у присутності паладію, а вже потім при необхідності останні гідруються до алканів. Гідрування на паладії приводить до утворенні цис-алкенов, дія металевого літію в аміаку або амінах дає транс-ізомер.

2. Галогенування. Приєднання галогенів до алкінів також перебігає з меншою швидкістю, ніж до алкенів. В разі хлору реакцію ведуть в розчиннику:

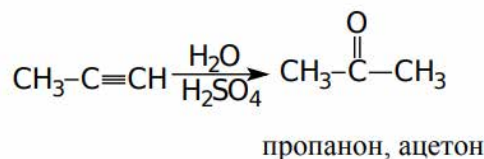
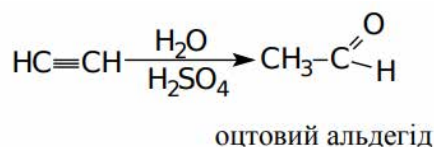


3. *Гідрогалогенування.* Галогенводні приєднуються до ацетиленів безпосередньо або у присутності каталізатора, наприклад Cu_2Cl_2 , HgCl_2 тощо. При цьому зазвичай виходять суміші етиленових моногалогенозаміщених і насичених дигалогенозаміщених вуглеводнів:

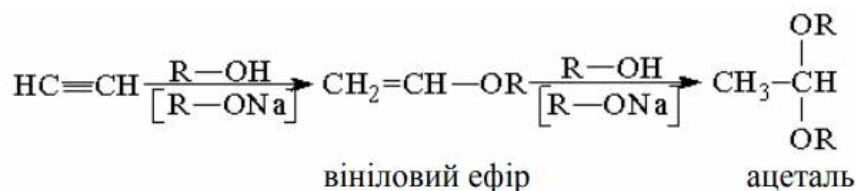


Реакції приєднання галогенів і галогенводнів до алкінів можуть перебігати по механізму електрофільного або радикального приєднання. Електрофільне йде за правилом Марковникова, радикальне за правилом Кароша.

4. *Гідратація.* Алкіни дуже легко приєднують воду і кислоти. Приєднання сильних кислот йде без каталізаторів, приєднання води ведуть або у присутності сульфату ртуті (реакція Кучерова), або над гетерогенними каталізаторами. При цьому з ацетилену утворюється оцтовий альдегід (етаналь), а з інших ацетиленових вуглеводнів — кетони:

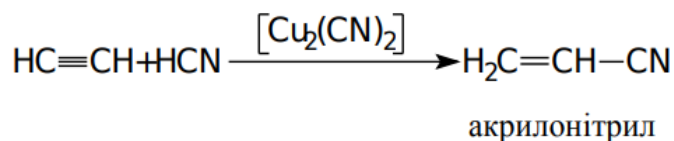


5. *Приєднання спиртів.* Спирти приєднуються до ацетиленів у присутності алкоголятів:



Приєднання спиртів у присутності алкоголятів — це типова реакція нуклеофільного приєднання.

6. *Приєднання синильної кислоти.* Ацетилен приєднує також синильну кислоту у присутності солей міді з утворенням дуже важливого мономера — акрилонітрилу (ціаністий вініл):



7. *Металювання. Реакція Фаворського.* Водневі атоми ацетилену здатні заміщатися на метали з утворенням ацетиленідів:



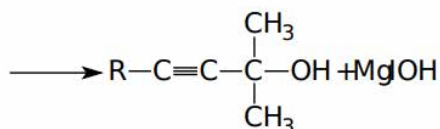
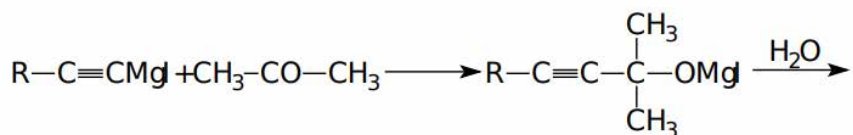
ацетиленід натрію



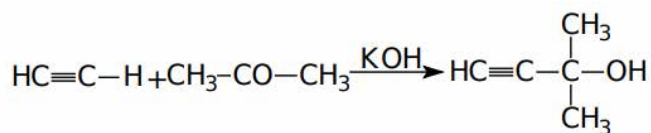
діацетиленід срібла

Ацетиленіди важких металів (мідь, срібло) володіють виключною вибуховістю.

Ацетиленід, подібно до інших металорганічних сполук, легко реагує з альдегідами, кетоном, вуглекислотою, утворюючи важливі кисневмісні продукти — спирти, кислоти. Найчастіше для цих реакцій в лабораторії використовується змішаний ацетиленід магнію галогенід (комплекс Іюцича), що утворюється при дії ацетилену на магнійорганічні сполуки з алкільними радикалами:

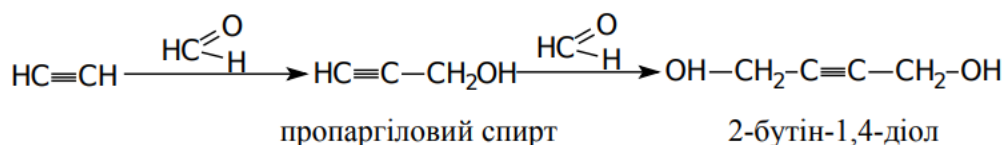


Фаворський запропонував проводити подібні синтези в абсолютному ефірі у присутності сухого порошкоподібного гідроксиду калію:

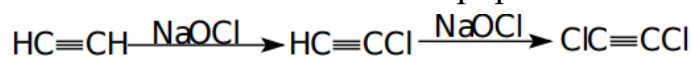


3-метил-1-бутін-3-ол

У промисловості здійснюється, конденсація ацетилену з мурашиним альдегідом (формальдегід, метаналь) у присутності ацетиленіду міді, стабілізованого сполуками вісмуту. В результаті отримують пропаргіловий спирт і 2-бутін-1,4-діол (метод Реппе):

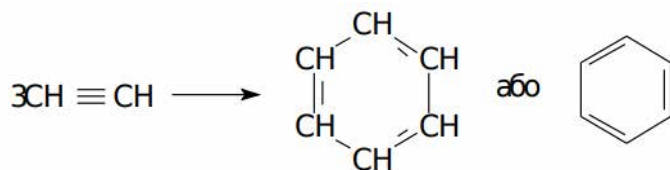


8. *Заміщення водню галогенами.* Водневі атоми в ацетиленового зв'язку заміщаються також на атоми галогенів при дії гіпогалогенітів. В разі ацетилену при цьому утворюються самозаймисті на повітрі речовини:

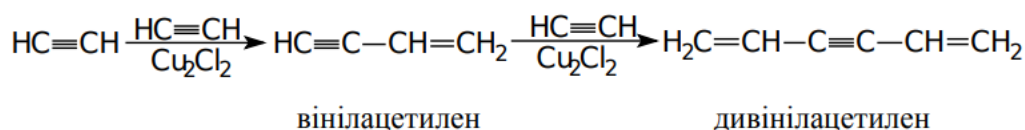


9. *Полімеризація.* Ацетиленові вуглеводні здатні полімеризуватися в декількох напрямках:

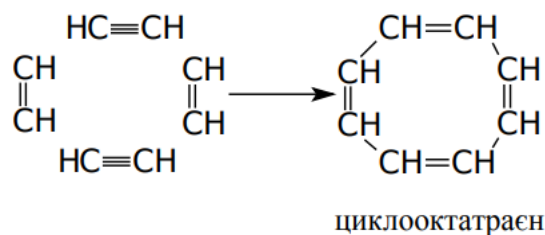
а) при нагріванні у присутності активованого вугілля (Н.Д. Зелінський) або краще у присутності $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (Реппе) ацетилен утворює бензол:



б) під впливом комплексних солей міді відбувається лінійна полімеризація ацетилену з утворенням переважно вінілацетилену і дивінілацетилену:

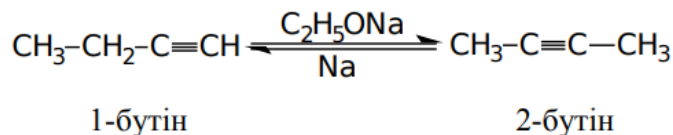


в) при дії на ацетилен комплексних сполук нікелю утворюється циклооктатетраєн і інші речовини:



Всі ці процеси мають практичне застосування.

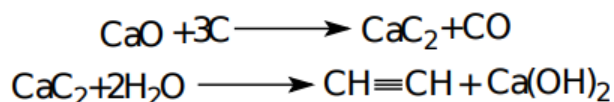
10. *Ізомеризація.* Алкіни здібні до ізомеризації з переміщенням кратного зв'язку або з перетворенням на дієнові вуглеводні. Під дією лужних металів потрійний зв'язок переходить на кінець молекули, виходить ацетиленід. Дія спиртних лугів сприяє переходу ацетиленового зв'язку з кінця молекули в центр. Проміжними продуктами в цих перетвореннях є алленові вуглеводні (А. Е. Фаворський):



5.4 Окремі представники алкінів, синтези на їх основі та застосування в промисловості

З ацетиленових вуглеводнів велике промислове значення має лише ацетилен. Ацетилен утворюється в техніці дією води на карбід кальцію або піролізом природних газів. Карбід кальцію отримують реакцією вугілля (антрациту, кок-

су) з оксидом кальцію при температурі вольтової дуги:



6 Аліциклічні вуглеводні

Органічні сполуки, як відомо, розділяються на дві великі групи: сполуки з відкритим ланцюгом (аліфатичні вуглеводні) і циклічні сполуки (циклічні вуглеводні). Останні у свою чергу діляться на карбоциклічні і гетероциклічні сполуки.

Цикли карбоциклічних сполук побудовані тільки з атомів вуглецю, в циклах гетероциклічних сполук є атоми інших елементів: сульфуру, нітрогену, кисену тощо. Карбоциклічні сполуки включають два ряди:

- аліциклічний
- ароматичний.

До ароматичного ряду відносяться речовини, що містять одне або декілька бензольних кілець (спрощене трактування). Всі інші карбоциклічні сполуки відносяться до аліциклічного ряду.

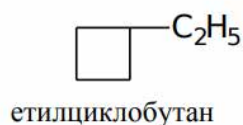
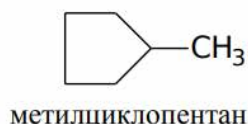
6.1 Будова ізомерія, номенклатура

Простими сполуками цього ряду є циклоалкани. Їх називають також поліметиленовими вуглеводнями, або нафтенами. Поряд з циклоалканами існують циклоалкени, циклодієни, циклоалкіни. Вуглеводні з 6-членними циклами зазвичай називають гідроароматичними.

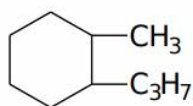
Аліциклічним вуглеводням відповідають аліциклічні галогенпохідні, спирти, карбонільні сполуки, карбонові кислоти, аміни і так далі. Між всіма цими класами існують взаємні переходи, аналогічні переходам між сполуками з відкритим ланцюгом.

Ізомерія. Циклічні системи характеризуються деякими своєрідними видами ізомерії і стереоізомерії. Для них характерна структурна ізомерія:

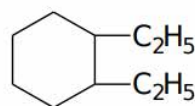
1) по числу вуглецевих атомів в кільці:



2) по числу вуглецевих атомів в замісниках:

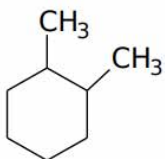


1-метил-2-пропілциклогексан

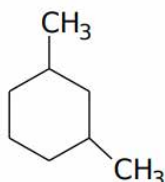


1,2-диетилциклогексан

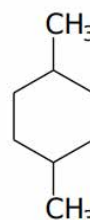
3) по розташуванню заступників в кільці



1,2-диметил-
циклогексан



1,3-диметил-
циклогексан



1,4-диметил-
циклогексан

За наявності одного замісника в кільці стереоізомерія не має місця. При появі двох замісників можлива геометрична і оптична ізомерія

Геометрична ізомерія (цис-транс-ізомерія) має місце при всіх положеннях замісників, окрім гемінального (замісник в одного вуглецевого атома).

Оптична ізомерія виявляється в тому випадку, якщо молекула не має плоскості симетрії. Оптичними ізомерами називають речовини, які здатні обертати площину плоскополяризованого монохроматичного променю світла вправо або вліво. Такими властивостями володіють речовини, які мають хоральний атом вуглецю.

У аліциклічному ряду має істотне значення також конформаційна ізомерія. Наприклад циклогексан може зберегти звичайні валентні кути за умови його існування в неплоских конформаціях: «крісла» або «ванни».



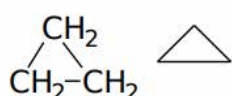
«крісло»



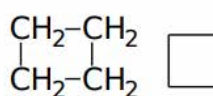
«ванна»

При цьому найбільш вірогідна конформація «крісло».

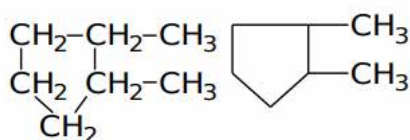
Номенклатура. Назви циклічних сполук будуються подібно до найменувань сполук жирного ряду з додаванням приставки цикло:



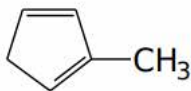
циклопропан



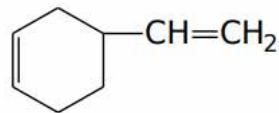
циклобутан



1,2-диметилциклопентан



2-метил-1,3-пентадієн



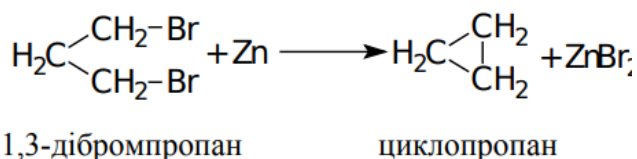
4-вінілциклогексен

6.2 Способі добування циклоалканів

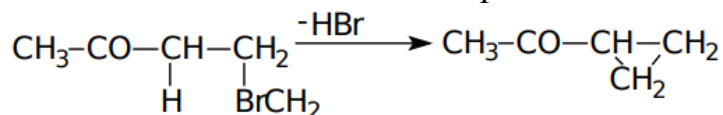
Аліциклічні сполуки різних класів можна отримувати із сполук аліфатичного або ароматичного рядів або з інших аліциклічних сполук.

З багаточисельних загальних способів отримання аліциклічних сполук приводяться декілько найбільш важливих.

1. Дегалогенування дігалогенпохідних за допомогою цинку. Метод цей схожий з методом здобуття алкенів дегалогенуванням віцинальних дигалогенпохідних найлегше виходять цим методом циклопропан, його гомологи і похідні.



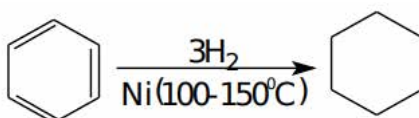
2. Відщеплення галогенводнів від галогенкарбонільних сполук.



3. Декарбоксілювання солей двоосновних кислот, починаючи з 6 атомів вуглецю в ланцюзі, наприклад адіпінової і пімелінової кислот.



4. Для отримання сполук з шестичленними циклами використовується гідронування відповідних аренів:



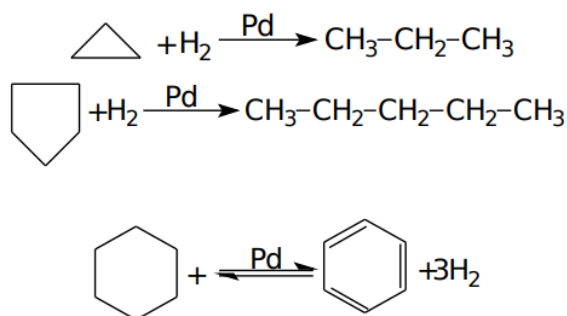
6.3 Властивості циклоалканів

Фізичні властивості. Циклічні сполуки зазвичай мають вищі температури кипіння і плавлення і велику щільність в порівнянні з аналогічно побудованими сполуками жирного ряду з тим же числом вуглецевих атомів. Температури кипіння тим вище, чим більше цикл (при тому ж складі).

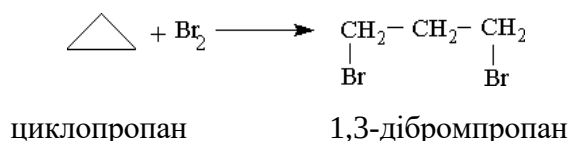
Хімічні властивості. Важливою особливістю, що відрізняє аліциклічні сполуки від сполук аліфатичного ряду, є наявність циклу. Тому ми перш за все розглянемо на прикладі циклоалканів особливості різних по величині циклів.

Циклоалкани сильно відрізняються між собою по стійкості циклу. Найменш стійкі тричленні і найбільш стійкі п'яти- і шестичленні цикли. Останні не розриваються при дії на холоді перманганату калію, озону, бромю, бромистого водню.

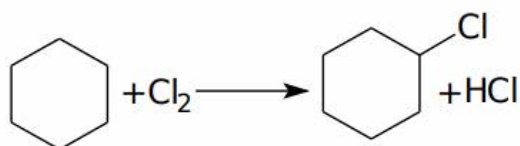
1 Гідрювання. При каталітичному гідрюванні трьох-, чотирьох- і п'ятичленні цикли розриваються з утворенням відповідних алканів. Особливо легко перебігає ця реакція в разі циклопропану і його гомологів. П'ятичленний цикл розривається лише в процесі гідрювання при високих температурах:



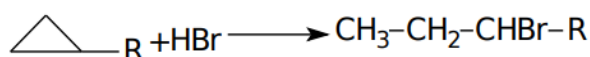
2 Галогенування. Реакція циклоалканів з галогенами перебігає в різних напрямках залежно від величини циклу. Тричленний цикл при дії галогенів розривається:



Циклоалкани з п'яти- і шестичленними циклами вступають в звичайні для алканів реакції заміщення (циклобутани реагують в обох напрямках):



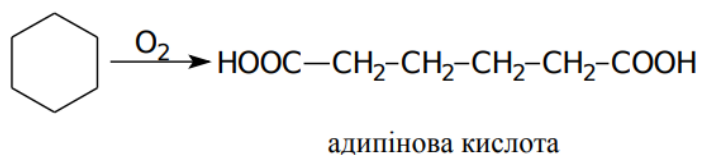
3 Гідрогалогенування. Циклопропан і його гомологи реагують з галогенводнями з розривом циклу:



Циклоалкани з великим числом вуглецевих атомів в циклі з гало-

генводнями не реагують.

4 *Окиснення*. При дії сильних окислювачів циклоалкани (з розривом циклу) утворюють двоосновні кислоти з тим же числом вуглецевих атомів.



Подвійний зв'язок можна ввести в будь-яке кільце, починаючи з тричленного. Два подвійні зв'язки можна ввести лише в п'ятичленне кільце в спряженому положенні. Циклопропандієн не існує. Циклобутадієн — вельми нестійка сполука. Циклопентадієн — стійка сполука:



У шестичленне кільце можна ввести два подвійні зв'язки в спряженому і неспряженому положенні і три подвійні зв'язки в спряженому положенні:



1,3-циклогексадієн



1,4-циклогексадієн

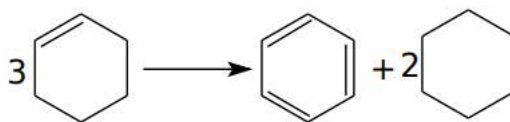


1,3,5-циклогексатрієн

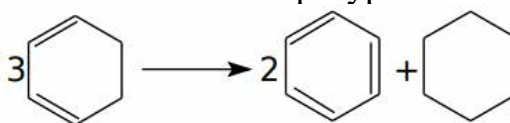
Потрійний зв'язок може бути введений в будь-який цикл, починаючи з п'ятичленного.

Циклічні вуглеводні з кратними зв'язками за своїми хімічними властивостями принципово нічим не відрізняються від відповідних вуглеводнів жирного ряду, за винятком особливої схильності до реакцій ізомеризації у момент реакції.

Ненасичені гідроароматичні сполуки здатні ізомеризуватися в ароматичні сполуки. Так, у присутності платини або паладію мають місце наступні перетворення:



в разі гексадієна вже при звичайній температурі



Ці перетворення мають назву «Незворотного каталізу Зелінського». Якщо подвійні зв'язки знаходяться в бічному ланцюзі, то в цьому випадку відбувається їх переміщення в ядро.

7 Ароматичні вуглеводні (арени)

Ароматичний ряд охоплює всі карбоциклічні сполуки, в молекулах яких присутнє специфічне угруповання атомів — бензольне кільце. Це угруповання атомів обумовлює певні фізичні і хімічні властивості ароматичних сполук їх *ароматичний характер*.

Ароматичний ряд об'єднує сполуки різних класів — вуглеводні, галогенпохідні, феноли, карбонільні сполуки, карбонові кислоти, аміни, нітросполуки, сульфокислоти тощо. Речовини всіх цих класів, як і в аліфатичному ряді, можна розглядати як похідні вуглеводнів. У свою чергу різні функціональні групи і атоми, пов'язані з бензольним кільцем, сильно впливають на його реакційну здатність.

В даний час у розпорядженні є два основних джерела ароматичних сполук:

- 1) кам'яновугільна смола.
- 2) нафта.

Окрім розглянутих основних джерел ароматичних вуглеводнів, слід згадати ще два, що не мають в даний час істотного значення. Це — ацетилен і ефірні масла рослин.

7.1 Концепція ароматичності Хюккеля. Будова бензолу

Сучасна ера хімії ароматичних сполук була відкрита публікацією Е. Хюккелем в 1931 р. правила, що носить його ім'я. Метод молекулярних орбіталей Хюккеля (МОХ) базується на можливості незалежного розгляду σ - і π -електронів у сполуках із спряженими зв'язками. Згідно атомно-орбітальної моделі, атоми вуглецю бензольного кільця знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Один s - і два p -електрони з чотирьох валентних електронів атома вуглецю знаходяться на трьох рівноцінних гібридних орбіталях з копланарним розташуванням осей під кутом 120° . Один електрон розташований на негібридизованій p -орбіталі, орієнтованій перпендикулярно площині інших і складається з двох долей, симетричних щодо площини. Вважають, що в бензолі в результаті σ -перекриття гібридних орбіталей, при якому напрями осей орбіталей і утвореного зв'язку збігаються, формуються шість σ -зв'язків $C - C$ і шість зв'язків $C - H$, а у результаті «бічного» перекривання сусідніх p -орбіталей, зайнятих електронами з антипаралельними спинами, утворюється єдина π -електронна система.

Нарешті, Хюккель сформулював загальне дуже важливе правило, яке свідчить, що моноциклічні спряжені полієни з симетрією правильного багатокутника володіють замкнутою електронною оболонкою і, отже, ароматичною стабільністю, якщо число π -електронів дорівнює $4n + 2$. Таким чином, ароматичною стабільністю можуть володіти кільчасті сполуки, що містять в кільці 2, 6, 10, 14 і так далі π -електронів.

Користуючись цими правилами, можна без яких-небудь додаткових розрахунків прийти до висновку, що циклобутадиєн, що містить 4 π -електрони, так само як і циклооктатетраєн, що містить 8 π -електронів, навіть

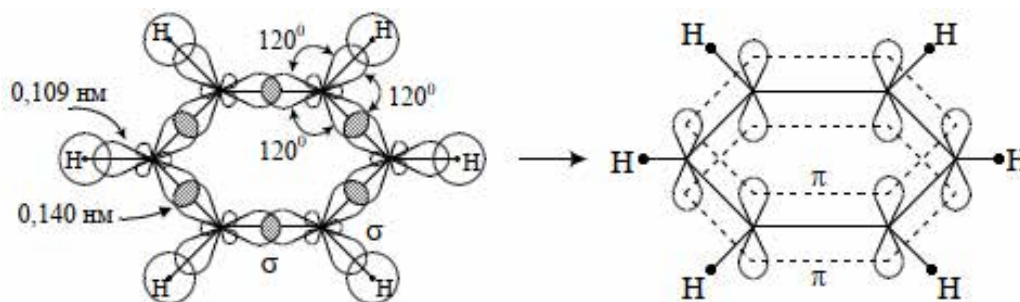
якщо б їх молекули були плоскими, ароматичною стійкістю володіти не повинні. Даний висновок увійшов до органічної хімії як відоме правила Хюккеля.

Бензол – був відкритий у 1825 р. Фарадеем, який виділив його з маслянистого конденсату стислого світильного газу. Фарадей назвав цю сполуку «saturated hydrogen» (карбюрований водень) і показав, що вона складається з рівного числа атомів вуглецю і водню. Мітчерліх (1834) виявив, що бензойна кислота при сухій перегонці з вапном перетворюється на відповідний вуглеводень, якому на підставі визначення густини пари була приписана формула C_6H_6 .

Як відомо, атом вуглецю має чотири валентні електрони, з яких один знаходиться на s-атомній і три на p-атомних орбіталах. При утворенні зв'язків з чотирма партнерами відбувається sp^3 -гібридизация і утворюються чотири еквівалентні тетраедрично направлені σ -зв'язки, характерні для насичених вуглеводнів.

У молекулі бензолу з 30 електронів зовнішнього шару, що беруть участь в зв'язуванні 6 вуглецевих і 6 водневих атомів, на утворення σ -зв'язків витрачається 24. Залишається ще 6 p-електронів, рухомих в полі шести вуглецевих атомів.

Властивості бензолу інтерпретуються теорією молекулярних орбіт таким чином. Кожен атом вуглецю може мати три зв'язки, гібридизованні тригонально за типом sp^2 і розташовані в одній площині. При цьому найміцніший σ -зв'язок утворюється у тому випадку, коли валентний кут має значення 120° . Ці умови виконані в унікальному випадку шестивуглецевого циклу, тому бензол має плоский цикл, міцно зв'язаний σ -зв'язками. Ці умови також є ідеальними для багатократного перекривання p-орбіталей:

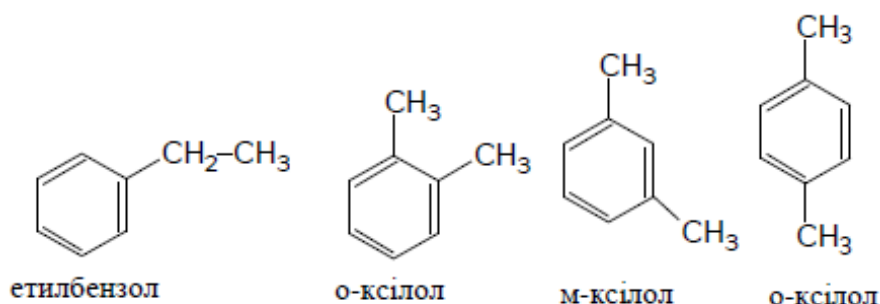


Оскільки система циклічна, кожна p-орбіталь перекриває орбіталі сусідніх атомів із специфічною широкою делокалізацією і відповідно високою енергією резонансу. Електронна хмара π -орбіталі має вид пари тороїдів «бубликів», і всі шість зв'язків в бензолі ідентичні по своєму характеру. На кожній π -орбіталі розташовано тільки два електрони (заборона Паулі). Дві π -орбіталі займають всі шість ядер. Їх нодальна площина перпендикулярна площині кільця. Одна π -орбіталь має нодальну площину паралельну кільцю.

7.2 Ізомерія ароматичних вуглеводнів

Теорія будови передбачає існування лише однієї сполуки з формулою бензолу C_6H_6 , а також лише одного його найближчого гомолога з формулою

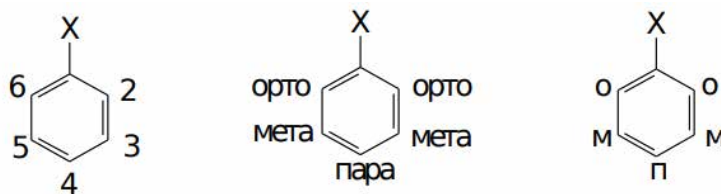
C_7H_8 – толуолу. Далі можуть існувати вже декілька ізомерів. Так, існує 4 вуглеводні C_8H_{10} з бензольними кільцями:



Тут ізомерія пов'язана, як з величиною і числом, так і з положенням радикалів. Два радикали можуть займати в ядрі три різні положення, що носять назву *орто*, *-*, *мета* - і *пара*.

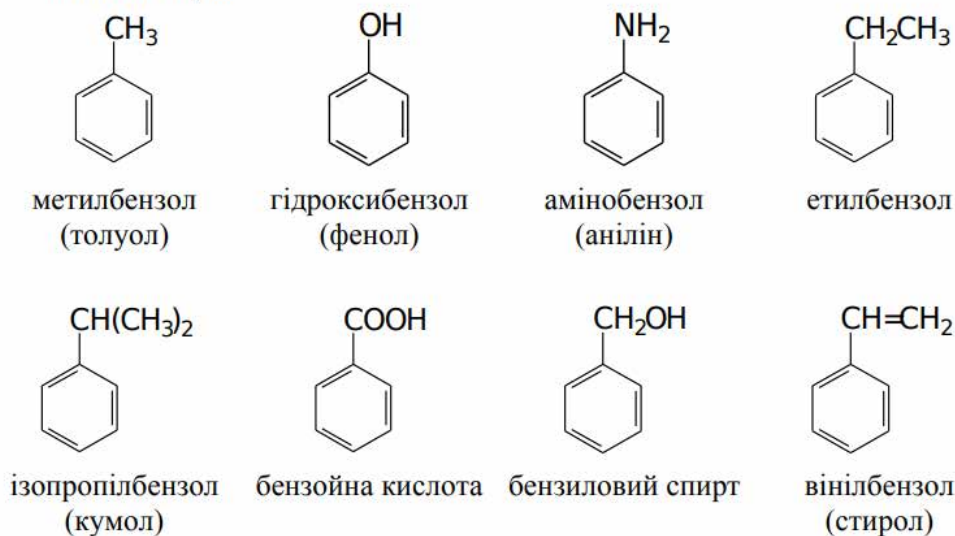
7.3 Номенклатура аренів

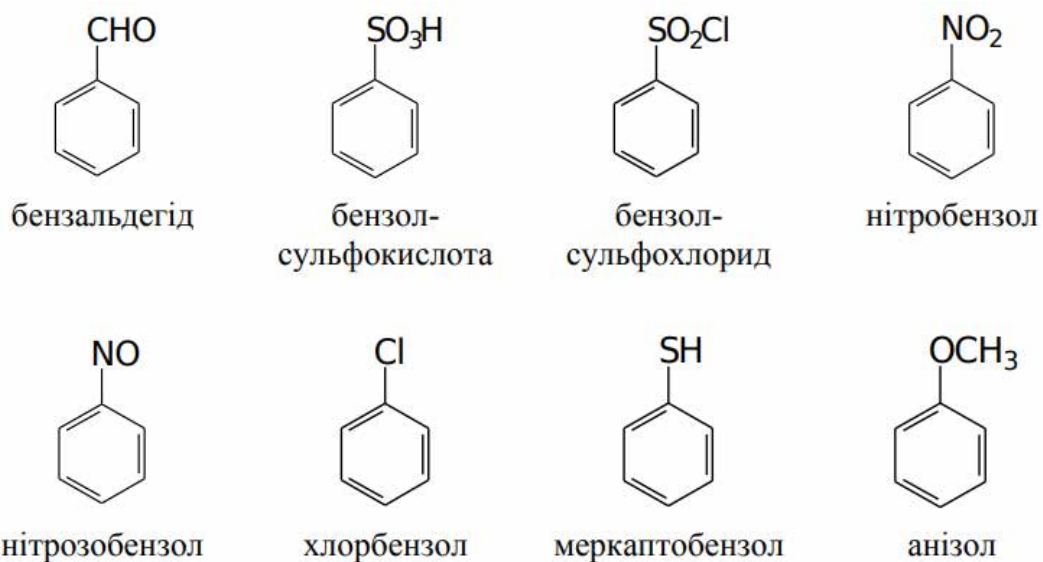
Арени бензольного ряду можна розглядувати як продукти заміщення атомів водню в бензольному ядрі на атоми і групи атомів. За перше положення береться будь-яке положення із замісником (X). Положення решти замісників нумеруються цифрами від 2 до 6, потім через дефіс указують замісник і назва початкового арена (бензол). Положення щодо одного замісника можуть також називатися орто- (о-), мета- (м-), пара- (п-):



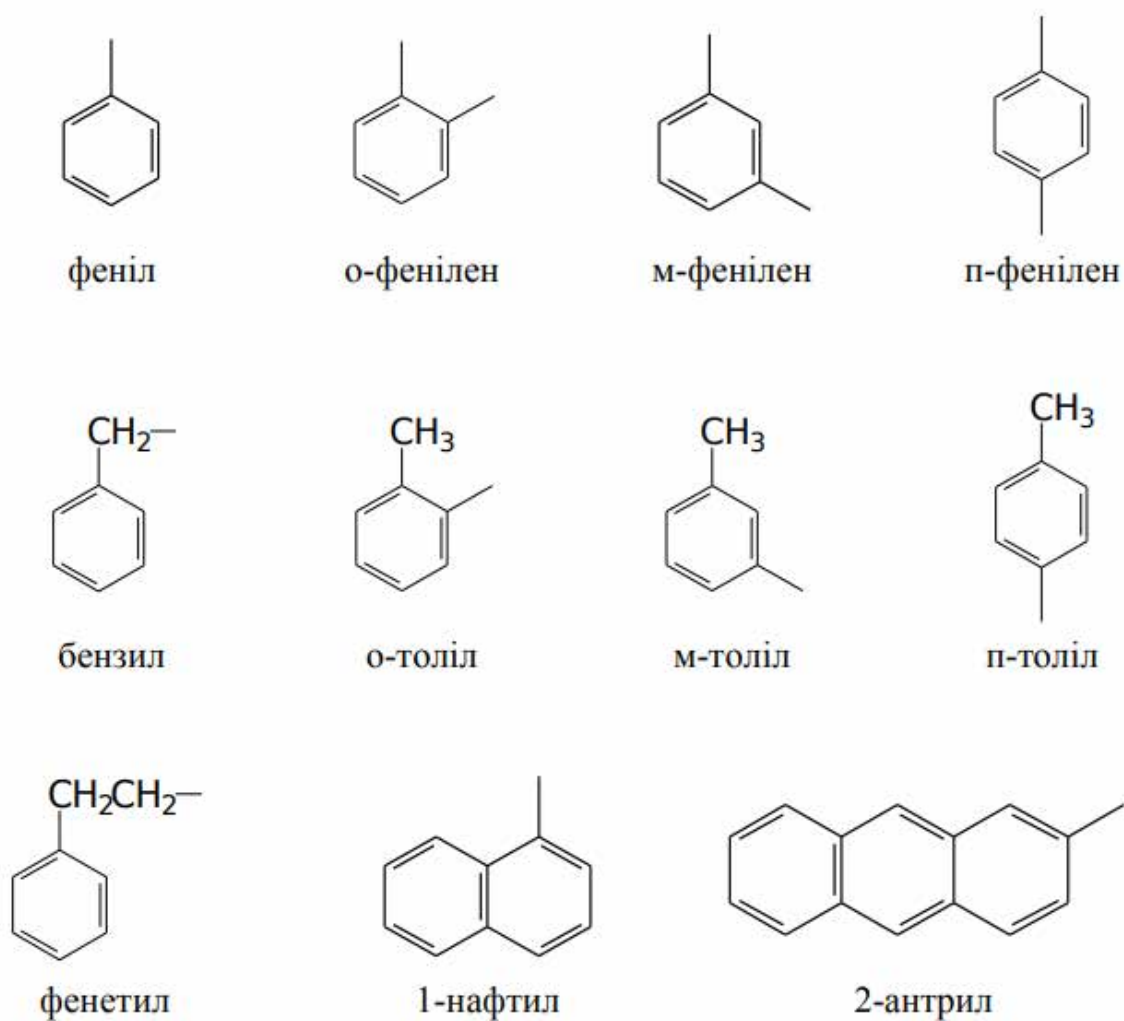
Нижче наведені деякі представники аренів бензольного ряду з вказівкою їх назв по міжнародній і тривіальній номенклатурі – у дужках.

Монозаміщені:

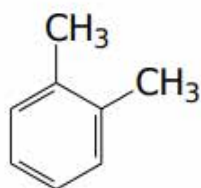




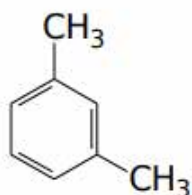
Щоб чітко розуміти номенклатуру ароматичних сполук необхідно знати ароматичні радикали (арили). Карбоциклічними арилами, що найбільш часто використовуються є:



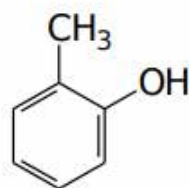
Нижче приведені структурні формули деяких дизаміщених бензолу:



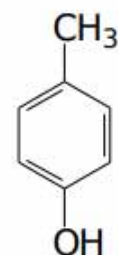
1,2-диметилбензол
(о-ксилол)



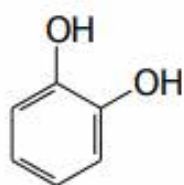
1,3-диметилбензол
(м-ксилол)



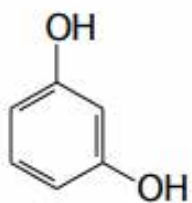
2-метилфенол
(о-крезол)



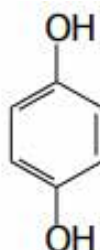
4-метилфенол
(п-крезол)



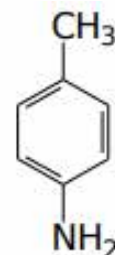
1,2-дигідрокси-
бензол
(пірокатехін)



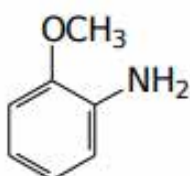
1,3-дигідрокси-
бензол
(резорцин)



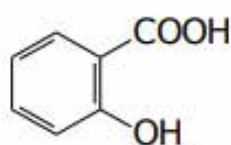
1,4-дигідрокси-
бензол
(гідрохінон)



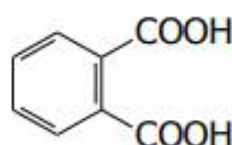
4-метиланілін
(п-толуїдин)



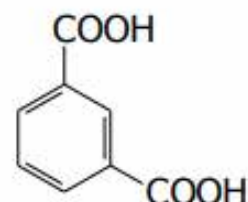
2-метоксіанілін
(о-анізидин)



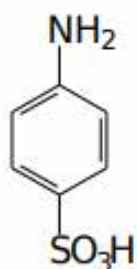
2-гідрокси-
бензойна кислота
(саліцилова
кислота)



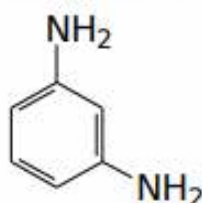
1,2-бензолдикар-
боновая кислота
(фталева кислота)



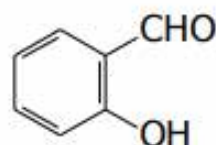
1,3-бензолдикар-
боновая кислота
(ізофталева
кислота)



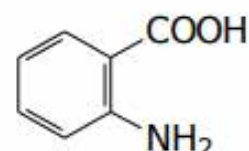
4-анілін-
сульфокислота
(сульфанілова
кислота)



1,3-діаміно-
бензол
(м-фенілен-
діамін)

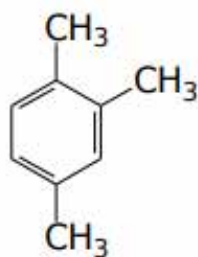


2-гідрокси-
бензальдегід
(саліциловий
альдегід)

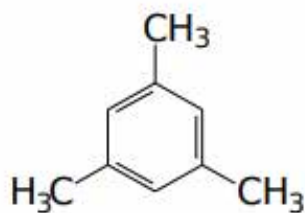


2-амінобензойна
кислота
(антранілова
кислота)

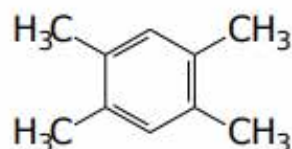
І, нарешті, полізаміщені похідні бензолу:



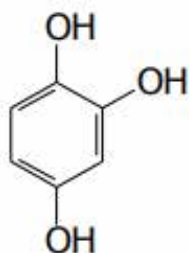
1,2,4-триметилбензол
(псевдокумол)



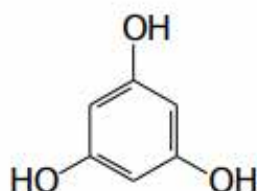
1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)



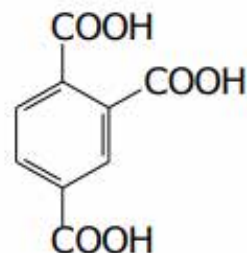
1,2,4,5-тетраметилбензол
(дурол)



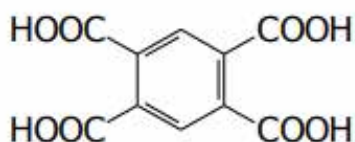
1,2,4-тригідроксибензол
(пірогалол)



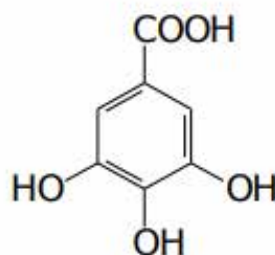
1,3,5-тригідроксибензол
(флороглуцин)



1,2,4-бензол-трикарбоновая кислота
(тримелітова кислота)



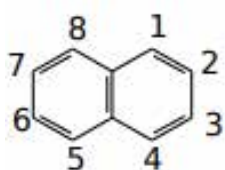
1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота
(піромелітова кислота)



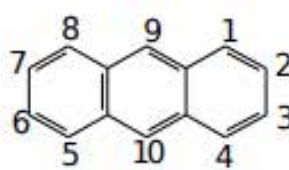
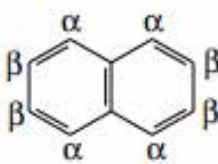
3,4,5-тригідроксибзойна кислота
(гало́ва кислота)

Номенклатура поліциклічних аренів з конденсованими ядрами аналогічна номенклатурі сполук ряду бензолу. Нижче представлені найбільш поширені поліциклічні ари з наведенням нумерації усіх вуглецевих атомів. Існує три основні типи поліциклічних ароматичних конденсованих систем, які розділяють за способом з'єднання бензольних кілець:

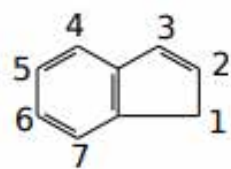
а) лінійно конденсовані



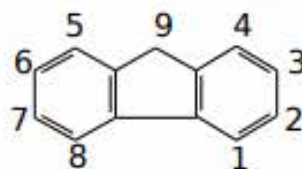
нафталін



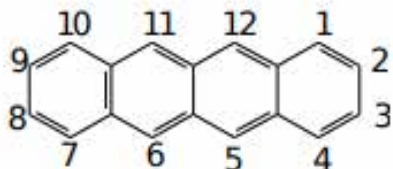
антрацен



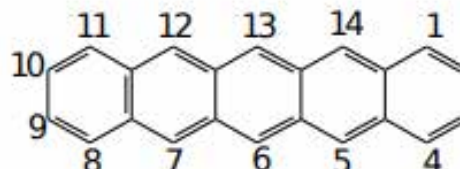
інден



флуорен

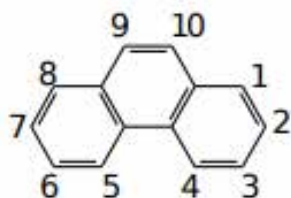


тетрацен

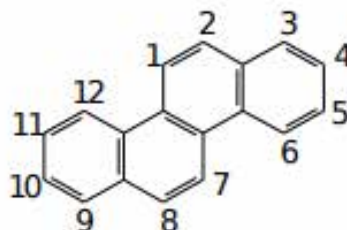


пентацен

б) ангулярно конденсовані

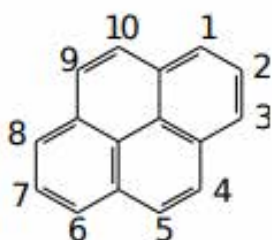


фенантрен

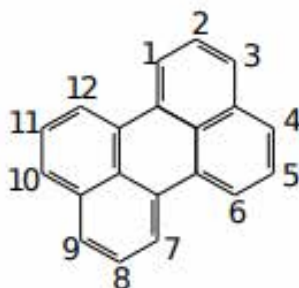


хризен

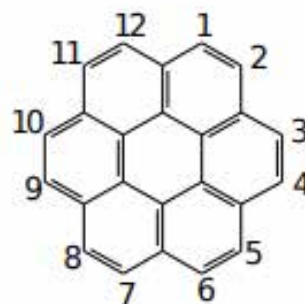
в) періконденсовані цикли



пірен

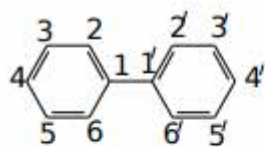


перілен

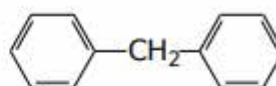


коронен

У поліциклічних аренах з ізольованими циклами бензольні кільця можуть бути з'єднані безпосередньо (біфеніл) або через інші угруповання:



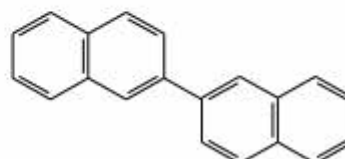
біфеніл



дифенілметан



п-терфеніл

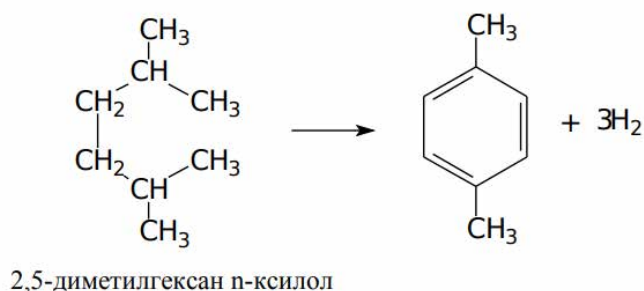


2,2'-бінафтил

7.4 Способи одержання аренів

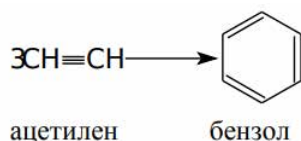
Ароматичні вуглеводні, як вже наголошувалося, виходять з кам'яновугільної смоли і нафти, а також з багатьох сполук жирного ряду. У лабораторії ароматичні вуглеводні отримують зазвичай з інших доступніших в чистому стані ароматичних сполук.

1. Одночасно і незалежно в трьох лабораторіях була відкрита реакція ароматизації алканів (Б. А. Казанський і А. Ф. Плате, Б. Л. Молдавський, Г. Д. Камушер і ін.). Каталізаторами в цій реакції можуть служити різні речовини, наприклад оксид хрому:

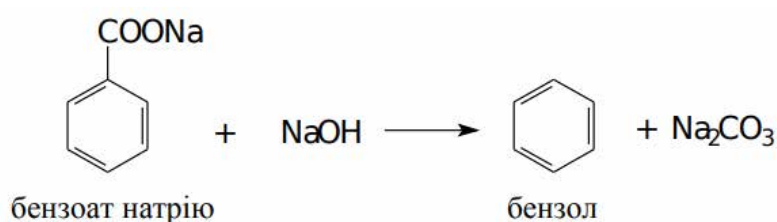


2. Ацетилен і його гомологи дають ароматичні вуглеводні при температурі червоного каління (реакція Бертло). У присутності каталізаторів ця реакція проходить при значно нижчих температурах і з хорошими виходами бензолу

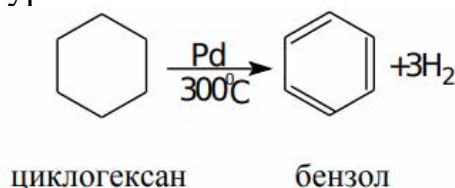
:



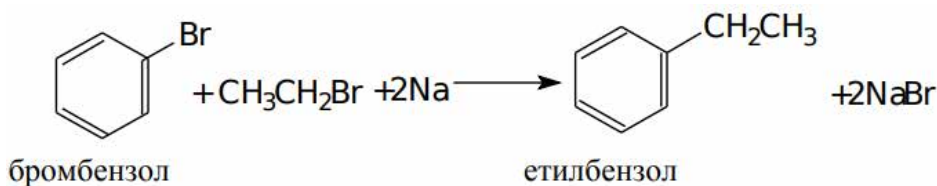
3. Бензол можна отримати перегонкою солей бензойної кислоти з лугами. У даному випадку перебігає реакція декарбоксилювання (відщеплення карбоксильної групи):



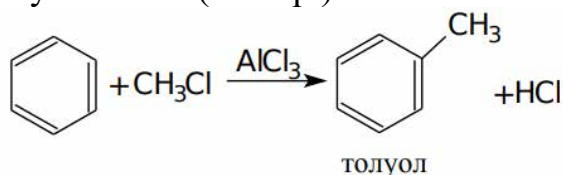
4. Гідроароматичні вуглеводні особливо легко трансформуються в ароматичні. Як показав Н. Д. Зелінський, цей процес йде при каталітичній дії паладію або платини при температурі біля 300°C:



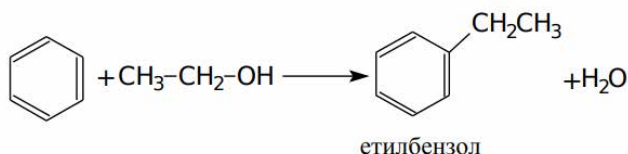
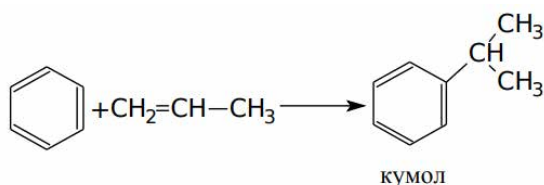
5. Гомологи бензолу легко утворюються алкилюванням з галогенпохідних та металевого натрію по реакції Вюрца - Фіттіга (1864 р.):



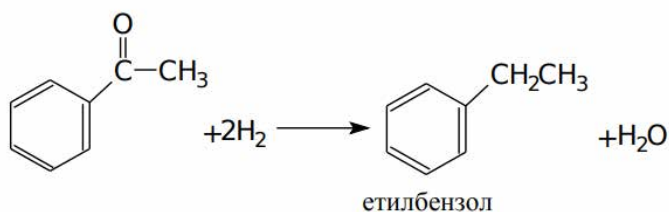
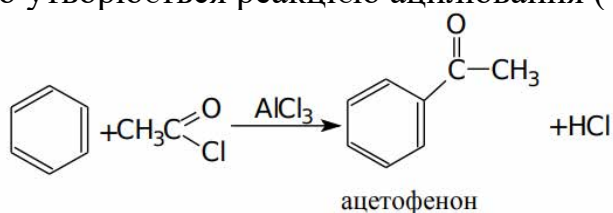
6. Важливий метод отримання гомологів бензолу - це реакція алкилювання у присутності кислот Л'юїса (тригалогенідів металів змінної валентності) – реакція Фріделя - Крафтса - Густавсона (1877 р.):



Галогенпохідні можуть бути замінені в цій реакції алкенами або спиртами. Тоді як каталізатор використовуються мінеральні кислоти: фосфорна, сульфатна, фтористоводнева:



Чисті ароматичні вуглеводні отримують відновленням відповідного ароматичного кетону амальгамованим цинком в соляній кислоті (по Клеменсену). Вихідний кетон легко утворюється реакцією ацилювання (Фріделя – Крафтса):



7.5 Механізми реакцій аренів

Залежно від природи атакуючої частинки елементарної стадії можна виділити три основні механізми реакцій:

- електрофільний (атакуюча частинка заряджена позитивно або має дефіцит електронної густини на реакційному центрі)
- нуклеофільний (атакуюча частинка заряджена негативно або має надлишок електронної густини на реакційному центрі)
- радикальний (атакуюча частинка є вільним радикалом).

Віднесення реагенту до електрофільних, нуклеофільних або радикальних, як правило, не представляє ускладнень, і тому класифікація реакцій за типом реагенту достатньо однозначна.

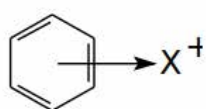
Крім класифікації реакцій по брутто-схемах і типах реагентів використовується розділення реакцій на мономолекулярні і бімолекулярні залежно від того, одна або дві реагуючі частинки беруть участь на стадії, що визначає швидкість реакції. Згідно символіці, введеною англійською школою дослідників, в позначенні реакції указують всі три ознаки. Першим початковою буквою відповідного англійського слова позначається тип брутто-схеми (S – «substitution» заміщення, A – «addition» приєднання, E – «elimination» відщеплення), потім тип реагенту (E – «electrophilic» електрофільний, N – «nucleophilic» нуклеофільний, R – «radical» радикальний), потім цифрою – тип механізму (1 – мономолекулярний, 2 – бімолекулярний). Наприклад: S_{E2} – електрофільне бімолекулярне заміщення, S_{N1} – нуклеофільне мономолекулярне заміщення тощо. Специфіку реакцій ароматичних сполук відображають знаком «Ar», наприклад S_{NAr} – нуклеофільне ароматичне заміщення.

Найбільш поширеним типом реакцій для ароматичних сполук є заміщення, тому далі будуть розглянуті механізми електрофільного, нуклеофільного і радикального заміщення в ароматичному ряду.

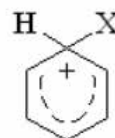
Механізм електрофільного заміщення в бензольному ядрі.

Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ряду – основний метод перетворення ароматичних вуглеводнів (бензолу, нафталіну і ін.) в їх заміщені. В якості електрофільного реагент може виступати як позитивно заряджена частинка X^+ , так і нейтральна молекула із зниженою електронною густиною на атомі, який утворює ковалентний зв'язок з атомом вуглецю ароматичного кільця.

Відповідно до уявлень, що склалися, реакції електрофільного заміщення в ароматичних сполуках протікають з проміжним утворенням двох типів частинок, що отримали назву π -комплексів і σ -комплексів (інтермеделіатів Уеланда).



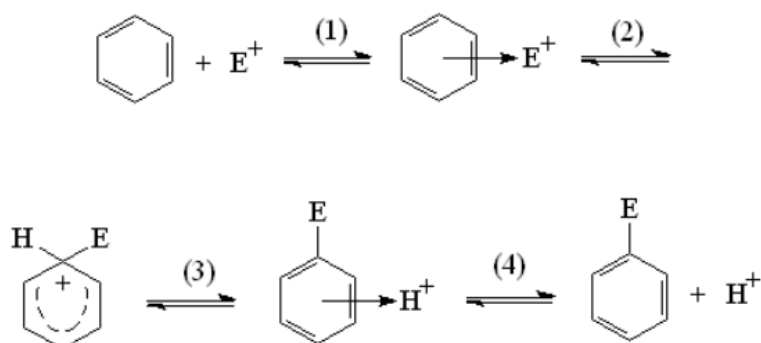
π -комплекс



σ -комплекс

Реакції ароматичного електрофільного заміщення, зазвичай є реакціями другого порядку, тобто мають перший порядок по ароматичному субстрату і перший порядок по електрофільному реагенту. Резюмуючи вище сказане електрофільне заміщення в спрощеному вигляді можна розглядати як двохступеневу реакцію «приєднання – відщеплення», проте найімовірніше механізм елек-

трофільного заміщення в ароматичних сполуках може бути представлений чотирма послідовними елементарними стадіями за наступною схемою:



- 1) утворення π -комплексу між вихідною сполукою і електрофілом (E^+);
- 2) перетворення π -комплексу в σ -комплекс;
- 3) перехід σ -комплексу в π -комплекс між кінцевим продуктом і частинкою (найчастіше протоном H^+), що йде;
- 4) перетворення π -комплексу на кінцевий продукт.

Механізм нуклеофільного заміщення в бензольному ядрі.

При нуклеофільному заміщенні при ароматичному атомі вуглецю утворюється ковалентний зв'язок з нуклеофільним реагентом Y^- , а група, що заміщається, X йде разом з парою електронів. Частиною, що заміщається, зазвичай є атом галогену або яка-небудь інша група, здатна утворювати достатньо стабільний аніон.

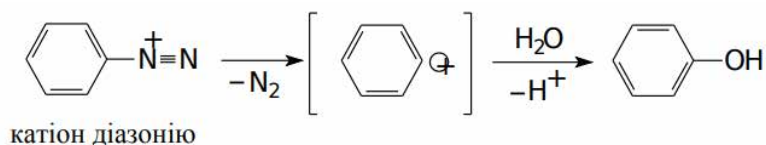
Відомі механізми реакцій нуклеофільного ароматичного заміщення різноманітніші, ніж механізми реакцій електрофільного заміщення. Крім механізму «приєднання – відщеплення» з утворенням σ -комплексів реалізуються механізми «відщеплення – приєднання» з проміжним утворенням ариона або арилкатиона і механізми за участю радикальних частинок.

Порівняно легке нуклеофільне заміщення відбувається в тих ароматичних сполуках, у яких в *орто*- або *пара*-положеннях по відношенню до реакційного центру є електроноакцепторний замісник. Присутність останнього полегшує утворення зв'язку нуклеофіла з атомом вуглецю ароматичного кільця і стабілізує перехідний стан, що утворюється. Реакції такого типу називають реакціями активованого ароматичного нуклеофільного заміщення S_{NAr} .

В якості електроноакцепторної групи, що активує, нуклеофільне ароматичне заміщення, найчастіше виступає нітрогрупа, у меншій мірі активуючою дією володіють групи SO_3H , COOH , CN тощо.

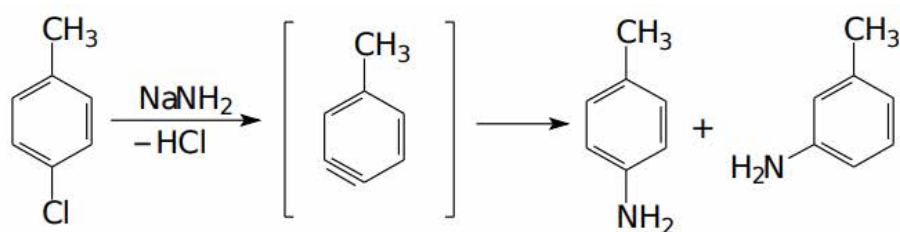
Відомий ряд механізмів, по яких відбуваються реакції нуклеофільного ароматичного заміщення.

По механізму S_{N1} протікає розкладання солей діазонію у водних розчинах відповідно до схеми:

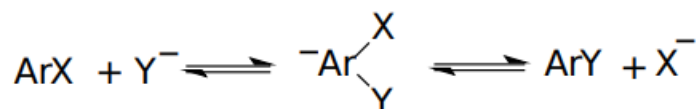


У разі ароматичних сполук, реакційний центр яких не активований електрооакцепторними замісниками, нуклеофільне заміщення протікає через проміжне утворення дегідроаренів (аринів). Арини, що утворюються, володіють високою реакційною здатністю і легко приєднують нуклеофіли. При цьому нуклеофіл з рівною імовірністю вступає в будь-яке з двох положень, зв'язаних потрійним зв'язком.

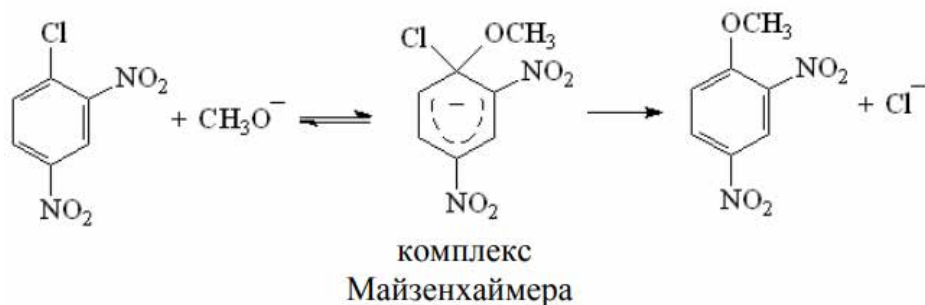
Наприклад, при взаємодії 4-хлортолуола з амідом натрію спочатку відбувається відщеплення хлороводню з утворенням дегідротолуолу (арину), а потім приєднання аміногрупи в *пара*- і *мета*- положення за рівнянням:



Переважає число реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення протікає як реакція $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (або $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$, оскільки процес бімолекулярний), по механізму «приєднання – відщеплення». На першій стадії нуклеофільний реагент приєднується до ароматичної сполуки з утворенням σ -комплексу; на другій стадії відбувається розпад σ -комплексу з утворенням продукту реакції і виділенням групи, що заміщується, або атома у вигляді аніона:



Відповідно до розглянутого механізму взаємодія 2,4-динітрохлорбензолу з метоксиданіоном протікає з проміжним утворенням σ -комплексу (комплекс Майзенхаймера):



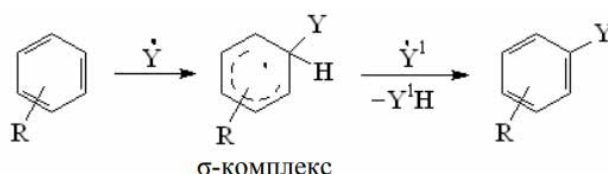
Існування комплексів Майзенхаймера вказує на двохстадійний механізм ароматичного нуклеофільного заміщення. Проте найбільш вагомим аргументом на користь механізму «приєднання – відщеплення» є той факт, що при взаємодії активованих ароматичних сполук з первинними і вторинними амінами спо-

стерігається загальний основний каталіз.

Механізм радикального заміщення в бензольному ядрі.

Радикальне ароматичне заміщення відбувається під дією радикалів, що виникають при гомолітичному розщеплюванні ковалентного зв'язку. Кількість радикальних частинок, атака яких може приводити до заміщення в ароматичному ядрі, обмежено в порівнянні з кількістю електрофільних і нуклеофільних реагентів. Зазвичай використовують вуглецеві (арильні, алкільні, ацильні) або кисневі (гідроксильні, ацилоксильні) радикали, а також нітратні (амонієві) катіон-радикали.

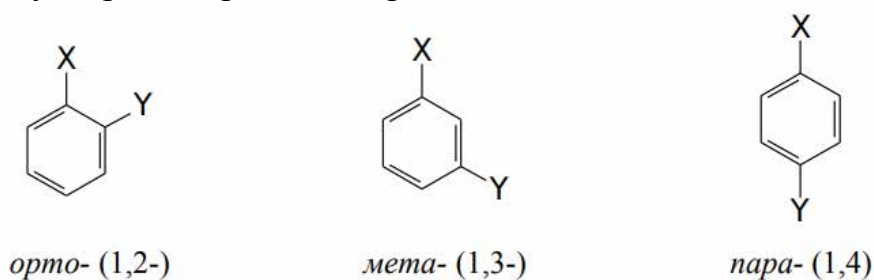
Вільнорадикальне ароматичне заміщення є неланцюговою реакцією, що протікає по схемі «приєднання – відщеплення»:



На першій стадії радикал приєднується до молекули ароматичної сполуки з утворенням радикального σ-комплексу, який на другій стадії взаємодіє з таким же або іншим радикалом, віддаючи атом водню і перетворюючись на продукт заміщення. Одностадійний механізм з синхронним зв'язуванням радикала і відривом атома водню виключається.

7.6 Правила орієнтації монозаміщених аренів

Для бензолу через рівноцінність всіх положень в його кільці при електрофільному заміщенні в молекулі виходить тільки один продукт – монозаміщений бензол, проте при реакції монозаміщеного бензолу з електрофільними реагентами можливе утворення трьох ізомерів:



При отриманні ді-, а тим більше три-заміщених бензолу необхідно знати закономірності, які визначають місце вступу нового замісника і співвідношення отриманих ізомерів. Встановлено, що другий замісник вступає в положення, визначене в основному природою наявного в бензольному кільці замісника, а не природою групи, що вводиться.

Як вже було сказано, стадією, що визначає швидкість електрофільного заміщення, є утворення σ-комплексу. Отже, для визначення легкості протікання заміщення по тому або іншому напрямку слід розглянути будову відповідних σ-комплексів і з'ясувати легкість їх утворення.

Таким чином є два типи замісників:

- *орто*- і *пара*- орієнтуючі (електронодонорні) заступники першого роду;
- *мета*-орієнтуючі (електроноакцепторні) заступники другого роду.

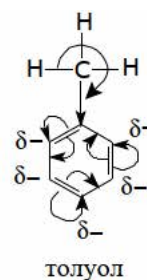
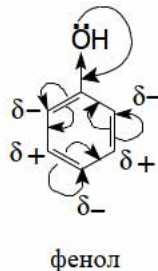
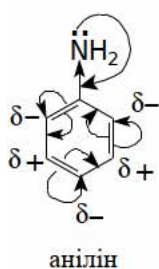
До *орто*- і *пара*- орієнтуючих (електронодонорних) замісників відносяться аміно- і гідроксигрупи і їх заміщені (NH_2 , NHAc , NAlk , NAlk_2 , NHAr , OH , OAlk , OAc), алкільні і арильні групи (CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 і ін.), а також атоми галогенів (F , Cl , Br , I). За наявності в бензольному кільці цих замісників при дії електрофільного реагенту в основному утворюються *орто*- і *пара*-ізомери, *мета*-ізомер утворюється в невеликій кількості.

До *мета*-орієнтуючих (електроноакцепторних) замісників відносяться групи: NO_2 , SO_3H , SO_2R , COOH , CHO , COR , CN , CCl_3 , CHCl_2 , CF_3 , $+\text{NH}_3$, $+\text{NH}_2\text{Alk}$, $+\text{NHAlk}_2$. У присутності цих замісників в основному утворюються *мета*-ізомери, *орто*- і *пара*-ізомери утворюються в незначних кількостях.

При ароматичному електрофільному заміщенні дуже важливо знати вплив наявного замісника, як на загальну швидкість заміщення, так і на швидкість заміщення в різні положення бензольного кільця, що визначає співвідношення ізомерів, які утворюються.

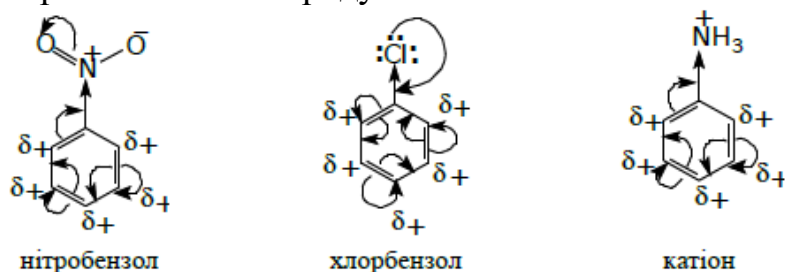
Розподіл електронної густини в молекулах заміщених бензолу в статичному стані (до початку реакції) і в ході реакції має велике значення і впливає на напрям і швидкість реакції. Тоді як в бензолі електронна густина розподілена рівномірно по всій молекулі, введення замісника приводить до перерозподілу електронної густини в результаті індуктивного ефекту (І- ефекту) і мезомерного ефекту (ефекту спряження; М-ефекту).

За наявності замісника, який містить гетероатом, наприклад аміногрупи (молекула аніліну), необхідно розглядати дію двох ефектів – індуктивного і мезомерного. Група NH_2 володіє –І-ефектом, внаслідок чого електронна густина в ароматичному кільці знижується і всі атоми вуглецю набувають часткового позитивного заряду. Проте наявність вільної пари електронів у атома азоту приводить до прояву аміногрупою +М-ефекту. Індуктивний і мезомерний ефекти направлені в протилежні сторони, але мезомерний ефект перевищує індуктивний. Це приводить до виникнення у атомів вуглецю в *орто*- і *пара*-положеннях бензольного кільця молекули аніліну часткових негативних зарядів, а у *мета*-атома вуглецю зберігається незначний частковий позитивний заряд. Аналогічний розподіл електронної густини спостерігається у разі заміщених бензолу, у яких замісниками є алкіл-, диалкіл- і ацилзаміщені аміногрупи, гідрокси- (фенол), алкокси-, ацилоксигрупи і др (електронодонорні замісники I роду).



У молекулі толуолу метильна група проявляє +І-ефектом. Внаслідок цього електронна густина ароматичного кільця підвищена, і всіх атомів вуглецю бензольного кільця набувають часткові негативні заряди. Враховуючи ефект гіперкон'югації, а також спряження р-електронів бензольного кільця, можна прийти до висновку, що електронна густина у *орто*- і *пара*-атомів вуглецю декілька підвищиться, тоді як у *мета*-атома вуглецю знизиться: $\delta_o- > \delta_m- < \delta_n-$.

При розгляді розподілу електронної густини в молекулі нітробензолу також необхідно враховувати дію індуктивного і мезомерного ефектів. Оскільки нітрогрупа володіє –І-ефектом, то всі атоми вуглецю бензольного кільця нестимуть часткові позитивні заряди. Прояв нітрогрупою –М-ефекту приводить до деякого зменшення позитивного заряду у *мета*-атома вуглецю і збільшення позитивного заряду у *орто*- і *пара*-атомів вуглецю: $\delta_o+ > \delta_m+ < \delta_n+$. Аналогічний зсув електронної густини і розподіл зарядів спостерігається в молекулах бензальдегіду, бензойної кислоти, бензолсульфо кислоти і інших сполук що містять електроноакцепторні замісники II роду.



Дещо інакше відбувається зсув електронної густини в моногалогенпохідних (наприклад в молекулі хлорбензолу). Внаслідок великої електронегативності атом хлору володіє великим –І-ефектом. Це приводить до появи часткових позитивних зарядів у всіх атомів вуглецю бензольного кільця. Проте внаслідок прояву +М-ефекту, який поступається за величиною індуктивному ефекту, в *орто*- і *пара*-положеннях ці заряди будуть менші, ніж в *мета*-положенні: $\delta_o+ < \delta_m+ > \delta_n+$.

7.7 Хімічні властивості ароматичних вуглеводнів

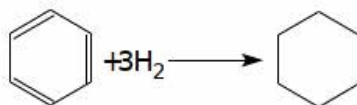
Фізичні властивості. Ароматичні вуглеводні — зазвичай рідини і рідше тверді речовини — володіють сильним специфічним запахом. Температура кипіння бензолу (80,1°C) вища за температуру кипіння гексану (68,8°C).

Температури кипіння ізомерних сполук відрізняються трохи. Ізомери з декількома радикалами киплять при вищих температурах, ніж ізомери з одним, але великим радикалом. Кожна нова СН₂-група підвищує температуру кипіння приблизно на 30°C. Арени майже не розчинні у воді. Вдихання їх пари протягом тривалого часу викликає отруєння.

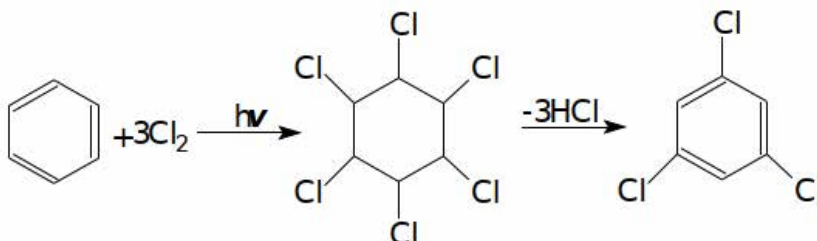
Хімічні властивості. Ароматичні вуглеводні володіють більшою схильністю до реакцій заміщення, чим до реакцій приєднання. Характерна також велика стійкість бензольного кільця до окиснення. Ці особливості в поведінці ароматичних вуглеводнів визначають їх так званий ароматичний характер.

Реакції приєднання.

1. Приєднання до ароматичних вуглеводнів водню відбувається лише у присутності каталізаторів і при підвищеній температурі. При цьому утворюється циклогексан і його гомологи:



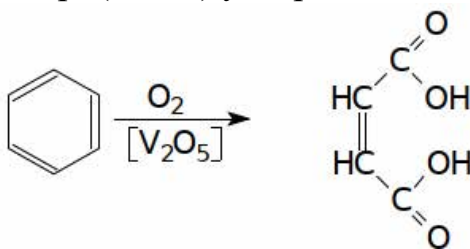
2. На сонячному світлі під впливом ультрафіолетового випромінювання бензол приєднує хлор і бром з утворенням гексагалогенідів. Останні при нагріванні втрачають три молекули галогенводню і дають тригалогенбензоли:



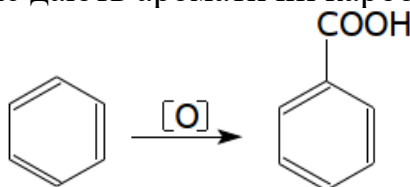
3. Подібно до інших ненасичених сполук бензол приєднує озон, утворюючи триозонід — надзвичайно вибухова речовина. При дії води цей озонід дає три молекули гліюксала:



4. Окиснення. Такі сильні окислювачі, як перманганат калію, біхромат натрію, азотна кислота на холодну на бензол не діють. При окисленні бензолу киснем повітря на каталізаторі (V_2O_5) утворює малеїнову кислоту:



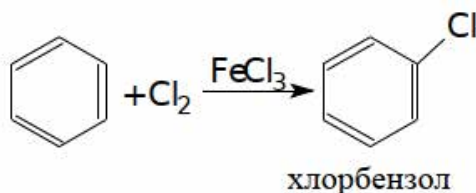
Гомологи бензолу при дії звичайних окислювачів незалежно від довжини бічного ланцюгу найчастіше дають ароматичні карбонові кислоти:



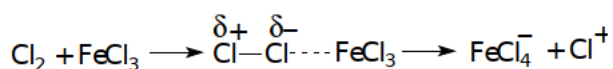
Реакції заміщення. Інакше реагує бензол і його гомологи з галогенами у присутності каталізаторів, з нітратною і сульфатною кислотами. У всіх цих випадках має місце заміщення воднів бензольного ядра іншими атомами або

групами атомів.

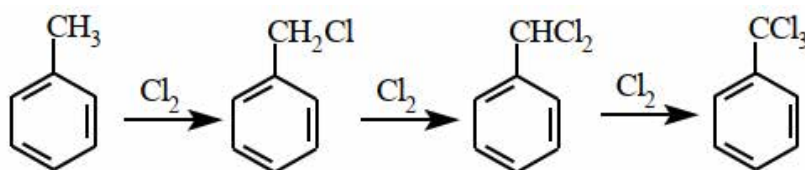
1. При дії на бензол хлору або броду у присутності каталізаторів, наприклад заліза або галогенідів заліза або алюмінію, відбувається заміщення атома водню галогеном:



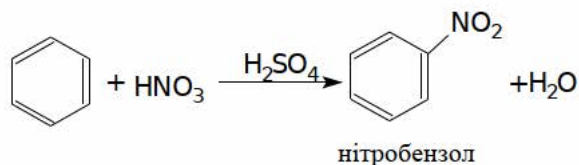
Галогенування аренів з використанням FeCl_3 є гомогенно-каталітичним процесом. Механізм дії каталізатора хлорування в ароматичне ядро в даний час достатньо вивчений. Вважають, що дія каталізатора зводиться до поляризації молекули хлору, в граничному випадку може утворитися хлор- катіон Cl^+



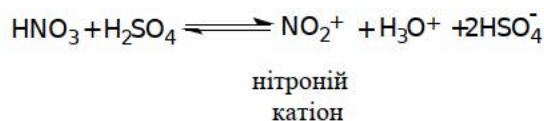
Взаємодія алкіларенів з галогенами у відсутності каталізаторів електрофільного заміщення при підвищених температурах та в УФ- випромінюванні протікає по радикальному механізму по алкільним групам. Галогенування метильної групи метиларенів протікає ступінчасто. Так, при хлоруванні толуолу послідовно утворюються бензилхлорид бензиліденхлорид і бензотрихлорид:



2. Нітрування – це реакція заміщення одного або декількох атомів водню в ароматичному ядрі нітрогрупами ($-\text{NO}_2$) з утворенням нітросполук (ArNO_2). При дії на бензол нітруючої суміші (суміші кислот азотною і сульфатною) відбувається заміщення атома водню нітрогрупою:



Сульфатна кислота потрібна для утворення нітроній катіону (атакуюча частка), яке перебігає відповідно до реакції:

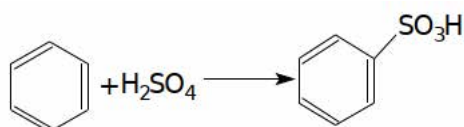


Як нітруючі агенти найчастіше застосовуються наступні сполуки або їх суміші:

- нітратна кислота різної концентрації;

- суміш концентрованої нітратної і концентрованої сульфатної кислот у співвідношенні 1:1 (так звана нітруюча суміш);
- нітрати лужних металів у присутності сульфатної кислоти;
- нітрати металів у присутності оцтового ангідриду і оцтової кислоти;
- нітратна кислота або суміш нітратної і сульфатної кислот з оцтовим ангідридом або льодяною оцтовою кислотою.

3. Сульфування (сульфонірування) – одна з найважливіших реакцій електрофільного заміщення в ароматичних сполуках. В результаті цієї реакції атом водню ароматичної сполуки заміщається сульфогрупою SO_3H і утворюються ароматичні сульфокислоти загальною формулою ArSO_3H :



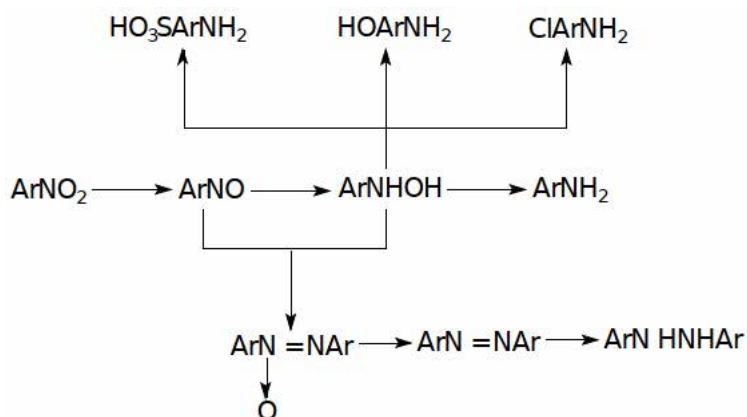
Для проведення сульфування використовують наступні реагенти:

- сульфатну кислоту у вигляді купоросного масла, моногідрату і олеуму – розчину сульфатного ангідриду в моногідраті;
- хлорсульфонову кислоту ClSO_3H ;
- сульфатний ангідрид (триоксид сірки SO_3);
- речовини, що містять зв'язаний SO_3 і здатні його виділяти (наприклад, піридинсульфотриоксид $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$);
- солі сульфїтної кислоти у присутності окислювачів.

4. Відновлення ароматичних нітросполук – це один з основних методів отримання ароматичних амінів, що є важливою групою проміжних продуктів. Ароматичні аміни застосовують в синтезі всіх класів органічних барвників, в синтезі лікарських препаратів, допоміжних речовин для гумової промисловості, для сільського господарства, кіно- і фотоматеріалів тощо.

Відновлення нітрогрупи – це реакція перетворення замісника наявного в молекулі ароматичної речовини.

При відновленні ароматичних нітросполук може бути отриманий ряд продуктів: нітратно-, гідроксиаміносполуки, азокси-, азо-, гидразосполуки і аміни:



Вплив умов відновлення на його результати пояснюється багато-стадійністю цього процесу. В ході відновлення утворюються арилгідрокси-

ламіни, які є надзвичайно реакційноздатними речовинами, здатними взаємодіяти не тільки з відновником, але і з присутніми в реакційній масі ароматичними нітрозосполуками.

Крім того, залежно від рН середовища і природи відновника утвореного арилгідроксиламіну здатні зазнавати різні перетворення. При відновленні металами в сульфатній кислоті арилгідроксиламіносполука, що утворюється, переходить в аміногідроксисполуку, тобто разом з відновленням нітрогрупи в молекулу вводиться гідроксигрупа. При відновленні металами в хлороводневій кислоті часто утворюються хлорзаміщені аміни, тобто разом з утворенням аміногрупи в ядро вступає атом хлору. В деяких випадках разом з відновленням нітрогрупи в ароматичне ядро вступає сульфогрупа; при цьому утворюються аміносульфо кислоти.

Таким чином, змінюючи умови відновлення, вибираючи необхідний відновник, можна змінювати спрямування процесу відновлення у бік утворення того або іншого цільового продукту.

8. Галогенпохідні вуглеводнів

Галогенпохідними вуглеводнів називаються продукти заміщення одного або декількох атомів водню в молекулі вуглеводню на галогени.

Органічні сполуки можуть містити в собі атоми будь-якого галогену (фтору, хлору, броду, йоду) в різних кількості і сполуках.

8.1 Класифікація галогенпохідних

В зв'язку з великою кількістю органічних сполук, що містять галогени, їх класифікують таким чином:

- за характером органічного радикала R: галогенпохідні вуглеводнів; галогенпохідні, які містять в молекулі інші функціональні групи, тобто сполуки зі змішаними функціями;
- за галогенами: фтор-, хлор-, бром- та йодпохідні;
- за кількістю атомів галогену в молекулі: моногалогенпохідні; дигалогенпохідні; полігалогенпохідні.

8.2 Ізомерія і номенклатура

Вона залежить від двох факторів: від будови вуглецевого ланцюга та від положення в ньому галогену. Тому число ізомерів в них набагато більше, ніж у відповідних їм вуглеводнів. Наприклад, ізомерія галогенпохідних починається з третього члена гомологічного ряду - пропану (у алканів, як відомо, з бутану). При заміщенні в ньому атома водню на галоген, отримуємо два ізомерних галогенпохідних:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$
первинний бромистий
пропіл; 1-бромпропан

$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$
вторинний бромистий
пропіл; 2-бромпропан

Номенклатура. Назви моногалогенпохідних часто отримують від назв відповідних одновалентних радикалів (алкілів), додаючи до назви радикала слова: хлористий, бромистий тощо. Так, CH_3Cl називається хлористим метилом

Назви простих двовалентних радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів водню від двох сусідніх атомів вуглецю, звичайно отримують від назв відповідних алканів, додаючи до них закінчення *-ен*:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$
хлористий етилен

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$
хлористий пропілен

Назви радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів водню від крайнього атома вуглецю, мають закінчення *-іден*.

Вуглеводневий радикал дигалогенпохідних, в яких атоми галогену знаходяться біля двох крайніх атомів вуглецю, складається з ряду залишків $-\text{CH}_2-$ або метиленів, відповідно утворюються і їх назви:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$
хлористий триметилен

$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$
бромистий пентаметилен

Галогенпохідні, в яких всі атоми водню, що входять до складу молекули, заміщені на галогени, називаються пергалогенпохідними:

CF_3CF_3
перфторетан

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$
перфторетилен

Номенклатура ІЮПАК утворює назви галогенпохідних сполук від назв вуглеводнів, причому попереду ставиться назва галогену і цифра, що позначає, при якому атомі вуглецю від початку ланцюга знаходиться галоген:

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$
2-хлорпропан

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$
4-бромбутен-1

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$
1-хлор-2-метилпропан

Ди- та полігалогенпохідні називаються за тими ж правилами, що і моногалогенпохідні:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$
1,2-дихлоретан

$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$
1,1-дихлоретан

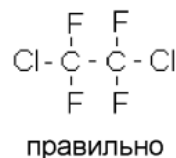
Фторованим вуглеводням при найменуванні дають шифри для того, щоб уникнути помилок, які могли б виникнути при використанні нефахівцями систематичних назв. Шифр складається з трьох цифр: якщо перша з них - нуль, тоді вона опускається. Цифри мають такі значення:

- перша - на одиницю менше числа атомів вуглецю (нуль опускається);
- друга - на одиницю більше числа водневих атомів;

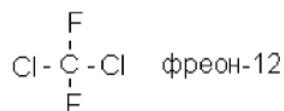
- третя - число атомів фтору.

Решта атомів - це атоми хлору, необхідні для створення насиченої молекули.

Розглянемо, як за допомогою цих правил розшифрувати назву фреону-114. Перша цифра показує, що існує два атоми вуглецю. Друга показує, що атомів водню немає, а третя показує наявність чотирьох атомів фтору. Останні два атоми - хлор. На закінчення треба знати, що атоми фтору розподіляються в фреонах по можливості симетрично, тому фреон-114 може мати із двох формул тільки одну:

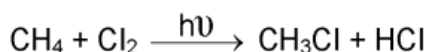


Розглянемо також фреон-12. Відсутній нуль показує на те, що в сполуці один атом вуглецю, цифра 1 показує на відсутність водню, цифра 2 - на наявність двох атомів фтору. Доповнюючи формулу атомами хлору, отримуємо:



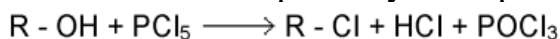
8.3 Методи одержання галогенпохідних

1. *Реакція фотолітичного галогенування (дія на насичені вуглеводні галогеном та світлом):*

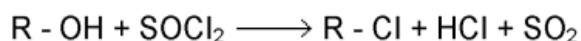


Заміщення може йти і далі з утворенням полігалоїдних сполук. Із галогенів енергійніше за інших діє фтор, однак, ця реакція проходить досить бурхливо і часто супроводжується вибухами і обвуглюванням речовини, тому цей спосіб застосовується для препаративних цілей тільки в особливих, ретельно розроблених умовах. Вельми енергійно діє хлор, менш енергійно - бром і йод.

2. *Синтез із спиртів.* Заміщення гідроксилу в спиртах на галоген:

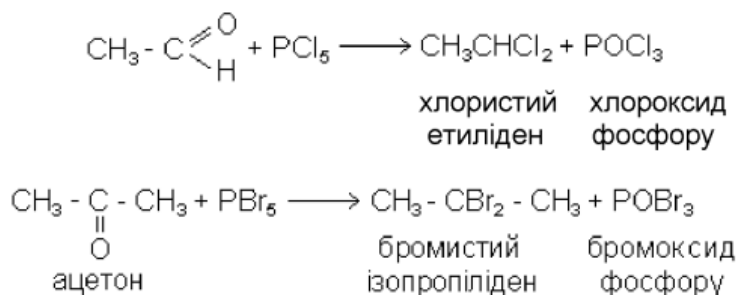


Остання реакція - оборотна. Щоб змістити рівновагу праворуч, використовують концентровані кислоти і насичують спирт газоподібними галогенводнями. Добрі результати отримують, діючи на спирти хлористим тіонілом SOCl_2 :

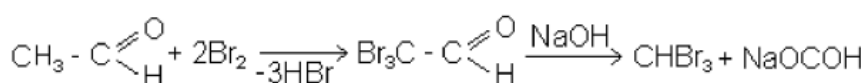


В цьому випадку всі побічні речовини являють собою газоподібні сполуки, добре розчинні у воді і тому легко відділяються від утвореного галогеналкілу.

3. Синтез із альдегідів і кетонів. Це загальний метод синтезу дигалогенопохідних з двома атомами галогену біля одного атома вуглецю:

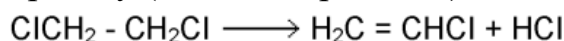


Дією відповідного галогену в лужному розчині на ацетальдегід отримують гало-форми (CHCl_3 - хлороформ, CHBr_3 - бромформ, CHI_3 - йодоформ):



4. Утворення ненасичених галогенопохідних вуглеводнів:

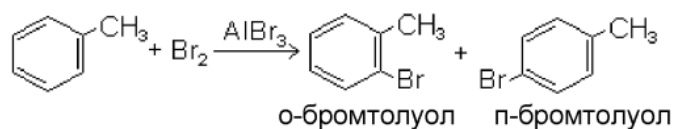
а) Крекінгом дихлоретану (каталізатор Al_2O_3):



б) приєднанням хлористого водню до ацетилену. Спосіб використовується в країнах, бідних нафтою, для яких етилен, відповідно менш доступний:



5. Синтез ароматичних галогенопохідних. В алкілбензолах в залежності від умов реакцій заміщення водню галогеном може відбуватись як в ядрі, так і в боковому ланцюгу. Розглянемо галогенування толуолу. При дії на нього бром у присутності каталізаторів (Fe, Al та ін.) при низьких температурах бромовання йде переважно в ядро:



8.4 Природа зв'язку вуглець-галоген

В насичених вуглеводнях, наприклад, в етані електронна пара, що зв'язує два атоми вуглецю і утворює ковалентний зв'язок, розташована симетрично між ними. В насичених галогенопохідних атоми вуглецю і галогену також поєднані ковалентним зв'язком. Однак внаслідок більшої спорідненості до електрона галогену, ніж вуглецю, електронна пара, що утворює зв'язок, зміщується частково до галогену. В результаті такого зміщення біля атома вуглецю електронна

густина зменшується, а біля атома галогену - підвищується, тобто відбувається поляризація ковалентного зв'язку. Треба відзначити, що електронна пара зміщується тільки в межах даного зв'язку, що позначається стрілкою в напрямку атома, до якого проходить зміщення.

Поляризований ковалентний зв'язок займає проміжне положення між ковалентним та іонним зв'язком. Поляризація зв'язку вуглець-галоген викликає поляризацію сусідніх зв'язків вуглець-вуглець та вуглець-водень. Ця поляризація передається по ланцюгу атомів і згасає в міру віддалення від атома, що викликає поляризацію. Розглянутий вид взаємного впливу атомів називається індукційним ефектом і позначається буквою I. Зміщення електронної хмари від вуглецю до замісника прийнято вважати негативним індукційним ефектом (-I), а зворотне зміщення (яке також може мати місце) - позитивним індукційним ефектом (+I).

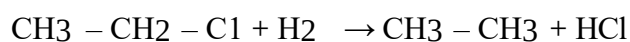
8.5 Властивості галогенопохідних

Фізичні властивості. Нижчі алкілгалогеніди - газоподібні речовини, середні - рідини, вищі - тверді тіла. Розглядаючи температури кипіння деяких галогеналкілів, що відносяться до нормальних первинних сполук, легко помітити, що у йодзаміщених сполук температура кипіння вища, ніж у відповідних бромзаміщених і хлорзаміщених.

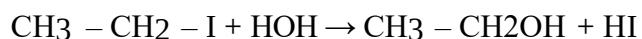
Цікаво відзначити, що найбільш важка рідина з відомих органічних сполук -представник галогенопохідних - йодистий метил.

Хімічні властивості. Галоїдні алкіли є одними з найбільш реакційноздатних органічних сполук, тому ними користуються в лабораторіях і в техніці для великої кількості синтезів. Більша частина реакцій галоїдних алкілів полягає в обміні атомів галогену на різноманітні радикали, причому частіше всього атом галогену з'єднується з атомом металу або з атомом водню, а алкіл - з другою частиною молекули реагенту.

1. *Відновлення.* Галогенопохідні відновлюються в парафінові вуглеводні воднем у присутності каталізатора (Pd), або за допомогою відновників наприклад йодоводню:



2. *Гідроліз.* Дією води на галогеналкіли утворюються спирти:



Як було сказано раніше, ця реакція оборотна, тобто може проходити лише до досягнення рівноваги. Для того, щоб реакція йшла в сторону утворення спирту, необхідно брати велику кількість води і виводити утворену галогеноводневу кислоту, додаючи луг, соду або вологий оксид срібла.

Реакції з їдким лугом або вологим оксидом срібла можна зобразити як реакції обміну:

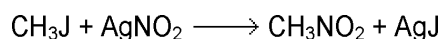


Монофтористі алкіли легко гідролізуються не тільки лугами, але й кислотами, причому нарівні з гідролізом йде частково і відщеплення фтористого водню. Від вторинних та третинних фтористих алкілів фтороводень відщеплюється легше, ніж від первинних.

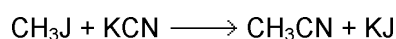
3. *Дія аміаку (амоноліз).* Дією аміаку можна утворити аміни:



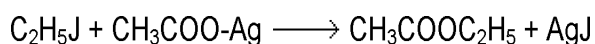
4. *Дія азотистокислого срібла.* При нагріванні з азотистокислим сріблом утворюються нітросполуки:



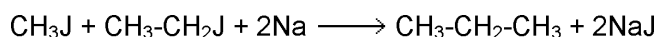
5. *Дія ціанідів.* З ціанідами металів утворюються органічні ціаністі сполуки -нітрили та ізонітрили:



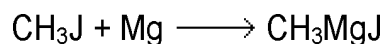
6. *Утворення складних ефірів.* З срібними або іншими солями кислот утворюються складні ефіри:



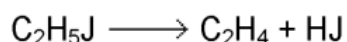
7. *Дія натрію.* Дією натрію утворюються парафінові вуглеводні з більшим числом атомів вуглецю (реакція Фріделя - Крафтса):



8. *Дія магнію.* При дії магнію в присутності безводного діетилового ефіру утворюються розчини, що містять змішані магнійорганічні сполуки (*реактиви Грин'яра*):



9. *Відщеплення галогеноводнів.* При дії концентрованих розчинів їдких лугів від молекули галогеналкілу (за винятком галогенметилів) може відщеплюватись молекула галогенводню, причому утворюються етиленові вуглеводні:



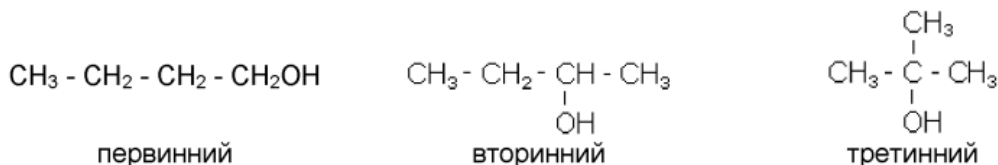
9 Спирти

Досі ми вивчали органічні речовини, утворені двома елементами - вуглецем і воднем. Відомо багато речовин, у складі яких поряд із цими елементами входить кисень. З них ми розглянемо перш за все клас спиртів.

Термін "спирти" виник у часи алхімії. Він вживався щодо всіх летких речовин, які нібито перетворювалися на "дух" (лат. "спірітус" - дух). Так розчин аміаку називали нашатирним спиртом; леткий продукт, що виділяється з вина, - винним спиртом і т.п. Пізніше спиртами стали вважати органічні оксипохідні. Слід врахувати, що в органічних сполуках кисень здебільшого двохвалентний, однак, приєднуючи електрон, він може стати одновалентним негативним, а, віддаючи його, - трьохвалентним позитивним.

9.1 Класифікація і номенклатура спиртів

Спиртами називаються похідні вуглеводнів, що містять групу або декілька груп -ОН, яка називається гідроксильною групою, або гідроксилом. В залежності від кількості гідроксильних груп у молекулі відрізняють одно-, дво-, три- і багатоатомні спирти. Число ізомерів і характер ізомерії у спиртів такі ж, як і в моногалогеналкілів. Спирти можна також класифікувати за органічним радикалом, пов'язаним з гідроксилом, тобто таким же чином, як і вуглеводні: насичені спирти; насичені (ациклічні і циклічні); ароматичні спирти і т.п. Крім того, спирти класифікують за характером атома вуглецю, з яким пов'язаний гідроксил, тобто первинні, вторинні і третинні спирти:



Номенклатура спиртів

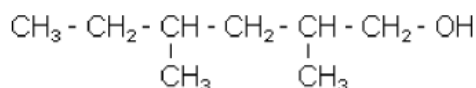
За історичною тривіальною номенклатурою назви спиртів походять від назв радикалів. Власне тому $\text{CH}_3\text{-OH}$ називається метиловим спиртом, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ - етиловим, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$ - аміловим, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ - третбутиловим спиртами.

За номенклатурою ЮПАК назви спиртів будуються за назвою вуглеводню з відповідним числом вуглецевих атомів, до яких додається закінчення *-ол*. При наявності у сполуці більш старших груп гідроксильна група позначається префіксом гідрокси- (окси-). За основний ланцюг обирається найдовший нерозгалужений ланцюг вуглецевих атомів, до складу якого входить атом вуглецю, пов'язаний із гідроксильною групою; якщо сполука є ненасиченою, то до цього ланцюга включається і кратний зв'язок. Слід зазначити, що при визначенні початку нумерації гідроксильна функція має переваги перед галогеном, подвійним зв'язком та алкілом, отже, нумерацію розпочинають з того кінця ланцюга, ближче до якого розташована гідроксильна група:



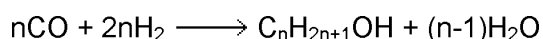
За раціональною номенклатурою спирти розглядаються як похідні найпростішого спирту - метилового, або карбінолу, CH_3OH , заміщенням в його молекулі одного, двох або трьох атомів водню на один, два або три вуглеводне-

вих залишки, або алкіли. Таким чином, етиловий спирт за цією номенклатурою називається метилкарбонілом, третинний бутиловий - триметилкарбінолом і т.д. Назви спиртів, що мають розгалужену будову, виводять від назв спиртів нормально] будови, вказуючи положення бокового ланцюга грецькою літерою: атом вуглецю, при якому знаходиться гідроксил, позначається літерою α , сусідній з ним - літерою β , наступний - літерою γ і т.д. Таким чином:



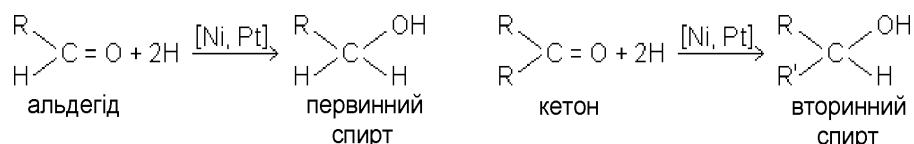
9.2 Методи одержання спиртів

1. *При нагріванні під тиском оксиду вуглецю і водню.* При газифікації кам'яного вугілля іноді до повітря, необхідного для газифікації, додають водяну пару - при цьому відбувається його взаємодія з вуглецем: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. Такий газ називається водяним. Це чудова сировина для синтезу спиртів та інших органічних сполук. У присутності каталізаторів (Fe, Co) утворюється суміш спиртів, що називається синтолом:

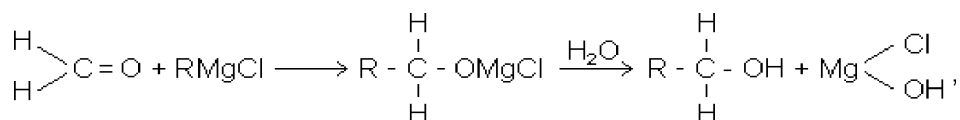


Змінюючи умови процесу, можна одержувати переважно ті чи інші спирти.

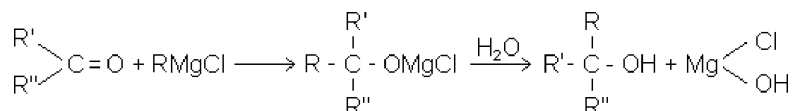
2. *Відновлення альдегідів і кетонів.* Альдегіди перетворюються в первинні, а кетони - у вторинні спирти:



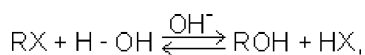
3. *Синтез спиртів з використанням магнійорганічних сполук.* Приєднання магнійорганічних сполук (реактив Грин'яра) до альдегідів і кетонів дає можливість одержувати первинні, вторинні і третинні спирти. Для синтезу первинних спиртів на реактив Грин'яра діють формальдегідом:



Для синтезу вторинних спиртів одним із альдегідів (але не формальдегідом), зрештою, для синтезу третинних спиртів застосовують кетони:



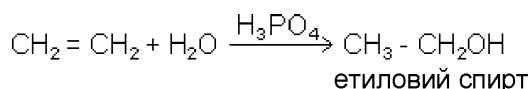
4. Гідроліз моногалогенопохідних водними розчинами лугів. Один із загальних способів введення гідроксильної групи в молекули органічних сполук:



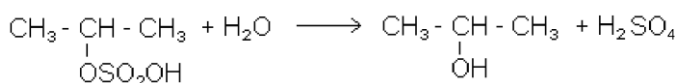
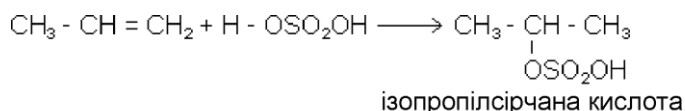
де X - галоген (Cl, Br, J).

Луги прискорюють процес і, нейтралізуючи утворювану кислоту, роблять його необоротним. При цьому вуглецевий скелет молекули залишається незмінним. Оскільки зв'язок C–X не іонний і галогенопохідні малорозчинні у воді, ця реакція відбувається при нагріванні. Здатність до гідролізу залежить від природи галогену, за легкістю відщеплення галогени розташовуються в наступний ряд, що відповідає легкості поляризації зв'язку C – X: фториди << хлориди < броміди < йодиди. Тобто, йодиди гідролізуються легше, ніж броміди і хлориди. Атоми галогену, пов'язані з третинним атомом вуглецю, гідролізуються значно легше, ніж вторинні і первинні галогенопохідні, хоча при цьому йде процес утворення етиленових вуглеводнів.

5. Каталітична гідратація алкенів є основним методом одержання найпростіших спиртів (етилового, ізопропілового); каталізаторами можуть слугувати мінеральні кислоти (фосфатна, сульфатна):



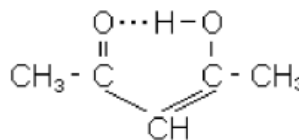
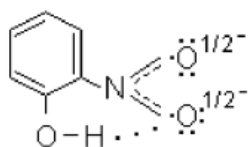
Реакція відбувається шляхом приєднання до алкена елементів кислоти; у відповідності з правилом Марковникова, складний естер мінеральної кислоти, що утворюється:



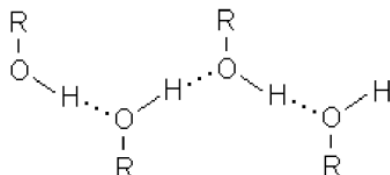
При гідролізі, дає 2-пропанол і сульфатну кислоту.

9.3 Водневий зв'язок. Знаходження у природі

Водневий зв'язок. Водневий зв'язок являє собою особливий вид внутрімолекулярної або міжмолекулярної взаємодії, що здійснюється за участю водню гідроксильної чи аміно-групи органічної молекули і атома, який характеризується великою електронегативністю (F, O, N) і має неподілені електронні пари. Як приклад сполуки, що містить внутрімолекулярний зв'язок (крапові лінії), можна навести ортонітрофенол і єнольну форму ацетил ацетону:



В утворенні міжмолекулярного водневого зв'язку беруть участь декілька молекул органічної речовини, з'єднаних одна з одною водневими місточками. Наприклад, у рідких спиртах (як і в воді), відбувається зв'язування декількох молекул одна з одною через водневі зв'язки:



Енергія утворення водневого зв'язку дуже мала (5-7 ккал/моль), вона значно менша, ніж енергія утворення звичайного ковалентного зв'язку (80- 110 ккал/моль). Природа водневого зв'язку остаточно не встановлена. Наявність водневого зв'язку іноді вельми значно впливає на хімічні і фізичні властивості речовини. Якщо сполука може утворювати водневий зв'язок, то розчинність її більша в розчинниках, здатних у свою чергу утворювати водневий зв'язок. Велике значення має міжмолекулярний водневий зв'язок у хімії біологічно важливих речовин, таких як целюлоза, білки, і в синтетичних поліамідах.

Знаходження у природі. Спирти широко розповсюджені в різних сполуках, головним чином, у вигляді складних ефірів (сполуки з кислотами), а також простих ефірів і в різних інших похідних. До похідних спиртів можна також віднести такі фізіологічні речовини, як жири, вуглеводи, ліпіди, фосфатиди тощо, які в подальшому будуть розглянуті докладніше.

9.4 Властивості спиртів

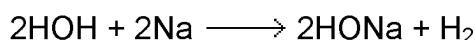
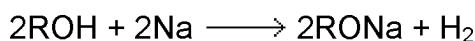
Фізичні властивості. Порівняння фізичних властивостей одноатомних спиртів і вуглеводнів близької молекулярної маси виявляє ряд різких відмінностей, особливо для нижчих членів ряду. Спирти значно менш леткі, мають більш високі температури плавлення і краще розчинні у воді, ніж відповідні вуглеводні; однак відмінності зменшуються зі зростанням молекулярної маси. Нижчі спирти від C1 до C3 змішуються з водою в усіх співвідношеннях; спирти від C4 до C10 погано розчиняються, вищі спирти практично нерозчинні. Запах нижчих спиртів алкогольний. Нижчі гомологи спиртів до C10 - рідини, вищі - тверді речовини.

Внаслідок більшої спорідненості до електронів кисню (3,5), ніж вуглецю (2,5), зв'язок вуглець-кисень поляризований і гідроксильна група є замісником, що має негативний індуктивний ефект (-I-ефект). Відмінність у фізичних властивостях спиртів пов'язана з високою полярністю гідроксильної групи, яка призводить до асоціації спирту за рахунок водневого зв'язку.

Хімічні властивості. Спирти не мають яскраво виражених кислотних або основних властивостей, так як алкільна група є донором електронів, то електронна густина на атомі кисню підвищена і дисоціація зв'язку -ОН проходить у ще меншій мірі, ніж у молекулі води (для спиртів $pK_a=18$). Реакції, у які вступають спирти, можна розбити на такі групи:

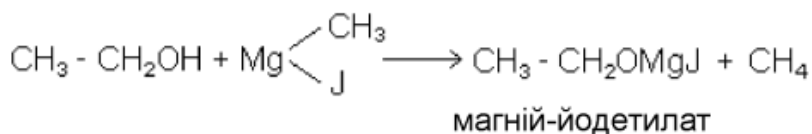
1. *Реакції, які йдуть з участю тільки одного атома водню гідроксильної групи.* Атом водню гідроксилу має певну рухливість і здатен до легкого заміщення.

1) Утворення алкоголятів металів. При дії на спирти лужних металів відбувається, хоч і менш бурхливо, взаємодія, подібна до взаємодії натрію з водою:



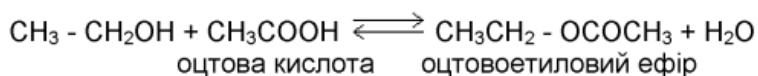
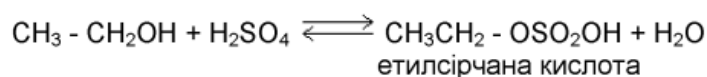
Такого типу металічні похідні спиртів мають загальну назву - алкоголяти, або алкоксиди (метоксид натрію). Алкоголяти лужних металів - речовини з дуже полярним зв'язком O – CH₃.

При дії магнійорганічних сполук спирти утворюють алкоголяти і насичені вуглеводні:



Цю реакцію застосовують для кількісного визначення гідроксильних груп (реакція Церевітинова-Чугаєва).

2) Утворення складних естерів (реакція естерифікації). При нагріванні спиртів з мінеральними чи органічними кислотами утворюються складні естери:



Реакція етерифікації оборотна: вода в присутності кислот або лугів розкладає складні ефіри з утворенням вихідних речовин - кислоти і спирту. Такий гідролітичний розклад ефірів називається реакцією гідролізу. Для одержання складних ефірів часто використовують не карбонові кислоти, а їхні хлорангідриди або ангідриди.

2. *Реакції, що відбуваються з участю гідроксильної групи.* Гідроксильна група спирту в деяких реакціях має відому рухливість і може замішуватися або відщеплюватися.

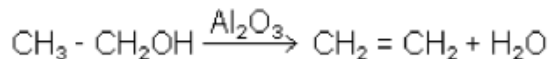
1) При дії неорганічних хлорангідридів на третинні і вторинні спирти. відбувається в основному обмін гідроксилу на галоген:



Обмін гідроксилу на галоген відбувається і при дії PBr_3 і PJ_3 на первинні спирти:

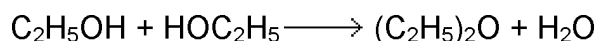


2) Дегідратація спиртів в алкени. Всі спирти (крім метилового) при пропусканні їх парів над нагрітим до 648 К оксидом алюмінію відщеплюють воду й утворюють алкени:

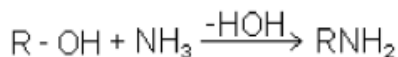


Особливо легко відщеплюється (елімінується) вода від третинних спиртів. Перетворення в алкени відбувається і при нагріванні спиртів з кислотами (щавлевою, фталевою, сульфатною). При цьому попередньо утворюється складний ефір, який при нагріванні до високої температури розпадається на кислоту й алкен.

3) Міжмолекулярна дегідратація. При нагріванні надлишку спирту з сульфатною кислотою або при пропусканні парів спирту крізь порошкоподібний безводний сульфат алюмінію при 473 К поряд із етиленовими вуглеводнями утворюється і простий етер:



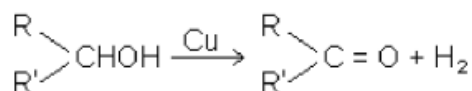
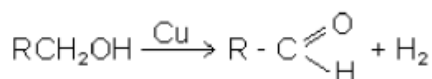
4) Заміна гідроксилу на аміногрупу. В жорстких умовах (573 К, оксид алюмінію) гідроксильна група спиртів може бути замінена на аміногрупу з утворенням первинних амінів:



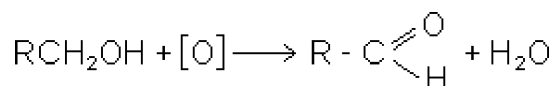
Реакція ускладнюється утворенням вторинних (R_2NH) і третинних (R_3N) амінів в результаті взаємодії спирту з уже утвореними амінами.

3. Реакції окиснення.

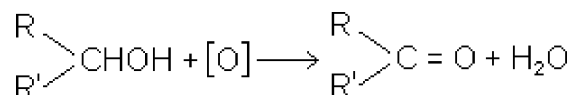
1) Дегідрогенізація (дегідрування) спиртів. При пропусканні парів первинного чи вторинного, але не третинного спирту над металічною міддю при температурі 473-573 К первинні спирти перетворюються в альдегіди (звідси і назва альдегіду: alcohol dehydrogenatus - зневоднений спирт), вторинні в кетони:



2) Окиснення. Реакція окиснення у рідкій фазі цікава як метод синтезу альдегідів, кетонів і карбонових кислот. Застосовується для встановлення будови спиртів. Первинні спирти при окисненні перетворюються на альдегіди і далі на кислоти:



Вторинні - в кетони з тим же числом атомів вуглецю, що і в вихідному спирті:



Окиснення третинних спиртів супроводжується руйнуванням вуглецевого ланцюга й утворенням карбонових кислот. Окиснювачами є хромова суміш, розчини перманганату калію або кисень повітря з участю мідного каталізатора.

10 Карбонільні сполуки (альдегіди і кетони)

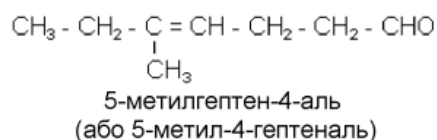
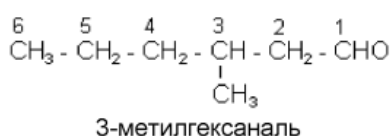
Гідроксисполуки (спирти та феноли) являють собою сполуки, які мають атоми вуглецю в першому ступені окиснення та мають зв'язок – С–О–Н. Другим ступенем окиснення атома вуглецю є карбонільна група, в якій між вуглецем і киснем утворюється С=О-зв'язок. Сполуки, які мають в карбонільний радикал, називаються карбонільними або оксисполуками.

До карбонільних оксисполук відносяться альдегіди та кетони. При розгляді властивостей спиртів було помічено, що сполуки гемінального типу, тобто з двома гідроксильними групами при одному атомі вуглецю (від лат. "gemeni"-близнята), нестійкі й легко відщеплюють від гідроксилів молекули води, утворюючи карбоніл. Якщо обидва гідроксили знаходяться при первинному атомі вуглецю, то утворюється карбоніл альдегіду, а якщо при вторинному - карбоніл кетону. Звідси й виникла назва класу сполук "альдегіди", що означає alcohol de hydrogenatus - спирт без водню.

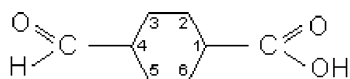
Альдегідами називають органічні сполуки, молекула яких має будову R – C(O)H, а кетонами відповідно R – C(O) R спільним для сполук обох класів є вміст карбонілу; різним: у альдегідів карбоніл зв'язаний з одним органічним радикалом, а у кетонів - обидві валентності карбонілу витрачені на зв'язок з двома органічними радикалами.

Альдегіди та кетони дуже поширені в живій природі і їх похідні відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності. Реакції альдегідів і кетонів дуже подібні, що дозволяє розглядати їх в загальному класі сполук. Загальна формула гомологічного ряду насичених аліфатичних альдегідів і кетонів однакова C_nH_{2n}O.

Номенклатура. Аліфатичні альдегіди називають за найдовшим вуглецевим ланцюгом, додаючи до назви аліфатичного вуглеводню закінчення -аль. Наявність в сполуці двох альдегідних груп позначається закінченням -діаль. Нумерацію ланцюга починають з вуглецевого атома, який належить альдегідній групі. В назві номер при альдегідній групі, як правило, не ставлять:

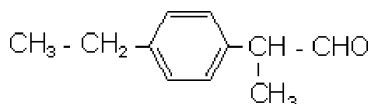


Якщо в сполуці є інша група, яка має перевагу в переліку як головна група, то альдегідну групу в ациклічних сполуках називають "форміл":



4-формілциклогексанкарбонова кислота

Циклічні сполуки з альдегідною групою в боковому ланцюгу розглядають як заміщені аліфатичні альдегіди. Назву утворюють від назви аліфатичного альдегіду і радикала в якості префікса:



2-(4-етилфеніл)пропаналь

Для альдегідів допускаються тривіальні назви, якщо відповідна кислота має тривіальну назву:

формальдегід	CH_2O
ацетальдегід	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$
пропіональдегід	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
акролеїн (акриальдегід)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$
кротональдегід	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$
бензальдегід	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$

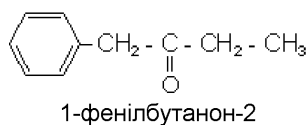
Є винятки, наприклад, гліоксаль $\text{O} = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$. Назви аліфатичних і аліциклічних кетонів утворюють, додаючи закінчення *-он* або *-діон* до назви родоначального вуглеводню:

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ бутанон-2 (або 2-бутанон)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ пентен-4-он-2	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ 2,4-пентадіон (або пентадіон-2,4)
--	--	---

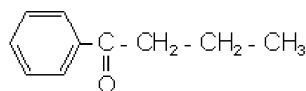
Допускаються назви кетонів за радикальним принципом, при тому називають радикали біля кето-групи в порядку зростання складності і в кінці назви ставлять слово "кетон":

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ метилетилкетон	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ диетилкетон	 феніл-п-толілкетон
---	--	------------------------

Карбоциклічні кетони з кетонною групою в боковому ланцюгу називають за радикалами. Крім того, допускаються назви за аліфатичним кетоном або за циклічною структурою. В останньому випадку боковий ланцюг називається як залишок кислоти. Назва має закінчення *-офенон*, *-онафтон* (тільки для бензолу й нафталіну):



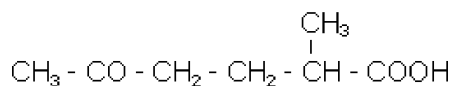
1-фенілбутанон-2



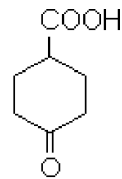
бутирофенон (або 1-фенілбутанон-1)

Кетони $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ і $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$ називаються бензофенон і ацетофенон. Якщо в сполуці є друга група, яка має перевагу при переліку як головна,

то для позначення групи C=O використовують префікс -оксо:



2-метил-5-оксогексанова кислота

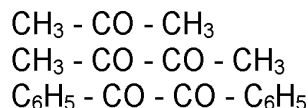


4-оксоциклогексанкарбонова кислота

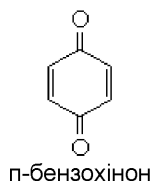
Для деяких кетонів допускаються тривіальні назви.

Зберігаються тривіальні назви радикалів:

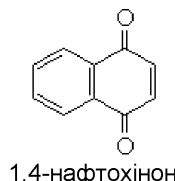
ацетон
діацетил
добензоїл



Дикетони ароматичного ряду з кетонними групами в ядрі називають скороченою назвою ароматичного вуглеводню, додаючи закінчення -хінон. Положення кетонних груп вказують числами або термінами (о-, м-, п-):



п-бензохінон



1,4-нафтохінон

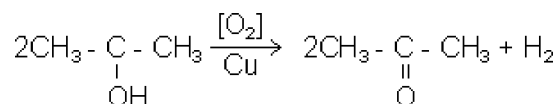
За історичною номенклатурою назви альдегідів і кетонів являють собою похідні від назв кислот. За раціональною номенклатурою альдегіди називаються як похідні оцтового альдегіду. Наприклад, пропіоновий альдегід - метилоцтовий; масляний - етилоцтовий альдегід тощо. Кетони називаються: ацетон - диметил-кетон; бутанон - метилетилкетон.

Класифікація. Аналогічно спиртам альдегіди і кетони можуть класифікуватися за характером органічних радикалів, пов'язаних з карбоною групою, на насичені й ненасичені, ациклічні й циклічні, ароматичні, гетероциклічні тощо. Кетони можуть мати два однакових або різних радикали, тому вони діляться на прості й змішані. В молекулі може знаходитись не одна карбонільна група, а дві й більше, тому діляться ці речовини на моно-, ди-, і полікарбонільні сполуки (наприклад, діальдегіди, дикетони тощо).

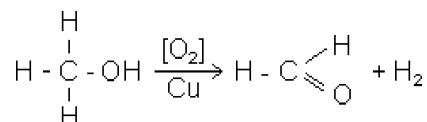
10.1 Способи одержання карбонільних сполук

1. Каталітичне дегідрування спиртів. В газовій фазі відбувається шляхом відокремлення водню від молекули спирту в присутності каталізатора (мідна сітка). Частину водню спалюють киснем, спеціально пропускаючи повітря для підтримки необхідної температури 523 К. За цим методом в промисловості до-

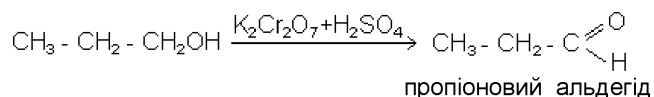
бувають мурашиний альдегід із метанолу:



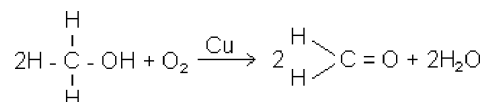
і ацетон із пропанолу-2:



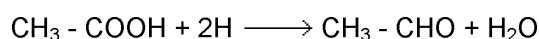
2. *Окиснення спиртів.* Альдегіди і кетони можуть бути отримані окисленням спиртів, причому при окисленні первинних спиртів утворюються альдегіди, а при окисленні вторинних - кетони. Окислення може відбуватись в рідкій та газовій фазах. Під час окислення в рідкій фазі широко використовують хромові кислоти, хромову суміш, а також водні та лужні розчини перманганату калію.



Альдегіди легко окислюються в карбонові кислоти, тому при їх добуванні потрібно чітко дотримуватись умов реакції. Окислення спиртів можливо проводити каталітично - киснем повітря над мідним каталізатором. Цим шляхом в промисловому масштабі отримують головну масу формальдегіду із метанолу:

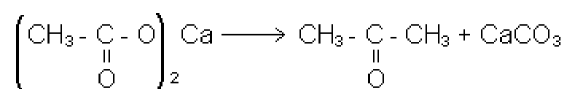


3. *Утворення із одноосновних карбонових кислот.* Альдегіди можна отримати відновленням кислот:



Частіше відновлюють не самі кислоти, а їх похідні, наприклад, хлорангідриди. Для цього застосовують частково отруєну сірчистими сполуками платинову чернь (відновлення хлорангідридів за Розенмундом).

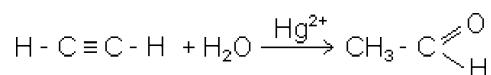
4. *Піроліз карбонових кислот.* Цей метод розвивався із стародавнього методу Піріа - сухої перегонки кальцієвої солі кислоти (або суміші кислот). В свій час метод сухої перегонки ацетату кальцію був єдиним промисловим способом добування ацетону, звідси й назва "ацетон":



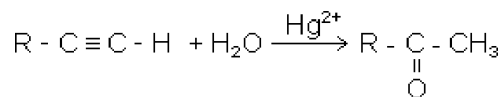
В залежності від будови солі можна отримати симетричні кетони (якщо $R=R'$), або несиметричні ($R \neq R'$). Якщо одна з кислот - мурашина ($R=H$), то утворюються альдегіди. При добуванні несиметричних кетонів із суміші RCO-OH і R'COOH утворюються три кетони: RCOR , RCOR' , R'COR' .

На сьогодні цей спосіб вдосконалено: суміш кислот пропускають над каталізатором, який містить, наприклад, ThO ; при високій температурі утворюється сіль, потім іде піроліз, а карбонат торію знову розкладається до ThO і CO_2 .

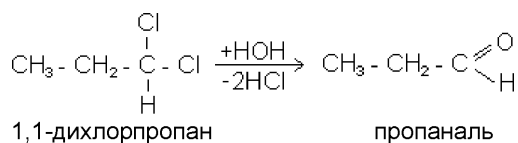
5. *Гідратація ацетиленів.* Ацетилен і його гомологи при дії води в присутності каталізатора (солей двовалентної ртуті) перетворюються в оксосполуки. При цьому тільки ацетилен утворює альдегід, а саме ацетальдегід (реакція Кучерова). Цей спосіб є одним із головних промислових способів добування ацетальдегіду:



Всі гомологи ацетилену утворюють кетони в відповідності з правилом Марковникова:

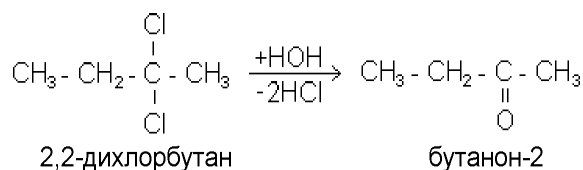
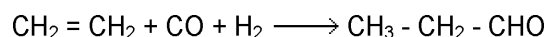


6. *Гідроліз гемінальних дигалогеналканів.* Гідроліз дигалогеналканів (в присутності лугів), у яких обидва атоми галогену стоять біля первинного вуглецю, дає альдегід:

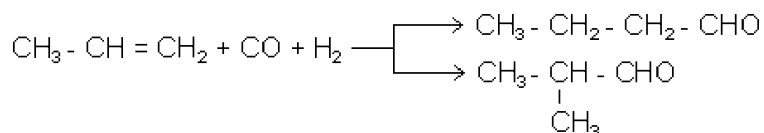


Якщо атоми галогену стоять біля вторинного вуглецю, тоді при гідролізі утворюється кетон:

7. *Взаємодія олефінів з оксидом вуглецю і воднем (оксосинтез).* В присутності кобальтового каталізатора алкени реагують в рідинній фазі при 150- 250 ат і 373-473 К з оксидом вуглецю і воднем. При цьому утворюються альдегіди, наприклад:



або



Фактично каталізатором цієї реакції є карбоніли кобальту, які утворюються при взаємодії кобальту з оксидом вуглецю і діють як гомогенний каталізатор. Одночасно проходить часткова гідратація альдегідів з утворенням первинних спиртів. Цей процес називається оксосинтезом і дозволяє в промисловому масштабі одержувати різні первинні спирти із ненасичених вуглеводнів.

10.2 Властивості карбонільних сполук

Фізичні властивості. Альдегіди і кетони - полярні речовини (дипольні моменти їх близько 2,7 D) з надлишковою електронною густиною на атомі кисню. Практично всі хімічні реакції оксосполук визначаються цим розподілом електронної густини в молекулі, так як в молекулах альдегідів і кетонів на відміну від спиртів немає рухливих атомів водню, їх молекули не асоційовані і температури кипіння значно нижчі, ніж у відповідних спиртів.

В цілому температура кипіння кетонів трохи вища, ніж ізомерних їм альдегідів. Розгалуження ланцюга викликає закономірне зниження температури кипіння. Нижчі члени ряду: ацетон, формальдегід, ацетальдегід – розчинні у воді, вищі альдегіди і кетони добре розчиняються в більшості органічних розчинників (спиртах, ефірах і т.п.). Найпростіший із альдегідів - мурашиний альдегід - газ, добре розчинний у воді; нижчі альдегіди - рідини; вищі - тверді речовини. Нижчі альдегіди мають різкий неприємний запах, а вищі - квітковий і навіть застосовуються в парфумерії.

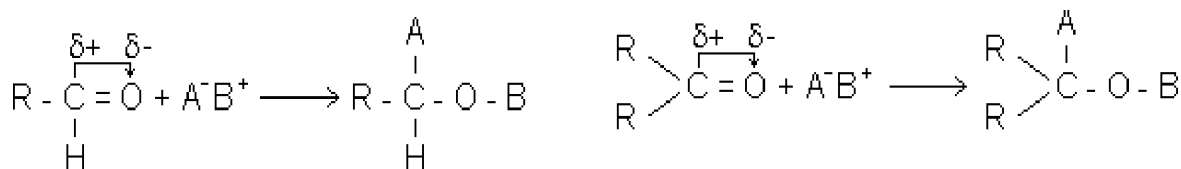
Хімічні властивості. Сполуки, що містять карбонільну групу, відносяться до найбільш реакційноздатних органічних речовин, причому альдегіди більш реакційноспроможні, ніж кетони. Деякі реакції речовин, які містять карбонільну групу, особливо альдегідів, проходять в надзвичайно м'яких умовах. В цьому відношенні вони наближаються до тих численних реакцій, які відбуваються в живих клітинах організмів (тваринних і рослинних), не потребуючи високої температури, ні таких енергетичних агентів, як сильні мінеральні кислоти, луги, металічний натрій, хлор та інші.

Карбонільна група альдегідів та кетонів робить всю молекулу хімічно-активною, підвищено реакційноздатною. Карбонільний вуглець має електро-

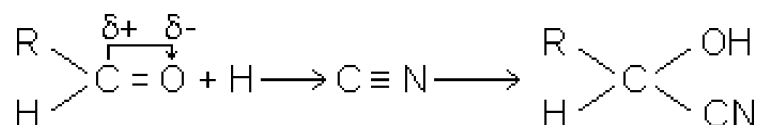
фільні властивості і реагує з нуклеофільними реагентами, а кисень з надлишковим негативним зарядом має нуклеофільні властивості і реагує з електрофільними реагентами. Карбоніл впливає на іншу частину молекули, що викликає зміщення електронної густини зв'язку між іншими атомами (індукційний ефект). При цьому найбільший групи зменшується в міру їх віддалення від карбонілу. Хімічні властивості альдегідів і кетонів обумовлені:

- розривом зв'язку карбонілу і приєднанням до вуглецю негативно зарядженої частини реагенту, а до кисню - позитивно зарядженої;
- повним замощенням карбонільного кисню;
- заміщенням атома водню альдегідної групи (явище, що відрізняє альдегіди і кетони);
- реакціями органічного радикала, пов'язаного з карбонілом.

1. Реакції з розривом подвійного зв'язку карбонілу. Реакції схематично можна зобразити так:

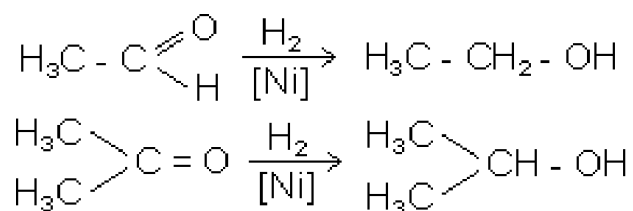


Альдегіди і кетони приєднують синильну кислоту в присутності слідів лугів з утворенням оксинітрилів (ціангідринів):



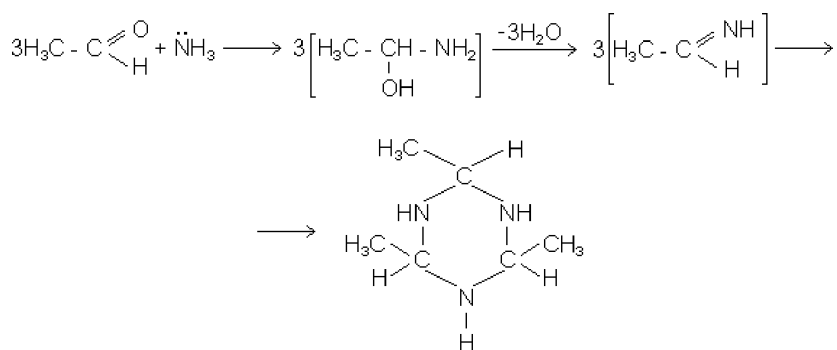
Оксинітрили можуть бути легко перетворені в α -оксикислоти і α -амінокислоти.

2.1 Альдегіди і кетони можуть приєднувати водень (відновлюватись) за подвійним зв'язком, альдегіди дають при цьому первинні спирти, кетони - вторинні:



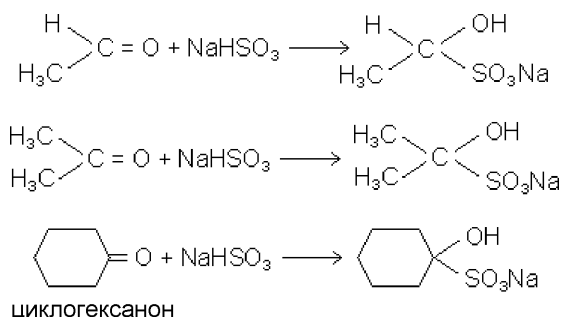
Цю реакцію можна здійснити при пропусканні над подрібненим нікелем, платиною чи паладієм суміші водню з парами альдегіду або кетону чи дуючи воднем в момент виділення.

2.2 З аміаком альдегіди утворюють кристалічні сполуки альдегідаміаки:

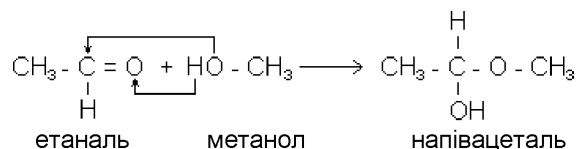


При дії розведених кислот альдегідамиаки дають первинні альдегіди і амонієві солі. Кетони з аміаком в більш жорстких умовах дають продукти складних перетворень.

2.3 Альдегіди і кетони аліциклічного ряду - циклогексанон, циклопентанон і ті з кетонів, які мають метильну групу, зв'язану з карбонілом, тобто



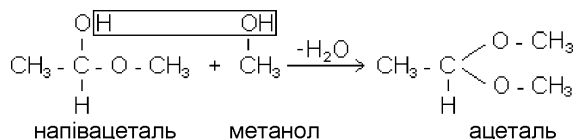
Бісульфітні сполуки - кристалічні речовини, які розщеплюються при нагріванні з розчином соди або розведеними кислотами з утворенням первинних альдегідів і кетонів. Вони служать для виділення альдегідів і кетонів із їх сумішей з іншими речовинами і одержання їх в чистому вигляді. Утворення ацеталів і напівацеталів. Реакція йде легко при обробці альдегідів безводними спиртами або фенолами, при нагріванні в присутності каталізаторів (слідів мінеральних кислот). Подібного типу сполуки із кетонів (напівкеталі та кеталі) утворюються в результаті більш складних реакцій, наприклад, дією на кетони етилових ефірів ортокремнієвої кислоти $\text{Si}(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Ацеталі мають приємний ефірний запах. Реакція має дуже важливе значення в процесах біосинтезу складних сахарів та інших фізіологічно важливих речовин, а також в органічних синтетичних виробництвах. Реакція йде за схемою:



В напівацеталях, які є одночасно спиртом і простим ефіром, атом вуглецю з'єднаний з двома атомами кисню, і тому напівацетальний гідроксил, на відміну від звичайних спиртових чи фенольних гідроксилів, має підвищену активність. Причиною особливої реакційної здатності напівацетального

гідроксилу є перерозподіл електронної густини при наявності двох С - О - зв'язків біля одного атома вуглецю.

В подальшому напівацеталі взаємодіють з другою молекулою спирту за типом утворення простого етеру, перетворюючись в ацеталь:

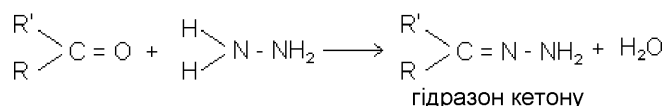
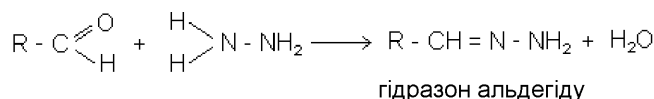
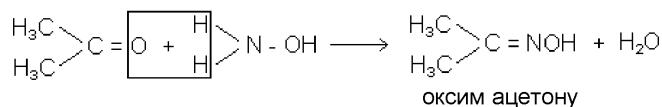
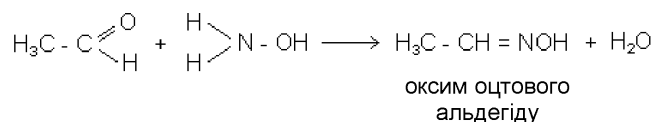


В ацеталях є два ефірних зв'язки біля одного атома вуглецю, тому вони можуть розглядатись як похідні нестійкого двохатомного гемінального спирту. Процеси утворення ацеталей розповсюджені в природі і мають велике значення.

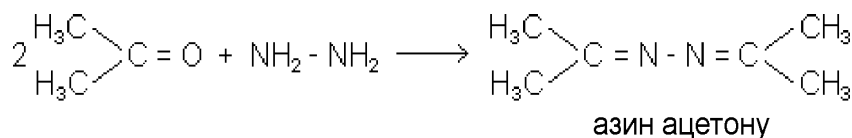
3. Повне заміщення карбонільного кисню.

З гідроксиламіном (NH₂ - OH) альдегіди та кетони дають осими:

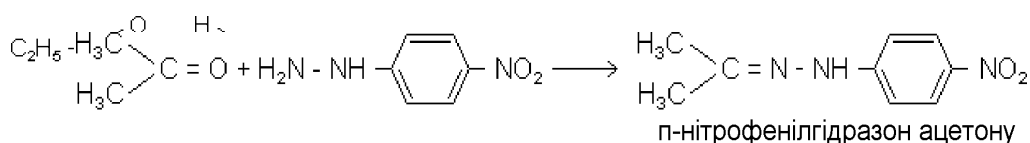
При дії на альдегід і кетони гідразину (NH₂-NH₂) утворюють гідразони:



або азини (при інших мольних співвідношеннях):



Альдегіди і кетони при взаємодії з фенілгідразиним або його похідними, утворюють фенілгідразони:

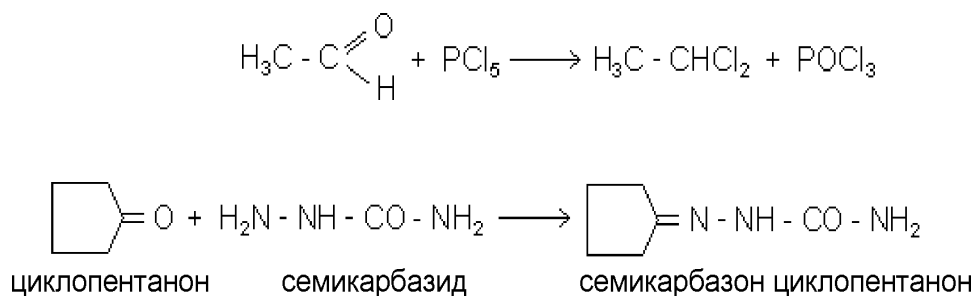


Оксими, гідразони або фенілгідразони гідролізуються водними розчинами

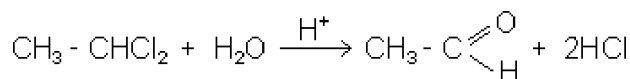
кислот з утворенням вихідних сполук, наприклад:

Оксими і фенілгідразони здебільшого кристалічні речовини з характерними температурами плавлення. Реакцією їх утворення користуються для ідентифікації того чи іншого альдегіду або кетону чи для того, щоб виділити альдегіди і кетони із суміші з речовинами іншого класу. Часто для цих цілей використовують і семи-карбазид:

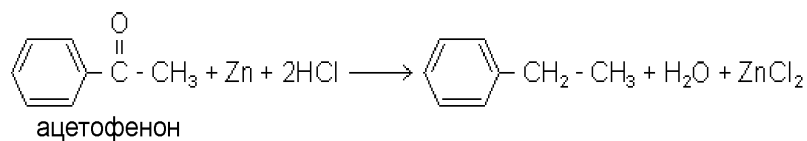
При дії п'ятихлористого чи п'ятибромистого фосфору атом кисню в молекулі альдегіду чи кетону заміщується двома атомами галогену:



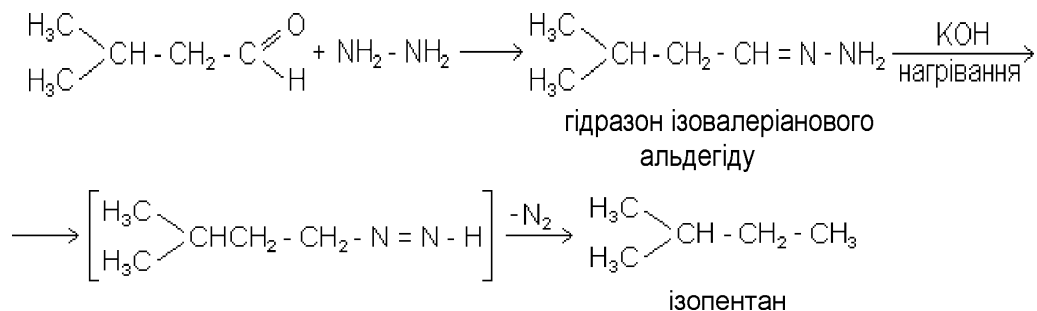
Таким чином, утворюються галогенпохідні вуглеводнів з двома атомами галогену біля одного атома вуглецю, такі дигалогенопохідні, реагуючи з водою в присутності кислот, здатні дати вихідні альдегіди чи кетони:



До реакцій заміщення кисню відноситься і відновлення карбонільних сполук до вуглеводнів. Воно здійснюється або за Клеменсеном (головним чином для ароматичних кетонів) воднем в момент виділення:

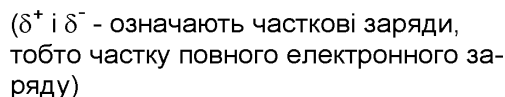


або за реакцією Кіжнера-Вольфа з використанням реакції незаміщених гідразонів з їдкими лугами:



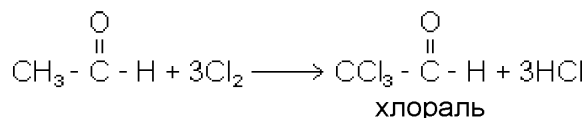
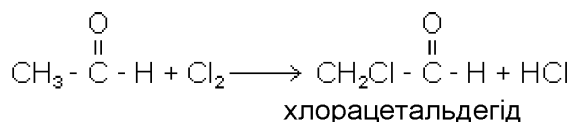
групи: галогенування.

Поляризованість π -зв'язку карбонільної групи і наявність на вуглецевому атомі карбонілу частково позитивного заряду позначається на поведінці атомів водню сусідньої з карбонілом вуглецевої ланки (α -ланка) альдегідів і кетонів.

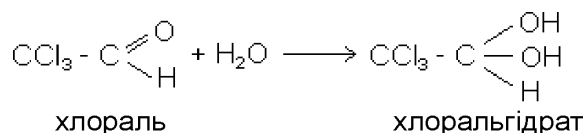


Звичайно, що в системі водневі атоми під впливом сусіднього δ^+ заряду утримуються менш міцно, ніж в вуглеводнях, і легше вилучаються із молекули в вигляді протонів.

Рухливість водню позначається і при галогенуванні. При дії вільного галогену альдегіди і кетони легко хлоруються, бромуються і навіть йодуються в а-положення (реакція іде через снольну форму). У випадку надлишку галогену всі а-водневі атоми можуть бути замінені на галоїд:



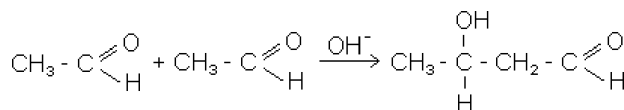
Рідкий хлораль приєднує воду, утворюючи кристалічний хлоральгідрат. Такі гідрати в реакціях поведуть себе як альдегіди.



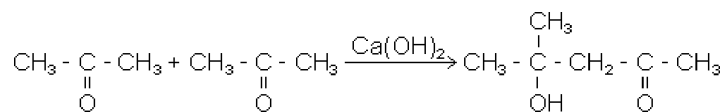
Заспокійлива, снодійна і анестезуюча речовина, в великих дозах проявляє наркотичну дію, ГДК у водоймищах 0,2 мг/л.

5. *Реакція конденсації.* При конденсації оксозв'язків одночасно залучаються до реакції α -метилова група однієї молекули і оксогрупа другої молекули. Альдегіди вступають в ці реакції значно легше, ніж кетони - вже під впливом слабкого лугу або розбавленої кислоти.

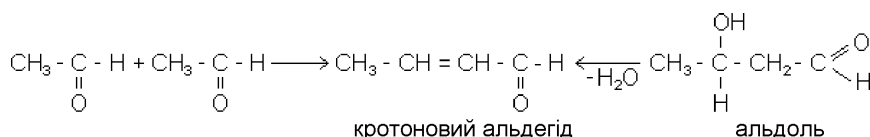
Першою фазою реакції є альдольна конденсація, яка проходить шляхом приєднання α -ланцюга однієї молекули до карбонільної групи другої молекули. При цьому із двох молекул ацетальдегіду одержують альдоль (альдегідалкоголь) звідкіля і з'явився термін альдольна конденсація.



Із ацетону при альдольній конденсації утворюється "ацетоновий" (діацетоновий) спирт:

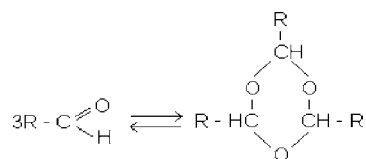


В більш жорстких умовах від продуктів цієї реакції відщепляються вода і утворюється ненасичена оксисполука (із ацетальдегіду - кротоновий альдегід), причому проміжний оксоальдегід або оксикетон звичайно може бути ізольований:



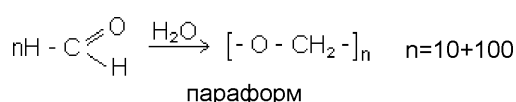
Ця реакція отримала назву кротонової конденсації.

6. *Реакція полімеризації.* Ці реакції характерні тільки для альдегідів. Під впливом мінеральних кислот альдегіди здатні полімеризуватися з утворенням циклічних продуктів:

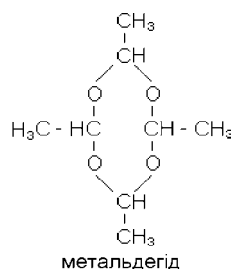
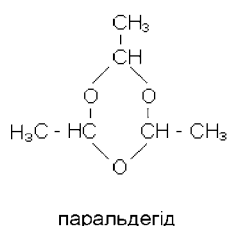


або лінійних полімерних сполук.

Мурашиний і оцтовий альдегіди здатні утворювати лінійні і циклічні речовини. При цьому мурашиний альдегід полімеризується переважно з утворенням лінійного полімерного продукту - параформу:



Мурашиний альдегід може давати і високомолекулярні сполуки - поліформальдегід (поліметиленоксид). Цей полімер з $n=1000$ одержують полімеризацією абсолютно сухого формальдегіду в безводному середовищі в присутності каталізатора (третинні аміни). Поліформальдегід використовується для виробництва синтетичного волокна і різноманітних виробів. Полімеризація альдегідів проходить по іонному механізму (катіонному або аніонному). Оцтовий альдегід під впливом слідів мінеральних кислот утворює циклічний тример (паральдегід) і тетрамер (метальдегід):



11 Карбонові кислоти

У спиртах атом вуглецю знаходиться у 1 ступеню окислення, в альдегідах та кетонах - в 2 (коли дві валентності атома вуглецю пов'язані з атомами кисню), подальше окислення вуглецю, коли три його валентності пов'язані з киснем, спостерігається у карбонових кислот.

Карбоновими кислотами називаються органічні кислоти, кислотні властивості яких пов'язані з присутністю в молекулі одновалентного радикала карбоксилу – COOH.

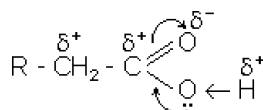
Карбонові кислоти - один з декількох класів органічних кислот. Оскільки багато з них були відкриті при гідролізі жирів, їх часто називають жирними кислотами (ця назва стосується тільки карбонових кислот аліфатичного ряду). Загальна формула карбонових кислот - RCOOH.

11.1 Класифікація карбонових кислот

Карбонові кислоти розрізняють за кількістю карбоксильних груп в молекулі, тобто, як і мінеральні кислоти, за основністю: на одноосновні, або монокарбонові, із однією карбоксильною групою, двоосновні (дикарбонові), трьохосновні (трикарбонові) та багатоосновні (полікарбонові). Крім того, карбонові кислоти класифікують за характером радикала, пов'язаного з карбоксилем: насичені кислоти містять радикал алкану, ненасичені - радикал алкену або алкіну, циклічні - залишок циклоalkanів або циклоалкенів, ароматичні кислоти - арильний радикал тощо.

11.2 Будова карбоксильної групи

Звичайно для карбонілу поляризація подвійного зв'язку C=O сильно зростає за рахунок додаткового стягування вільної електронної пари від сусіднього атома кисню гідроксильної групи:



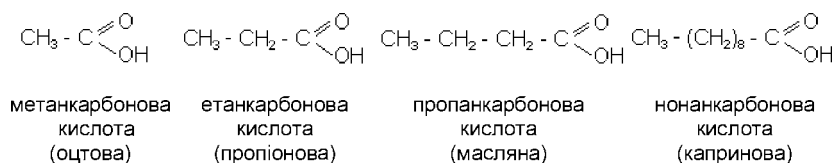
Наслідком цього є значне послаблення зв'язку O-H в гідроксилі і легкість відщеплення атома водню від нього в вигляді протона (H⁺). Поява пониженої електронної густини на центральному вуглецевому атомі карбоксилу приводить також до стягування α -електронів сусіднього зв'язку C – C до карбоксильної групи і появи (як і у альдегідів, так і у кетонів) пониженої електронної густини на α -вуглецевому атомі кислоти.

11.3 Ізомерія і номенклатура

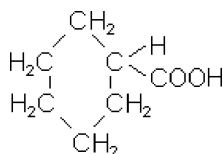
Гомологічний ряд одноосновних насичених кислот має загальну формулу C_nH_{2n}O₂ і починається мурашиною кислотою HCOOH.

Ізомерія. Число ізомерів жирних кислот (як і альдегідів) буде співпадати з числом ізомерів, наприклад, галоїдних сполук і спиртів, які містять в молекулі на один атом вуглецю менше ніж кислота. Кислоти з числом вуглецевих атомів меншим чотирьох не мають ізомерів, для кислот загальної формули $C_5H_{10}O_2$ відомо чотири ізомери. Число ізомерів, як і слід очікувати, збільшується в міру зростання довжини вуглецевого ланцюга.

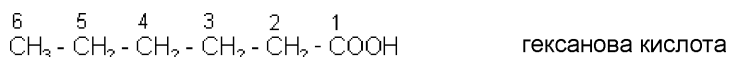
Номенклатура кислот. В науковій і популярній літературі широко використовуються тривіальні назви кислот, дані їм частіше всього за природним джерелом, з якого вони вперше були виділені. Наприклад, мурашина, оцтова і т.п. За одним з принципів раціональної номенклатури за основу береться мурашина кислота $НСООН$, яка називається "карбоновою кислотою", а всі інші називаються за вуглеводнем, радикал якого пов'язаний з карбоксилем. Наприклад:



На сьогодні закінчення "карбонова кислота" використовується тільки в назвах циклічних кислот, наприклад: циклогексанкарбонова кислота:



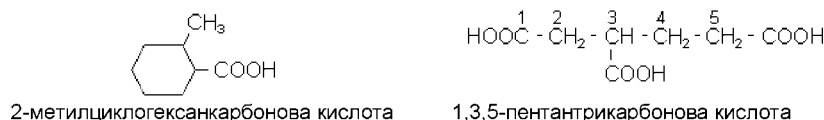
За номенклатурою ЮПАК аліфатичні кислоти називають, додаючи до назви родоначального вуглеводню закінчення *-ова* (або *-діова* кислота). Нумерацію аліфатичних кислот завжди проводять таким чином, щоб найменший номер надавався карбоксильній групі:



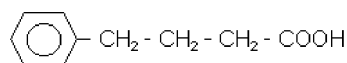
Для простих структур рекомендується застосовувати тривіальні назви. Карбоксильна група може бути позначена префіксом карбокси-, якщо вона приєднана до групи, названої як замішувач, або, якщо в сполуці присутня інша група, яка має перевагу при переліку як головна група:



Групу $-COOH$ можна назвати "карбонова кислота":

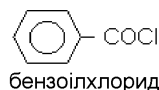
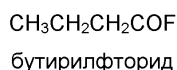
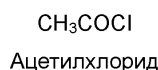


Циклічні кислоти з карбоксильною групою в боковому ланцюгу називають як заміщені аліфатичні кислоти:

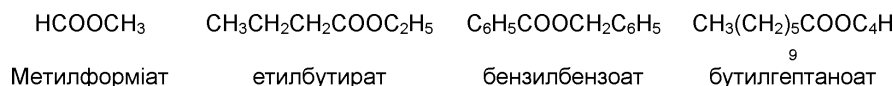


4-фенілбутанова кислота
(або 4-фенілмасляна кислота)

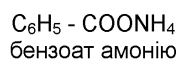
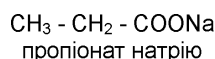
Галогенангідриди кислот називають, додаючи у вигляді префікса до назви радикала назву галогена:



Складні етери називають, додаючи у вигляді префіксу назву спиртового радикала до назви кислоти, в якій закінчення *-ова* замінюється на *-ат* або *-оат*. Для найпростіших кислот використовують тривіальні назви:



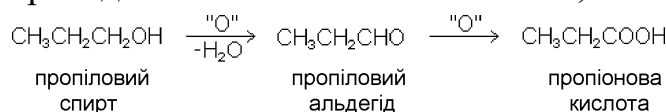
Солі кислот називають, додаючи до видозміненої назви радикала кислоти (в назві закінчення *-іл* замінюють на *-ат*) назву катіона:



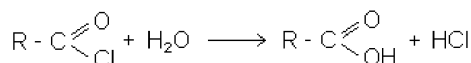
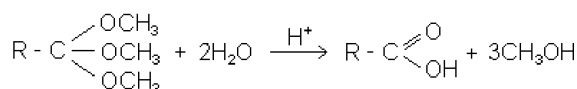
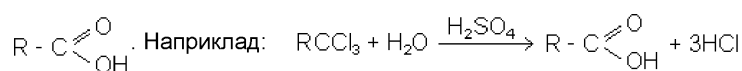
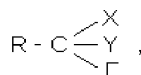
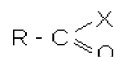
11.4 Способи одержання карбонових кислот

1. Окиснення вуглеводнів, первинних спиртів, альдегідів та кетонів із руйнуванням вуглеводневого скелета. Первинні спирти легко окиснюються через стадію утворення альдегіду, або безпосередньо в кислоти з тією ж кількістю вуглецевих атомів.

Окиснення проводиться сильним окиснювачем, таким, як хромова суміш:



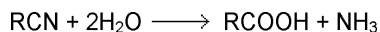
2. Способи, засновані на гідролізі будь-які сполуки типу



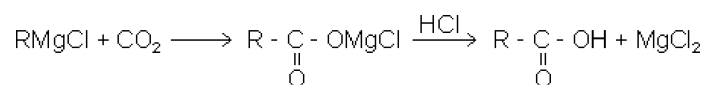
Гідроліз нітрилів кислот має велике значення, як метод синтезу карбонових кислот, так як нітрили легко добувають алкілюванням солей синільної кислоти:



В результаті гідролізу утворюються кислоти, які містять на один атом вуглецю більше, ніж початковий галогеновий алкіл:

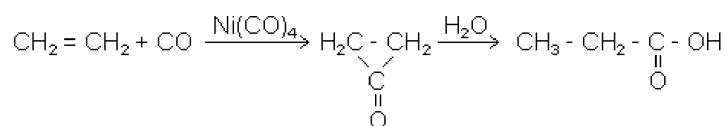


3. *Металоорганічний синтез.* При дії діоксиду вуглецю на металоорганічні сполуки лужних металів, магнію та алюмінію утворюються солі кислот, що містять на один атом вуглецю більше, ніж алкільні групи взятих металоорганічних сполук, які далі розкладаються дією розведеної кислоти:

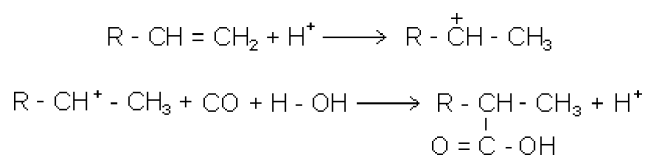


Це один з найважливіших лабораторних способів синтезу карбонових кислот.

4. *Важливе промислове значення має синтез кислот (починаючи з пропіонової) дією на олефіни оксиду вуглецю та води в присутності карбонілу нікелю як каталізатора (синтез Ренне):*



У 1953 році Хааф та Кох відкрили спосіб утворення кислот дією оксиду вуглецю на олефіни в концентрованому розчині сульфатної кислоти. Смісл реакції в алкілюванні оксиду вуглецю утвореним з олефіну та іона водню алкілкатіоном:



В цих реакціях замість оксиду вуглецю можна вводити мурашину кислоту, яка з сульфатною кислотою утворює оксид вуглецю, а сульфатну кислоту можна замінити фторсульфоною або гідратом трифтористого бору $\text{H}^+ (\text{NOBF}_3)^-$.

11.5 Властивості карбонових кислот

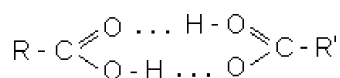
Фізичні властивості кислот. Нижчі члени ряду жирних кислот являють собою при звичайній температурі рухомі рідини з гострим кислотним запахом, здатні кристалізуватись при охолодженні. З водою вони змішуються в усіх

відношеннях. Починаючи з масляної (також і ізомасляної) кислоти, це - обмежено розчинні у воді маслянисті рідини з неприємним запахом. Вищі кислоти - речовини, розчинні у спирті та етері. Густина нижчих членів ряду більше одиниці; з підвищенням молекулярної ваги густина зменшується.

Нижчі кислоти легко переганяються як самі, так і разом з водяною парою і тому мають назву летких жирних кислот.

На фізичних властивостях карбонових кислот відбивається значний ступінь асоціації внаслідок утворення водневих зв'язків.

Кислоти утворюють більш міцні водневі зв'язки, ніж спирти, так як зв'язки О-Н в них в більш значній мірі поляризовані. Крім того, карбонові кислоти здатні утворювати водневі зв'язки з участю атомів кисню карбонільного диполя, який має велику електронегативність. Дійсно, у твердому та рідкому стані карбонові кислоти існують в основному у вигляді циклічних димерів:

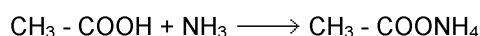
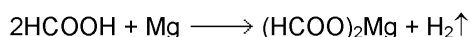
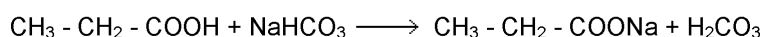
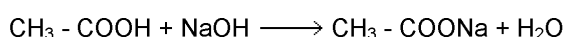


Такі димерні структури зберігаються в деякій мірі навіть у пароподібному стані і у розведених розчинах в неполярних розчинниках.

Хімічні властивості карбонових кислот.

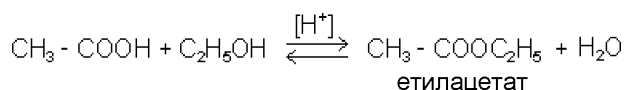
Карбонові кислоти у більшості випадків у водному розчині дисоціюють лише в незначній мірі і є слабкими кислотами, значно поступаючись таким кислотам, як хлоридна, нітратна та сульфатна.

1. *Утворення солей.* Маючи кислий характер (виявляється індикаторами), карбонові кислоти легко утворюють солі дією на них гідроксидів або карбонатів металів чи дією аміаку та амінів:



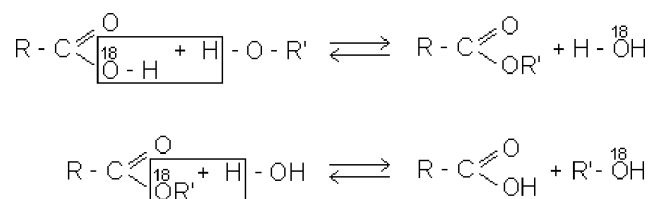
Солі важких металів погано розчиняються у воді.

2. *Реакція естерифікації.* З спиртами кислоти дають складні естери:

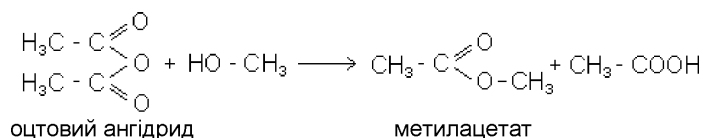


Реакція зворотна, і вода у кислому середовищі легко гідролізує естери, тому воду, що утворюється в процесі реакції, необхідно видаляти.

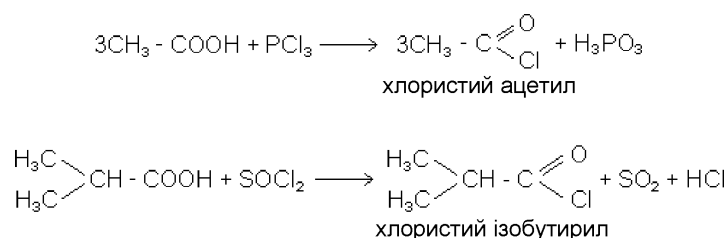
Складним естером карбонової кислоти називають продукт заміщення гідроксильної групи кислоти на залишок спирту -OR. Спеціальними дослідженнями з ізотопами кисню встановлено такий механізм реакції естерифікації:



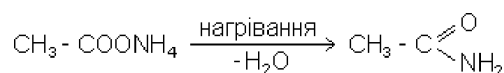
Більш легко, ніж з кислотами, спирти реагують з галогенангідрідами або ангідрідами кислот:



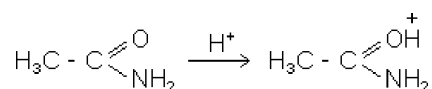
3. Дія галогенуючих агентів. Дією на кислоти галогенідів фосфору чи SOCl_2 утворюють галогенангідри кислот.



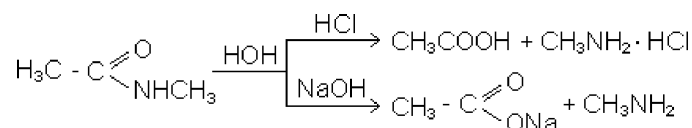
4. При нагріванні амонієвих солей кислот утворюються аміді:



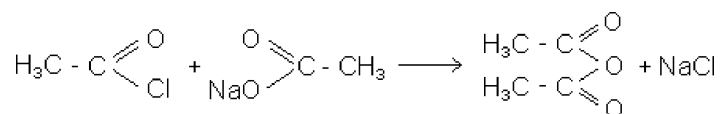
Так як вільна електронна пара атома азоту бере участь у супряженні (мезомерний ефект), аміді майже позбавлені основних властивостей (pK_a їх спряжених кислот близько -1). Тільки в дуже кислих середовищах аміді приєднують протон, причому протонізація іде в більшій мірі по атому кисню:



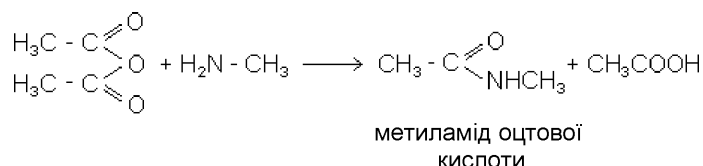
При дії в кислих та лужних середовищах аміді гідролізуються з утворенням кислот та амінів:



5. При нагріванні суміші галогенангідриду кислоти та її безводної солі утворюються ангідриди кислот:



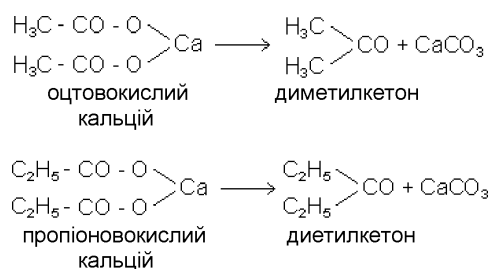
В ангідридах зв'язок С - О також сильно поляризований як і галогенангідриди, вони активно реагують з нуклеофільними реагентами:



6. Гідроліз солей лужних металів. При сплавленні солей лужних металів карбонових кислот з лугами проходить розщеплення вуглецевого ланцюга і декарбоксилювання, в результаті чого із вуглецевого радикала кислоти утворюється відповідний вуглеводень, наприклад:

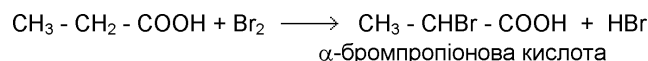


7. Суха перегонка кальцієвих та барієвих солей карбонових кислот (крім мурашиної кислоти) призводить до утворення кетонів. Так, при перегонці оцтовокислого кальцію, утвореного із CaCO_3 і CH_3COOH , утворюється диметилкетон, при перегонці пропіонового кальцію - диетилкетон:

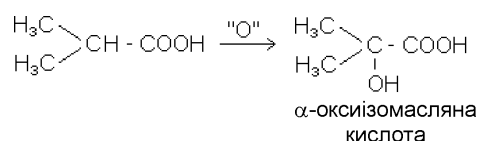


Якщо в реакції з CaCO_3 реагує суміш двох різних кислот, тоді утворюється суміш солей, причому аніони можуть бути як однаковими $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$, так і різними: $\text{RCOO}-\text{Ca}-\text{OOCR}'$.

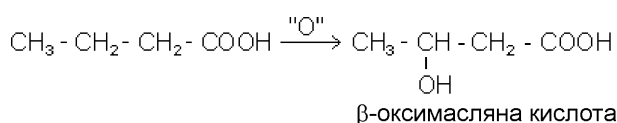
8. Галогенування кислот. Водневі атоми вуглецевих радикалів в кислотах по реакційній здатності подібні атомам водню в алканах. Виняток складають атоми водню, розміщені біля α -вуглецевого атома (котрий пов'язаний з карбонілом). Так, при дії хлору чи бром, в присутності переносників галогенів (PCl_3 , I_2 та інші), на карбонові кислоти або на їх хлорангідриди проходить заміщення саме α -водневих атомів:



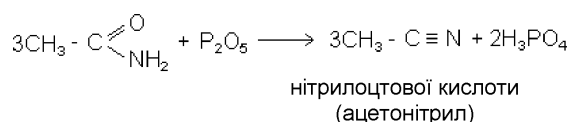
9. *Дія окиснювачів.* Одноосновні карбонові кислоти, як правило, стійкі до дії окиснювачів. Легко окиснюються тільки мурашина кислота (до CO_2 і H_2O) і кислоти з третинним атомом вуглецю в α -положенні. При окисненні останніх утворюються α -оксикислоти:



В тваринних організмах одноосновні карбонові кислоти також здатні окиснюватись, причому атом кисню направляється завжди в β -положення. Так, наприклад, в організмі хворих діабетом масляна кислота переходить в β -оксимасляну кислоту.

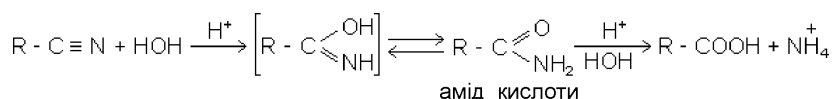


10. При дії на незаміщені амідри речовин, які сильно віднімають воду, можуть бути отримані нітрили:



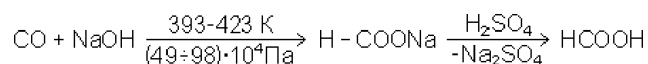
Нітрили ще більш слабкі основи, ніж амідри, pK_a сопряженої кислоти близько - 10. Це пояснюється тим, що вільна пара електронів атома нітрогену в нітрилі займає орбіталі, що глибоко знаходиться, дуже великий (50%) і вона мало доступна для протона.

Найбільш важливою реакцією нітрилів є їх гідроліз, який може бути здійснений ступінчасто:

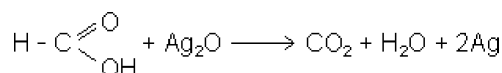


11.6 Окремі представники карбонових кислот

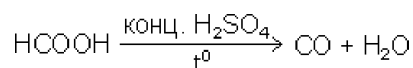
Мурашина кислота (метанова) HCOOH - перший представник гомологічного ряду карбонових кислот. Безбарвна рідина з різким запахом. Свою назву ця кислота одержала в зв'язку з виділенням її вперше з червоних лісових мурах. Звідси і її латинська назва - *acidum formicum*. Мурашина кислота зустрічається в вільному стані. Вона міститься в соках кропиви, хвої, фруктах, а також в поті і сечі. В промисловості одержують із її натрієвої солі, яка утворюється при пропусканні оксиду вуглецю через розплавлений гідроксид натрію:



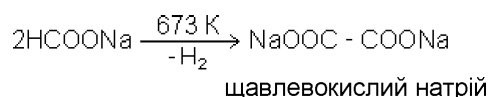
Мурашина кислота - найбільш активна в ряду карбонових кислот. Це пояснюється тим, що її карбоксильна група пов'язана не з радикалом, а з атомом водню, який не зменшує (але й не збільшує) кислотні властивості цієї групи: її $pK_a=3,75$. Подивившись на структуру мурашиної кислоти, можна перекоонатись, що її молекула містить альдегідну групу ($H-C=O$). Тому вона, подібно альдегідам, є сильним відновлювачем:



При нагріванні з концентрованою сірчаною кислотою ця кислота розкладається з утворенням оксиду вуглецю і води:



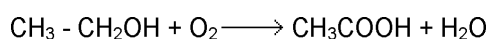
Таким чином можна отримати чистий оксид вуглецю. Форміат натрію (натрієва сіль мурашиної кислоти) при сплавленні утворює сіль щавлевої кислоти:



Мурашина кислота застосовується в текстильній (як протрава при фарбуванні) та шкіряній (дублення шкір) промисловості, медицині, виробництві деяких полімерів, а також в органічному синтезі.

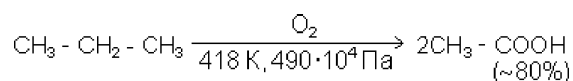
Оцтова кислота (етанова) CH_3COOH - при звичайній температурі безбарвна рідина з різким запахом. Безводна оцтова кислота замерзає при 289,6 K, називається льодяною. Водний розчин (70-80 %) оцтової кислоти називається оцтовою есенцією, а 3-5 %-ний - столовим оцтом.

Оцтова кислота часто зустрічається в природі. Вона міститься в сечі, поті, жовчі і шкірі тварин, рослинах. Утворюється при оцтовокислому бродінні рідин, що містять спирт (вино, пиво). Це протікає під впливом "оцтового грибка" завжди присутнього в повітрі:



Крім цього, її можна отримати із ацетилену за реакцією Кучерова.

В промисловості оцтову кислоту отримують при рідиннофазному окисненні вуглеводнів нафти або ацетальдегіду в присутності солей мангану (каталізатор):



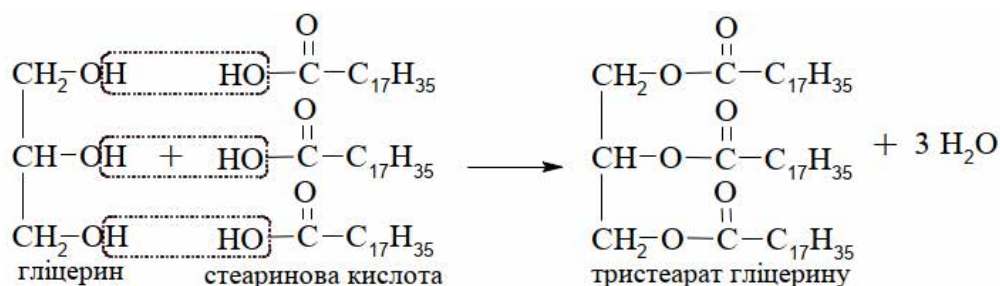
Оцтова кислота - слабка кислота, її $pK_a=4,75$. Вона досить широко застосовується в хімічній промисловості при виробництві ацетатного шовку,

барвників, естерів, хлороцтової кислоти, оцтового ангідриду, солей тощо. Застосовується в харчовій промисловості, а також в органічному синтезі (наприклад, як ацилюючий агент).

Пальмітинова $C_{15}H_{31}COOH$ і стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$ кислоти є важливими представниками вищих жирних кислот. Їх отримують при омиленні жирів, а також каталітичним окисленням парафінів. Солі цих кислот називаються милами. Натрієві і калієві мила розчинні у воді і добре "миляться". Солі магнію, кальцію, барію і деяких інших металів дуже погано розчиняються у воді; тому звичайні мила в жорсткій воді переходять в нерозчинний стан, не миляться, не піняться, стають липкими. Пальмітинова кислота в вигляді естерів складає головну частину спермацету і бджолиного воску. Суміш твердих жирних кислот, яка складається головним чином із $C_{15}H_{31}COOH$ і $C_{17}H_{35}COOH$ і утворюється при омиленні жирів, називається стеарином. Стеарин з добавкою невеликої кількості парафіну іде на виробництво свічок.

12 Жири

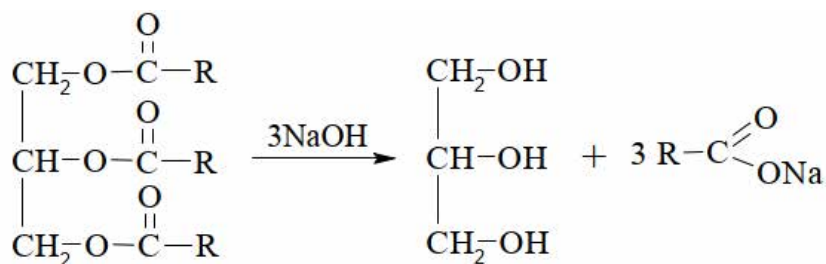
Жири – це естери (складні ефіри) гліцерину та вищих насичених і ненасичених карбонових кислот. Всі жири можуть бути утворені різними карбоновими кислотами, але тільки одним спиртом – гліцерином. Їх називають *гліцерідами*. Наприклад,



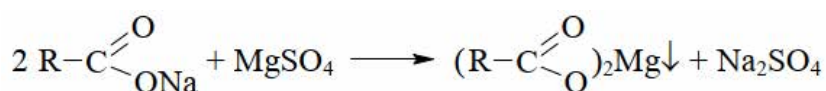
До складу природних жирів входить суміш гліцеридів різних кислот, найчастіше таких як – пальмітинова ($C_{15}H_{31}COOH$), стеаринова ($C_{17}H_{35}COOH$), олеїнова ($C_{17}H_{33}COOH$) тощо. Гліцериди, які містять однакові кислотні залишки, називаються *простими*, а які містять залишки різних кислот – *змішаними*. Гліцериди насичених кислот є твердими сполуками (*тваринні жири* – свинячий, коров'ячий, баранячий тощо), а гліцериди, які містять залишки ненасичених кислот – рідкої консистенції. Рідкі жири називаються *оліями* (рослинні гліцериди) – льняна, соняшникова, горіхова, конопляна, бавовняна тощо.

Жири не розчиняються у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках (бензині, ацетоні тощо). Вони легші за воду. Під час тривалого зберігання на повітрі жири частково окиснюються і горкнуть.

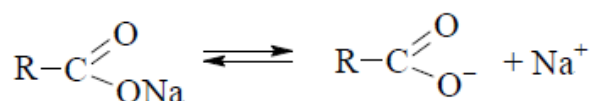
Найважливішою хімічною властивістю жирів є їхня здатність омилюватися. Омилення жирів відбувається під впливом кислот, лугів або ферментів:



Під час омилення лугом утворюються гліцерин і солі вищих жирних кислот – *мила* (звідси і назва реакції). Розчинні у воді мила утворюють колоїдні розчини. Натрієві солі вищих карбонових є твердими речовинами, а калієві солі – рідкі мила. Кальцієві та магнієві солі у воді не розчиняються, тому у твердій воді, яка містить багато іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , мило втрачає миючу здатність внаслідок утворення нерозчинних осадів – солей кальцію та магнію і вищих карбонових кислот:



Миюча дія мила – це його здатність видаляти із забрудненої поверхні часточки бруду і переводити їх в завислий стан у вигляді емульсії або суспензії. При розчиненні мила у воді його молекули дисоціюють:



Вуглеводневий залишок – гідрофобна неполярна частинка молекули мила, яка не змочується водою, а карбоксильна група – гідрофільна полярна частинка молекули, яка змочується водою. Тому молекули мила, адсорбовані на забрудненні, розміщуються на поверхні розділу водної фази і забруднення так, що вуглеводневий радикал (гідрофобний кінець молекули) повернутий в бік забруднення, наприклад, в бік якої-небудь жирної плями, а карбоксильна група (гідрофільний кінець молекули) – в бік води:



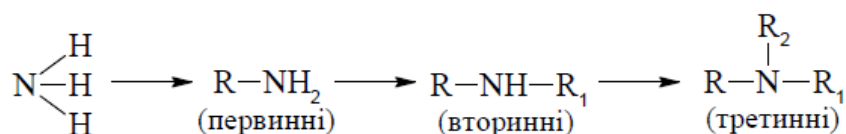
Таким чином, поверхня жирної плями буде змочуватися водою. Під дією великої кількості полярних молекул води краплини жиру дедалі подрібнюються і в результаті утворюється стійка емульсія жиру у воді. Зворотньому злипанню краплин жиру між собою перешкоджають адсорбовані на їх поверхні карбоксильні групи молекул мила. Одночасно з цим процесом, молекули мила зменшують поверхневий натяг води, утворюючи піну, з якою і видаляються із забрудненої поверхні емульсія жиру та інший бруд.

Жири відносяться до речовин, які мають дуже важливе значення в харчуванні людини. Вони мають найбільший запас енергії. При окисненні в організмі 1 г жиру виділяється 39,4 кДж енергії, в той час як із 1 г білків – 16,8 кДж, а із 1 г вуглеводів (цукрів) – 17,6 кДж енергії.

Жири широко застосовуються в техніці. З них одержують миючі засоби, висихаючі олії (льняна, бавовняну), а також їх використовують у виробництві оліфи і масляних фарб. В медицині деякі жири застосовуються як основа для виготовлення мазей, лініментів тощо.

13 Аміни

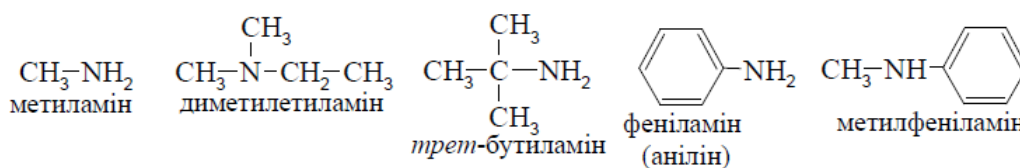
Аміни розглядають як похідні аміаку, в молекулі якого атоми гідрогену заміщені вуглеводневими залишками:



Залежно від характеру вуглеводневого залишку розрізняють аміни аліфатичного ряду, ароматичного ряду і змішані аміни.

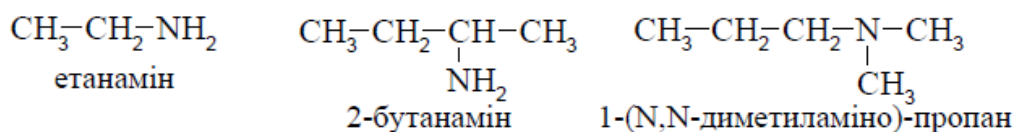
При утворенні назв амінів їх розглядають або як похідні аміаку, або як вуглеводневі сполуки, в яких аміногрупа $-\text{NH}_2$ є замісником.

За раціональною номенклатурою їх розглядають як похідні аміаку, в якому один або декілька атомів Гідрогену заміщені вуглеводневими залишками, а назву утворюють перераховуючи ці залишки, додаючи слово - *амін*. Найчастіше за раціональною номенклатурою називають найпростіші аміни, наприклад:

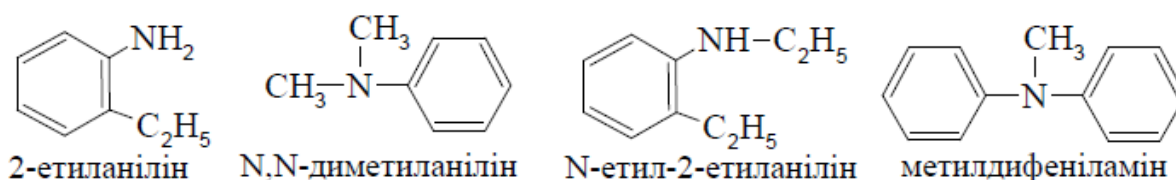


За номенклатурою IUPAC назви амінів утворюють приєднанням слова - *амін* до назви відповідного вуглеводню з цифрою, яка вказує положення аміно-

групи. Положення алкільних груп в амінах позначають через букву N, що показує зв'язок алкілу з атомом нітрогену

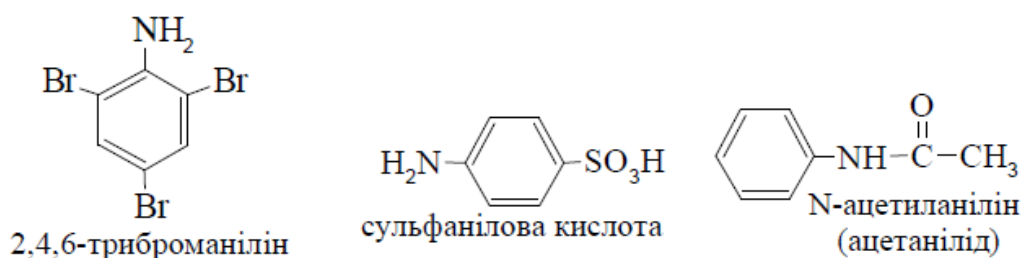


Назви первинних ароматичних амінів, а також змішаних амінів найчастіше утворюють розглядаючи сполуки як похідні аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH}_2$, в яких атом або декілька атомів гідрогену аміногрупи заміщені вуглеводневими залишками (замісниками). Вторинні та третинні аміни, як правило, називають за раціональною номенклатурою. Наприклад,



Ароматичні аміни – слабші основи, ніж аміни жирного ряду. Послаблення основних властивостей нітрогену є наслідком впливу на аміногрупу ароматичного ядра. З іншого боку, аміногрупа підвищує активність ядра в реакціях електрофільного заміщення (сульфування, нітрування, галогенування). Особливі властивості ароматичних амінів проявляються в реакціях з нітритною (азотистою) кислотою. Вторинні і третинні аміни утворюють нітрозосполуки. Первинні ароматичні аміни з нітратною(III) (азотистою) кислотою у кислому середовищі дають стійкі на холод діазосполуки. Анілін є вихідною сировиною у анілінофарбовій промисловості та при виготовленні фармакологічних препаратів (на основі сульфанілової кислоти).

Ізомерія амінів обумовлена різною будовою вуглеводневих залишків, а також різним положенням аміногрупи. Кількість структурних ізомерів зростає зі збільшенням заміщень біля атома Нітрогену вуглеводневими залишками.

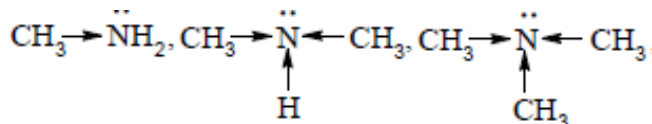


13.1 Методи одержання

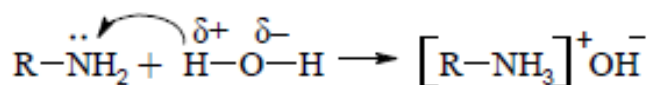
1.	Відновлення нітросполук: $\text{R-NO}_2 + 6\text{H} \longrightarrow \text{R-NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ первинний амін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} \xrightarrow{(\text{Fe} + \text{HCl})} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ нітробензол анілін
2.	Алкилювання аміаку галогеналканами (реакція А.В. Гофмана) – при нагріванні спиртового розчину аміаку з галогеналканами відбувається утворення суміші первинних, вторинних і третинних амінів, внаслідок поступового заміщення атомів Гідрогену аміаку вуглеводневими залишками: $\text{R-I} + \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{R-NH}_3]^+ \text{I}^- \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{R-NH}_2 + \text{NH}_4\text{I}$ алкілідид первинний амін $\text{R-NH}_2 + \text{R}_1\text{-I} \longrightarrow [\text{R-NH}_2\text{-R}_1]^+ \text{I}^- \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{R-NH-R}_1 + \text{NH}_4\text{I}$ вторинний амін $\text{R-NH-R}_1 + \text{R}_2\text{-I} \longrightarrow [\text{R-NH-R}_1\text{-R}_2]^+ \text{I}^- \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{R-N(R}_2\text{)-R}_1 + \text{NH}_4\text{I}$ Крім суміші різних амінів може утворюватись також продукт взаємодії третинного аміну з галогеналканом – <i>четвертинна амонійна сіль</i>: $\text{R-N(R}_2\text{)-R}_1 + \text{R}_3\text{-I} \longrightarrow [\text{R-N(R}_2\text{)-R}_1\text{-R}_3]^+ \text{I}^-$ третинний амін четвертинна амонійна сіль
3.	Взаємодія аміаку зі спиртами (застосовується для синтезу лише нижчих алкіламінів C₁-C₄): $n \text{ R-OH} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{Al}_2\text{O}_3]{350^\circ\text{C}} \begin{cases} n=1 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R-NH}_2 \text{ (первинний амін)} \\ n=2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{R-NH-R} \text{ (вторинний амін)} \\ n=3 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{R-N(R)-R} \text{ (третинний амін)} \end{cases}$
4.	Відновлення нітрогеновмісних сполук (нітрилів, оксимів, ізонітрилів): $\text{R-C}\equiv\text{N} + 4\text{H} \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{-NH}_2$ нітрил первинний амін $\text{R-CH=N-OH} + 4\text{H} \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ оксим первинний амін $\text{R-N}^+\equiv\text{C}^- + 4\text{H} \longrightarrow \text{R-NH-CH}_3$ ізонітрил вторинний амін
5.	Взаємодія галогенопохідних ароматичних вуглеводнів з аміаком: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{H-NH}_2 \xrightarrow[\text{Cu}]{200^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ хлорбензол анілін

13.2 Хімічні властивості

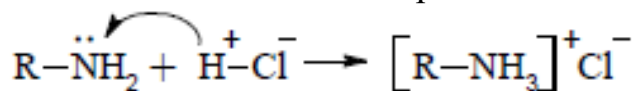
За хімічними властивостями аміни подібні до аміаку. Важливу роль відіграє вільна пара електронів Нітрогену аміногрупи. Аміни, як і аміак, виявляють основні властивості, однак аміни аліфатичного ряду більш сильні основи за аміак. Це пов'язано з тим, що вуглеводневий залишок в амінах проявляє позитивний індукційний ефект (+I), який зумовлює збільшення електронної густини нітрогену:



Тому у водних розчинах вони взаємодіють з протонами, утворюючи амонійні сполуки

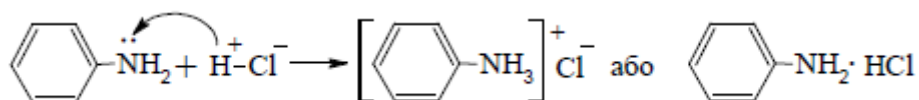


У водних розчинах амінів відбувається накопичення OH-іонів, що зумовлює лужне середовище цих розчинів і посилює їх основні властивості (pH > 7). Аміни виявляють основні властивості в реакціях з мінеральними



Протон кислоти, приєднуючись до атома Нітрогену, утворює координаційний ковалентний зв'язок.

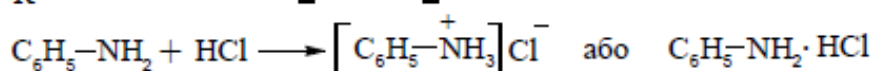
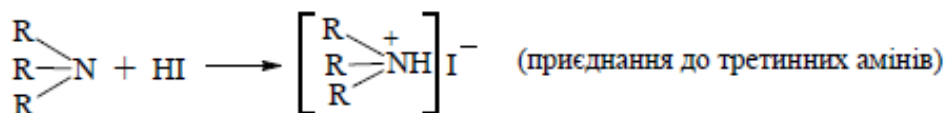
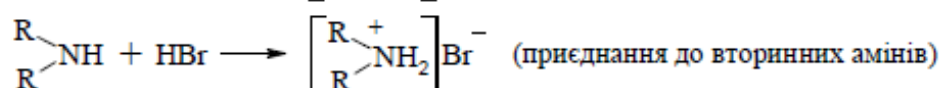
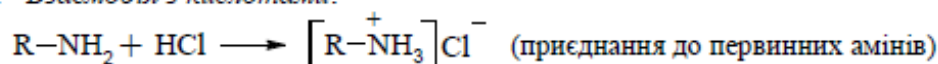
Аміни ароматичного ряду також проявляють основні властивості, однак вони виражені набагато слабше, ніж у амінів аліфатичного ряду. Послаблення основних властивостей ароматичних амінів зумовлено спряженням вільної пари електронів атому Нітрогену з π-електронами ароматичного кільця, внаслідок чого електронна густина на атомі Нітрогену і його здатність приєднувати протони зменшується. Тому водна емульсія аніліну (C₆H₅-NH₂) має нейтральне середовище (pH≈7). Анілін утворює амонійні сполуки лише з сильними кислотами:



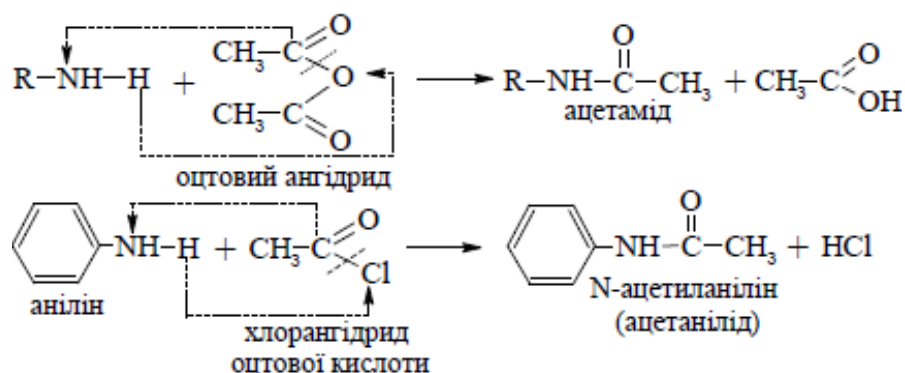
Заміщення атомів Гідрогену в аміногрупі аніліну на алкільні групи дещо підвищує основність, але не до рівня аліфатичних амінів.

Наявність в ароматичному кільці електроноакцепторних замісників (замісників II-го роду) призводить до зменшення, а електронодонорних (замісників I-го роду) – навпаки, до збільшення основності. Особливо сильний вплив зумовлюють замісники в *орто*- і *пара*-положеннях до аміногрупи.

1. Взаємодія з кислотами:



2. Реакція ацилювання – взаємодія з ангітридами (хлорангітридами)

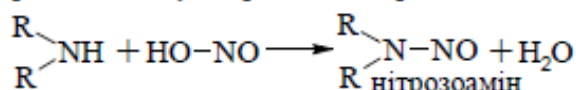


3. Взаємодія з нітритною кислотою HNO_2

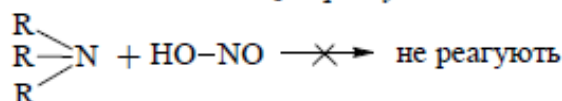
а) первинні аміни утворюють спирти:



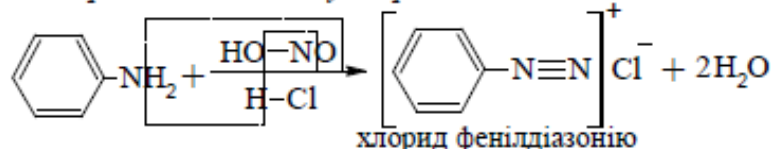
б) вторинні аміни утворюють нітрозоаміни:



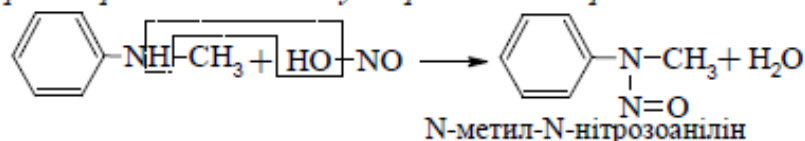
в) третинні аміни з HNO_2 не реагують:



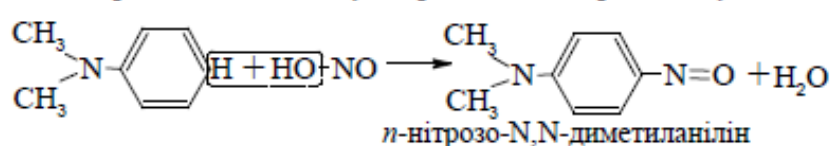
г) первинні ароматичні аміни утворюють солі діазонію:



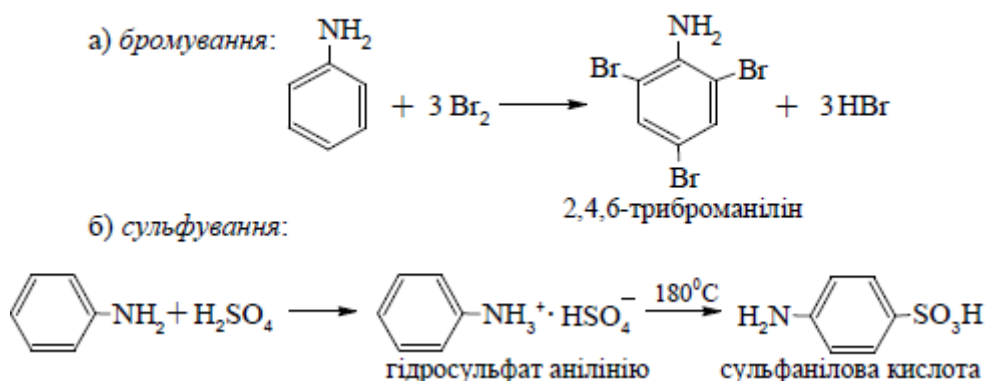
д) вторинні ароматичні аміни утворюють N-нітрозоаміни:



е) третинні ароматичні аміни утворюють n-нітрозосполуки:



4. Заміщення атомів Гідрогену у бензольному ядрі:



Аміни мають широке застосування в органічному синтезі.

Моноаміни аліфатичного ряду використовуються для одержання барвників, фармацевтичних препаратів, інсектицидів, фунгіцидів тощо. Етиламін має застосування як компонент ракетного палива.

Вищі аміни з мінеральними кислотами утворюють солі катіонного складу і використовуються, як синтетичні миючі засоби. Солі третинних амінів (або четвертинні амонієві солі), які містять залишки з великою кількістю атомів Карбону, мають сильну бактерицидну і бактеріостатичну дію та широко використовуються як засоби для дезінфекції.

Серед діамінів найбільше практичне значення має гексаметилендіамін, який використовується у виробництві синтетичного поліамідного волокна – найлону.

Анілін у великих кількостях використовується у синтезі барвників, пластмас, лікарських препаратів, фотоматеріалів тощо. Сульфанілова кислота використовується у виробництві азобарвників та лікарських препаратів (сульфаніламідні препарати).

N,N-Диметиланілін використовується для виробництва барвників трифенілметанового ряду. Дифеніламін застосовується як проміжна речовина у виготовленні синтетичних барвників і фармацевтичних препаратів.

З ароматичних діамінів найчастіше застосовуються фенілендіаміни, які використовуються для синтезу гетероциклічних сполук, пластмас і азо-барвників.

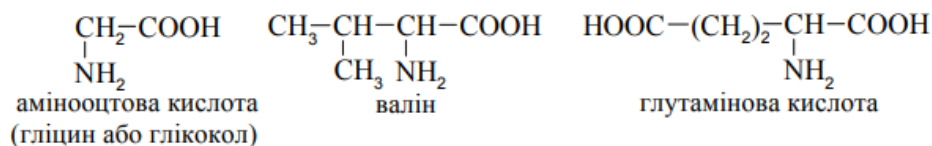
Гексаметилентетрамін (або уротропін) використовується у виробництві ліків, пластмас, вибухівки тощо.

14 Амінокислоти та білки

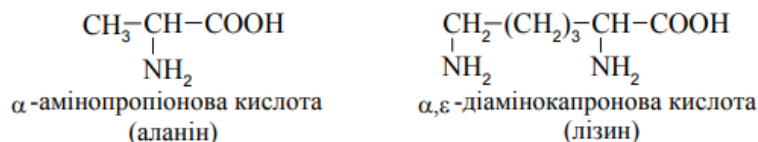
Органічні сполуки, у складі яких одночасно містяться карбоксильна ($-\text{COOH}$) та аміногрупа ($-\text{NH}_2$) називаються *амінокислотами*. Їх можна розглядати як похідні карбонових кислот, в радикалах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупи. Загальна формула амінокислот $(\text{NH}_2)_n\text{R}-(\text{COOH})_m$.

Амінокислоти класифікують за:

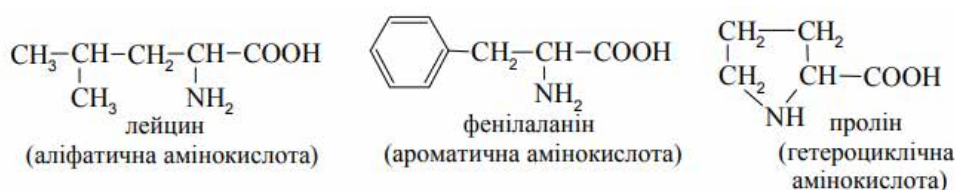
1) кількістю карбоксильних груп (моно-, дикарбонові тощо).



2) кількістю аміногруп (моноаміно-, діамінокарбонові тощо).

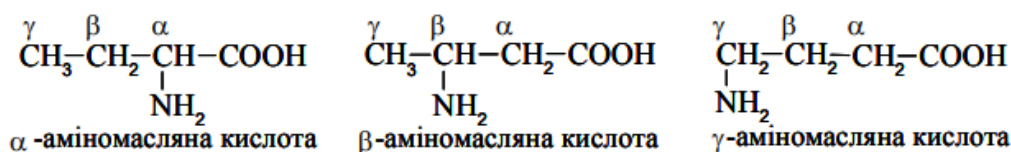


3) характером будови карбонового ланцюга (ациклічні, циклічні, тощо).

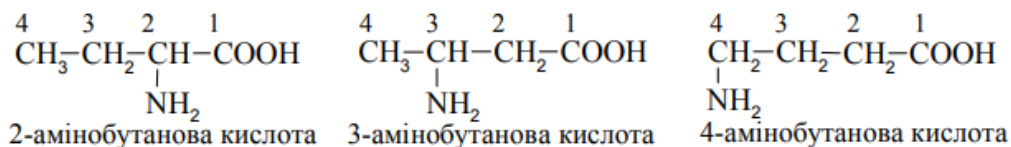


Амінокислоти досить поширені у природі. Вони відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності живих організмів. З амінокислотних залишків побудовані молекули білків. Деякі амінокислоти (незамінні), які необхідні для росту та нормального розвитку живого організму, надходять в організм разом із їжею, оскільки біосинтез їх в організмі дуже незначний (валін, лейцин, лізін, фенілаланін тощо).

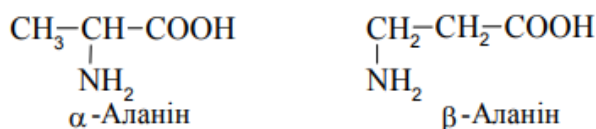
За раціональною номенклатурою назви амінокислот утворюють з назв відповідних карбонових кислот, додаючи префікс аміно-. Положення аміногрупи відносно карбоксильної позначають грецькими буквами α , β , γ , тощо.



За номенклатурою IUPAC назву амінокислоти утворюють з назв відповідного вуглеводню, додаючи префікс аміно- і закінчення -ова. Положення NH_2 -групи позначають цифрою, починаючи нумерацію карбонового ланцюга з карбоксильної групи:

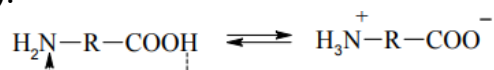


На практиці досить широко використовуються також тривіальні назви амінокислот:



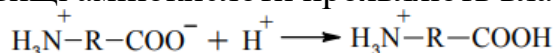
Амінокислоти – безбарвні кристалічні речовини з високими (>250°C) температурами плавлення. При температурі плавлення вони розкладаються. Більшість амінокислот добре розчинні у воді, але вони погано розчиняються в органічних розчинниках. Деякі амінокислоти гіркі або солодкі на смак, деякі – без смаку.

Амінокислоти є типовими амфотерними сполуками, здатними до взаємодії як з основами, так і з кислотами, а також можуть існувати у вигляді внутрішніх солей (біполярних іонів):

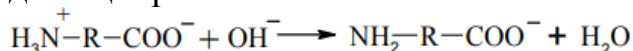


Тому, розчини амінокислот мають майже нейтральне середовище (pH ≈ 6,8; відсутні як H⁺-іони, так і OH⁻-іони).

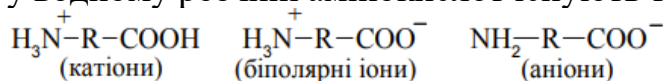
В кислому середовищі амінокислоти проявляють властивості основ:



В лужному середовищі проявляють властивості кислот:



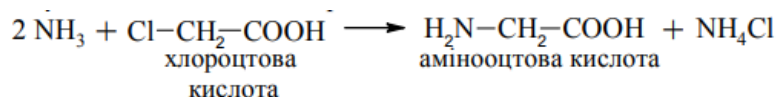
Таким чином, у водному розчині амінокислот існують такі іони:



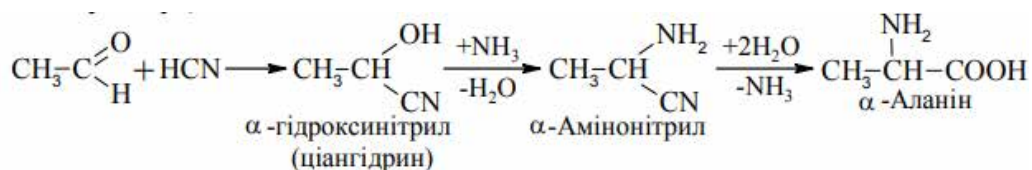
14.1 Методи одержання

1. *Гідроліз білків* – природною сировиною для добування амінокислот є білкові речовини. Під час гідролізу білків утворюється суміш амінокислот, з якої певними методами виділяють амінокислоти.

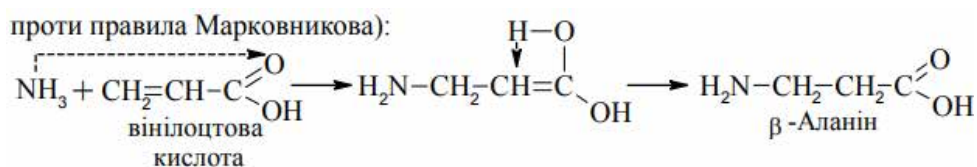
2. *Дія аміаку на галогенопохідні карбонових кислот*:



3. *Одержання амінокислот з ціангідринів, альдегідів і кетонів* (метод А. Штреккера):



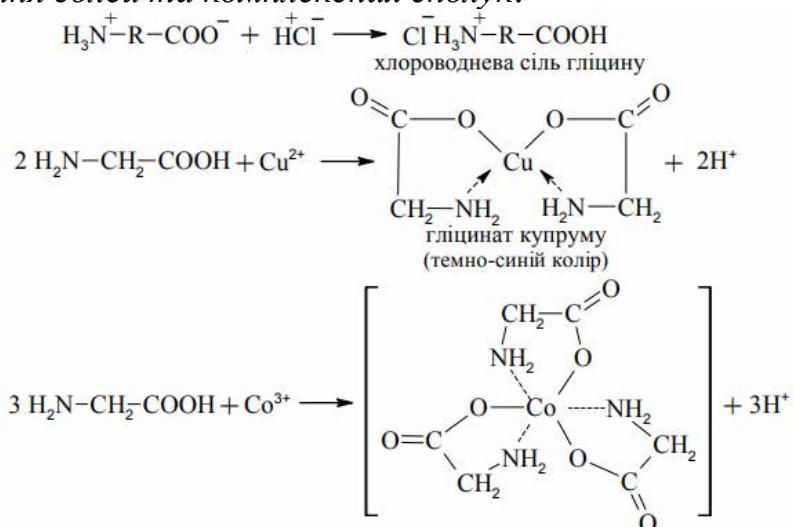
4. *Приєднання аміаку до ненасичених α,β-кислот* (приєднання відбувається проти правила Марковникова):



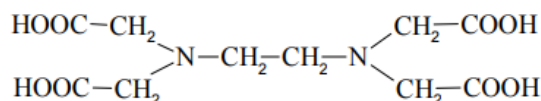
14.2 Хімічні властивості

Оскільки в молекулах амінокислот одночасно містяться як кислотні ($-\text{COOH}$) так і основні ($-\text{NH}_2$) групи, то вони здатні вступати в реакції характерні для карбонових кислот і амінів. Завдяки біполярній структурі амінокислоти вступають у реакції частіше в іонній, а не в молекулярній формі.

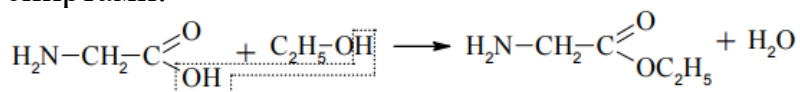
1. Утворення солей та комплексних сполук:



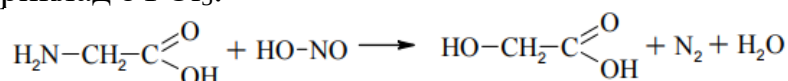
Амінокислоти, здатні утворювати комплексні сполуки, називаються *комплексонами*. Найбільш відомим комплексоном є етилендіамінотетраоцтова кислота (ЕДТА), або трилон Б:



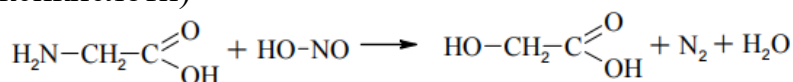
2. Утворення естерів (складних етерів): реакція естерифікації – взаємодія амінокислот із спиртами:



3. Утворення галогенангідридів: взаємодія амінокислот з галогенуючими сполуками, наприклад з PCl_5 :

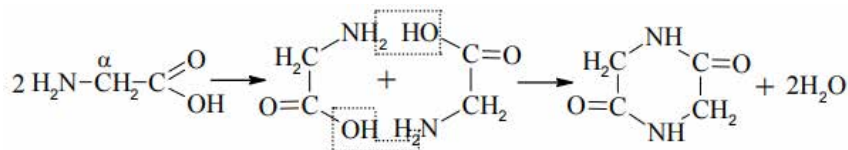


4. Взаємодія з нітритною кислотою (при взаємодії аміно кислот з HNO_2 утворюються оксикислоти)

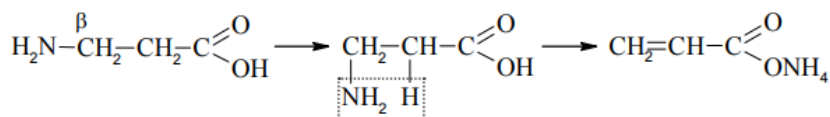


5. Нагрівання амінокислот:

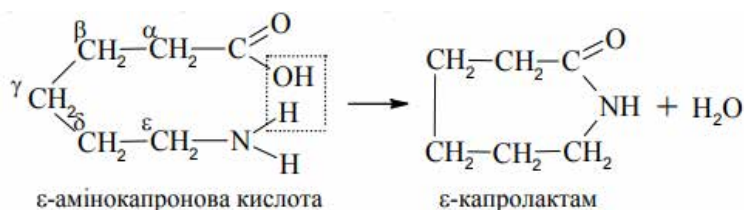
а) під час нагрівання α -амінокислот відщеплюються молекули H_2O і утворюються дикетопіперазини:



б) під час нагрівання β -амінокислот відщеплюються молекули NH_3 і утворюються ненасичені аліфатичні кислоти:

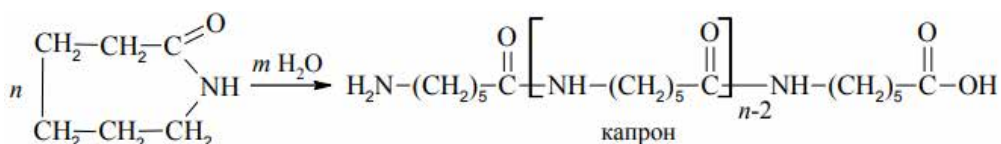


в) під час нагрівання γ -, δ - та ε -амінокислот відщеплюються молекули H_2O і утворюються внутрішньомолекулярні циклічні аміді – *лактами*:



Амінокислоти, в яких аміногрупа віддалена від карбоксильної більше ніж на чотири атоми (наприклад, ε -амінокапронова кислота, ω -аміноенантова кислота тощо), при нагріванні внаслідок реакції поліконденсації утворюють високомолекулярні сполуки – *поліамід*и, на основі яких виготовляються синтетичні волокна.

ε -Капролактam є вихідною сировиною у виробництві поліамідного волокна – *капрону*:

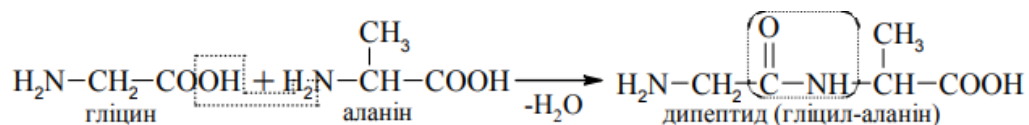


Амінокислоти мають важливе практичне значення. Вони відіграють дуже важливу роль в нітрогенному обміні живих організмів, є джерелом утворення необхідних для життєдіяльності речовин – білків, пептидів, ферментів, гормонів тощо, а також кінцевих продуктів нітрогенного обміну – аміаку, сечовини тощо. Амінокислоти широко використовуються в сільському господарстві для підкормки тварин, що позитивно впливає на їх ріст, розвиток і продуктивність.

14.3 Білки

Білки – це природні високомолекулярні сполуки, що складаються з великої кількості (сотень та навіть тисяч) залишків α -амінокислот, які сполучені між собою за допомогою *пептидного зв'язку*.

Пептидний зв'язок утворюється внаслідок міжмолекулярної взаємодії карбоксильної групи однієї молекули амінокислоти з аміногрупою іншої:



Сполуки, які при цьому утворюються, називаються *пептидами*. Залежно від кількості залишків амінокислот, що входять до складу сполук пептиди поділяються на *ди-, три-, тетра- і поліпептиди*.

До складу білків входять залишки багатьох амінокислот. Крім пептидних, в білках містяться також інші зв'язки – водневий, іонний тощо. Елементний склад білків несталий, усі білки містять Карбон (50-55%), Гідроген (6,5-7,3%), Оксиген (21,5-23,5%) та Нітроген (15-18%), до складу багатьох білків також входить Сульфур (0,3-2,5%), а деякі містять Фосфор, Ферум, Йод та Купрум.

Основними продуктами повного гідролізу білків є суміш α -амінокислот, але процес гідролізу відбувається ступінчасто, при цьому спочатку утворюються більш прості, але близькі за властивостями речовини – *пептони*. Вони є продуктами неповного гідролізу білків і являють собою суміш різних за складом поліпептидів. При подальшому гідролізі з пептонів утворюються ще більш прості поліпептиди, дипептиди і, нарешті, α -амінокислоти. З білкових гідролізатів виділено більше 20 різних α -амінокислот.

Таблиця 14.1 - Деякі α -амінокислоти, що входять до складу білків

Назва		Формула
Тривіальна	Замісникова	
Гліцин	амінооцтова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Аланін	α -амінопропіонова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Валін	α -аміноізовалеріанова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Лейцин	α -аміноізокапронова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$

Ізолейцин	α -аміно- β -метилвалеріанова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Серін	α -аміно- β -гідрокси-пропіонова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Треонін	α -аміно- β -гідроксималяна кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Цистеїн	α -аміно- β -меркапто-пропіонова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Метіонін	α -аміно- γ -метилтіомасляна кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{SCH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$

15 Вуглеводи

До вуглеводів відноситься велика група органічних сполук, широко розповсюджених у природі. Це виноградний цукор (фруктоза), буряковий і тростинний цукор (сахароза), крохмаль, целюлоза тощо. Під час фотосинтезу рослини щорічно синтезують велику кількість вуглеводів. Вуглеводи входять до складу їжі. Причому потреба людського організму в енергії забезпечується при харчуванні, в основному, за рахунок вуглеводів. Поряд з білками, нуклеїновими кислотами і ліпідами, вуглеводи є необхідними складовими частинами клітин організмів людини і тварин, де вони виконують важливі біологічні функції.

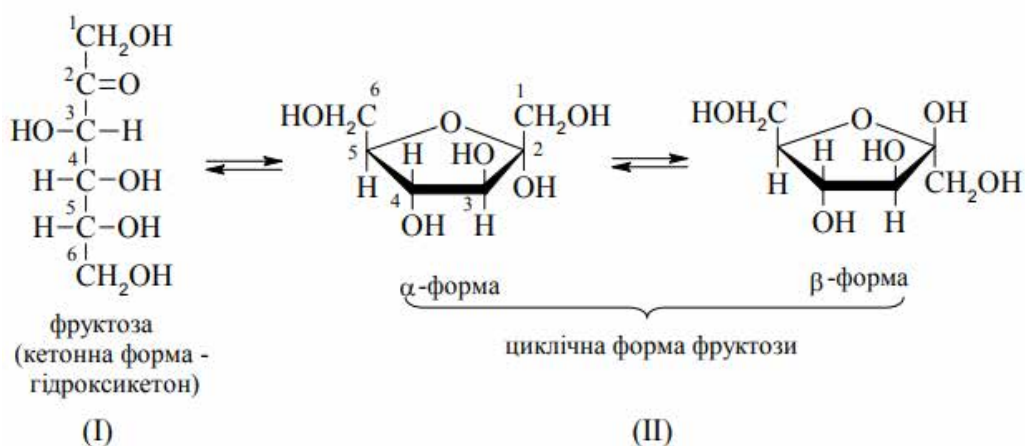
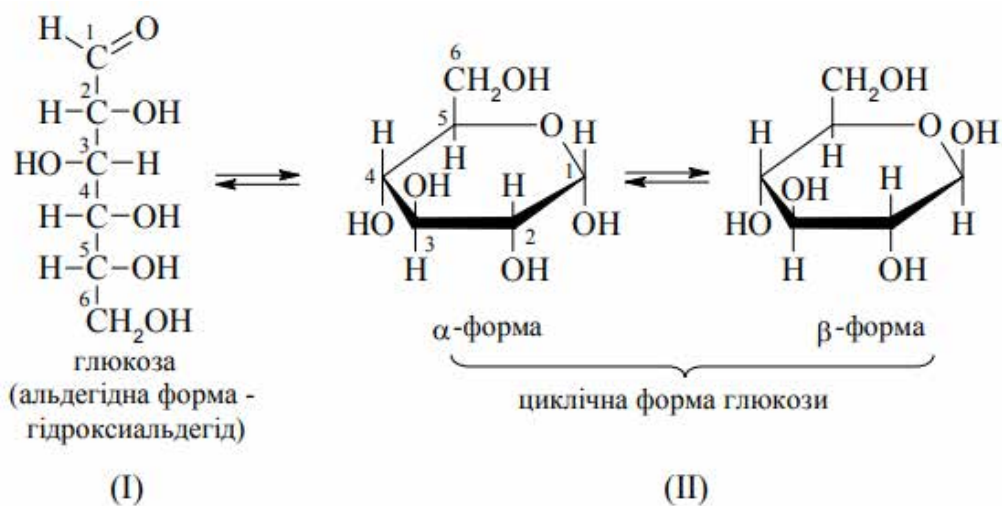
Назва “вуглеводи” була запропонована в 1844 р. К. Шмідтом, оскільки ці речовини формально за складом можна розглядати як сполуки Карбону з водою, наприклад $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ або $(\text{C}-\text{H}_2\text{O})_6$.

Але тепер добре відомо, що вуглеводи не є гідратами Карбону, однак стара назва залишилась.

Вуглеводи відповідно до їх будови і, зокрема, здатності гідролізуватися поділяються на: 1) *моносахариди* (прості сахариди, або монози – не гідролізуються з утворенням найпростіших вуглеводів) 2) *полісахариди* (складні сахариди, поліози – гідролізуються до моноз). За функціональною групою моносахариди поділяють на *альдози* (гідроксиальдегіди) та *кетози* (гідроксикетони). Полісахариди, в свою чергу, поділяють на *цукроподібні*, або *олігосахариди* (дисахариди, трисахариди тощо) і *нецукроподібні* (крохмаль, целюлоза або клітковина).

Прості вуглеводи (моносахариди) мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ ($n=4,5,6\dots$). У природі найчастіше зустрічаються гексози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ і пентози $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Серед гексоз найважливіше значення мають *глюкоза* (виноградний цукор) і *фруктоза* (фруктовий цукор).

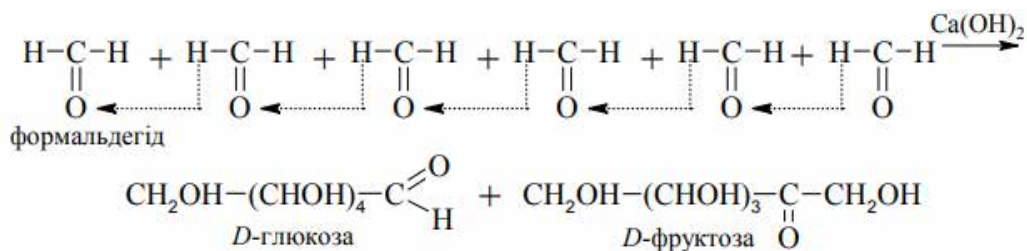
Молекули гексоз мають *відкриту* (альдегідну чи кетонну) (I) або *циклічну* (II) форму:



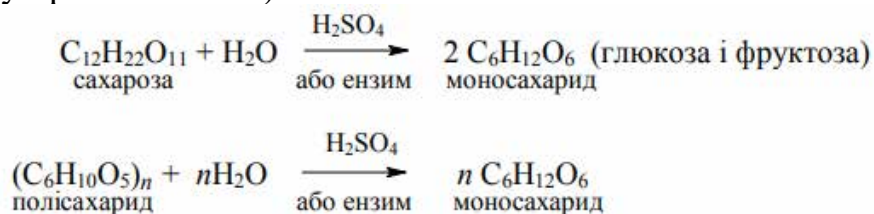
У твердому стані існує тільки (II) форма, а у розчинах – (I) і (II) форма.

15.1 Методи одержання моносахаридів

1. *Альдольна конденсація* (перша синтетична цукриста речовина добута О. Бутлеровим, 1861р.):

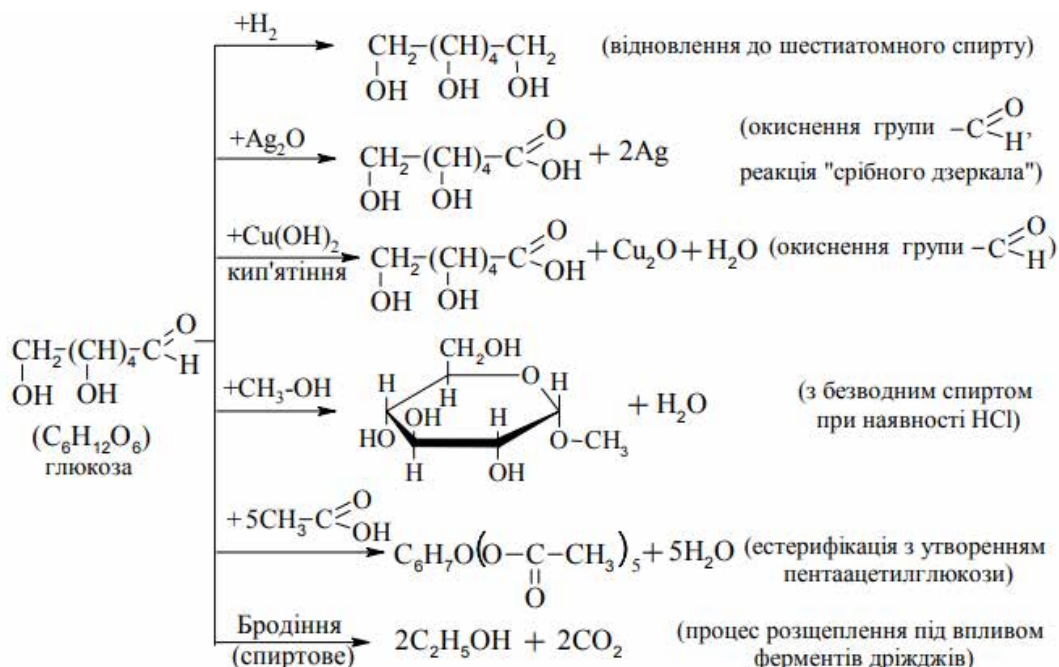


2. *Гідроліз дисахаридів і полісахаридів* (основний метод для добування моносахаридів у промисловості):



Моносахариди – безбарвні кристалічні речовини, гігроскопічні, добре розчинні у воді, легко утворюють сиропи, їх розчини нейтральні. Моносахариди і їх розчини солодкі на смак, під час нагрівання розкладаються (карамелізуються). У спирті розчиняються погано, в етерах – не розчиняються.

15.2 Хімічні властивості

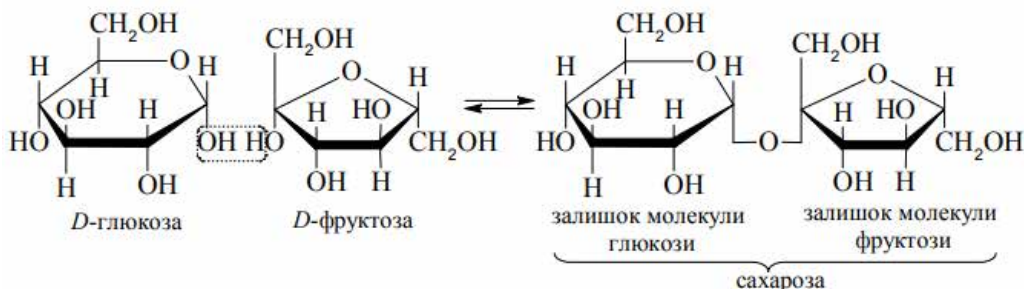


До складних вуглеводів відносяться *дисахариди* – продукти, які утворюються при відщепленні молекули води від двох молекул моносахаридів:



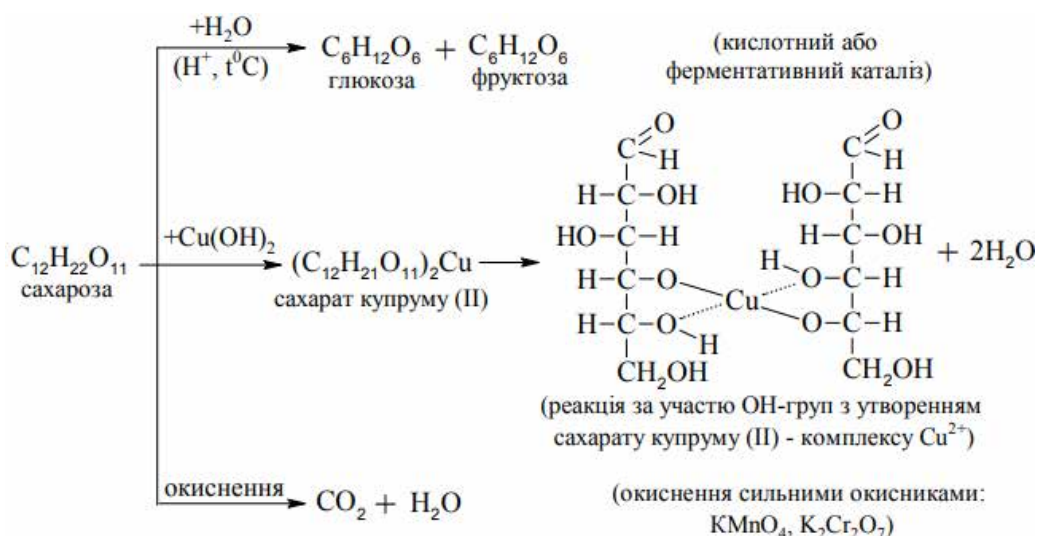
Прикладом дисахаридів є буряковий, або тростинний цукор, або *сахароза* (найбільш поширений у природі дисахарид).

Молекула сахарози складається із залишків молекул моносахаридів – глюкози (α -форма) та фруктози (β -форма):

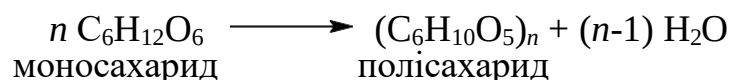


Сахароза – біла кристалічна речовина, одержують її із цукрових буряків (16-20%) або із цукрового тростинника (15-26%).

Сахароза не проявляє ні альдегідних, ні кетонних властивостей, тому її хімічні властивості відрізняються від властивостей моносахаридів (глюкози і фруктози):

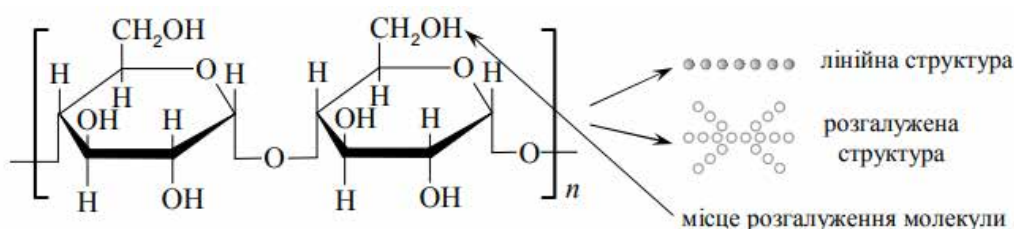


Більш складними вуглеводами є *полісахариди* – природні високо-молекулярні речовини (біополімери), до складу молекул яких входить велика кількість залишків молекул моносахаридів. Полісахариди утворюються внаслідок поліконденсації моносахаридів:

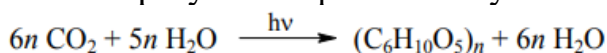


Найважливішими полісахаридами є крохмаль, глікоген і целюлоза (клітковина).

Крохмаль – досить поширений в природі полісахарид, який є запасною поживною речовиною рослин, міститься він у насінні, корінні, бульбах та листі. Він складається з ланок ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), переважно з молекул α -глюкози, утворюючи лінійну і розгалужені структури

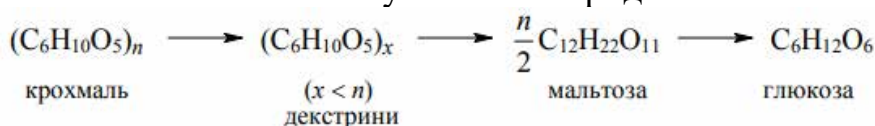


Крохмаль утворюється в результаті фотосинтезу:



(з картоплі виділяють до 20% крохмалю, з рису $\approx$ 80%, з пшениці – до 70%)

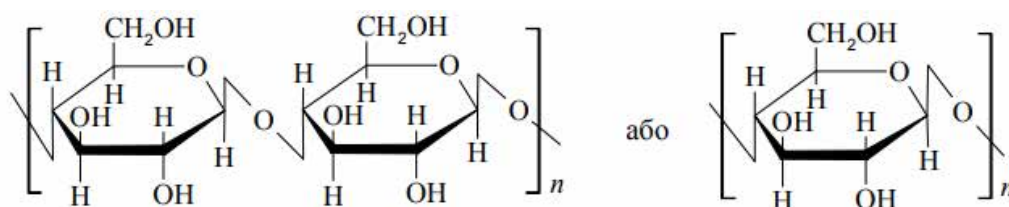
Крохмаль не розчиняється у холодній воді, а в гарячій утворює колоїдний розчин – *клейстер*. Відновних властивостей крохмаль практично не проявляє, він не відновлює ні аргентум (I) оксид, ні купрум (II) гідроксид. В присутності розчину йоду ($\text{I}_2 + \text{KI}$) крохмаль набуває характерного синього забарвлення. Під час гідролізу, за наявності мінеральних кислот або ферментів, крохмаль поступово розщеплюється на менші молекули полісахаридів:



Глікоген – це тваринний крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$. В організмах людини і тварин від відіграє виключно важливу роль, як запасний полісахарид, як джерело енергії при м'язовій роботі. Всі процеси життєдіяльності, і насамперед робота м'язів, відбувається одночасно з розщепленням глікогену. Молекулярна маса глікогену досягає кількох мільйонів. Він знаходиться в усіх тканинах людського організму (в печінці, у м'язах тощо). Глікоген в організмах людини і тварин синтезується із глюкози і відкладається у м'язах, а в періоди між вживанням їжі він розщеплюється і постачає організму глюкозу.

Целюлоза, або *клітковина* – це головна складова оболонки рослинних клітин. Бавовна (очищена вата) і фільтрувальний папір – зразки майже чистої целюлози. Целюлоза, як і крохмаль, є природним полісахаридом, але відрізняється за структурою.

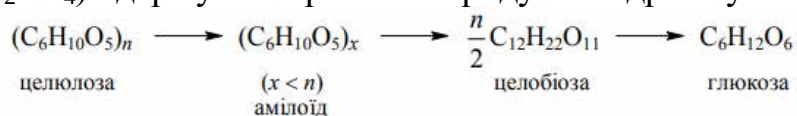
Макромолекули целюлози утворені із залишків β -глюкози і характеризуються лінійною будовою:



Середня молекулярна маса целюлози різного походження коливається від 100 000 до 1 000 000. Волокна бавовни містять $\sim 98\%$ целюлози, деревина $\sim 50\%$, а листя рослин ~ 10 - 25% , тому целюлозу виділяють із цих природних матеріалів.

Целюлоза не розчиняється у воді, спиртах, естерах, ацетоні та інших органічних розчинниках, але добре розчиняється в концентрованому розчині $ZnCl_2$ і в реактиві Швейцера $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Целюлоза не виявляє відновних властивостей, важче за крохмаль і піддається гідролізу. Під час нагрівання целюлози з мінеральними кислотами (наприклад, з H_2SO_4) одержують проміжні продукти гідролізу:



Формулу целюлози (для зручності) можна представити у вигляді $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Наявність OH -груп в молекулах зумовлює її хімічні властивості.

16 Хімія і технологія продуктів тонкого органічного синтезу

16.1 Вихідна сировина для процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу

У своєму розвитку органічний синтез розділився на ряд специфічних галузей – технологію пластичних мас, синтетичного каучуку, хімічних волокон, барвників, лікарських препаратів тощо. Серед них важливе місце займають промисловості основного органічного і нафтохімічного синтезу та тонкий ор-

ганічний синтез. Процеси першого синтезу є багатотоннажними, але простішими за технологією виробництвами, а другого – багатостадійні, складні за технологією малотоннажні виробництва. Весь органічний синтез базується на переробці продуктів коксування кам'яного вугілля, нафти і газу. В процесі їх фізичного розділення отримують п'ять основних груп простих початкових речовин для подальшого синтезу багатьох тисяч інших складніших сполук: 1) парафіни (від C_1 до C_{40}); 2) олефіни (від C_2 до C_5); 3) ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилоли, нафталін); 4) ацетилен (C_2H_2); 5) оксид вуглецю і синтез-газ.

16.1.1 Парафіни. Характеристика і способи виділення

Парафіни – насичені вуглеводні – умовно ділять на нижчі і вищі. Нижчі парафіни (від метану до бутану у звичайних умовах є газоподібними речовинами, а пентан – низькокипляча рідина) погано розчиняються в полярних розчинниках (спирти, кетон, альдегіди), але добре поглинаються іншими вуглеводнями і твердими сорбентами, наприклад активованим вугіллям. Сорбційна здатність парафінів зростає із збільшенням їх молекулярної маси, з повітрям вони утворюють вибухонебезпечні суміші. Серед вищих парафінів практичну цінність мають вуглеводні з прямим ланцюгом вуглецевих атомів, що мають низьку температуру плавлення, яка росте у міру подовження вуглецевого ланцюга молекули. Їх відрізняє здібність до утворення кристалічних адуктів при взаємодії з карбамідом.

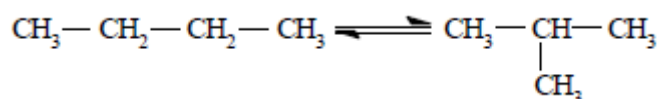
Основним джерелом нижчих парафінів є природний і попутний газ. Природний газ здобувають на газових родовищах, де при високому тиску газ зріджується і відбувається сепарація його з утворенням рідкого конденсату і газу, що не сконденсувався. Попутний газ виділяється в процесі здобичі нафти, при цьому частина його розчинена в нафті, а частина відділяється в сепараторах. Важливе промислове значення має метан, основна частина якого міститься в газоконденсатних родовищах, тоді як з попутних газів отримують переважно парафіни C_3 – C_5 . Попутні газу піддають розділенню різними методами: абсорбція, адсорбція, конденсація і ректифікація, причому останній найбільш перспективний.

Основним джерелом вищих парафінів є нафта, яка складається з парафінових, нафтинових і ароматичних вуглеводнів з домішкою кисень- і сірковмісних сполук. На різних природних родовищах співвідношення цих компонентів різне. Кожен клас вуглеводнів зазвичай представлений багатьма гомологами: парафіни – з нормальною і розгалуженою структурою; нафтини – п'яти- і шестичленною структурою, які мають одну або декілька алкільних груп різної довжини; ароматичні з'єднання – бензол і його алкілгомологи, нафталін, антрацен і їх гомологи.

Початковою стадією переробки нафти є її пряма перегонка при атмосферному тиску (атмосферна перегонка), в результаті якої виділяють наступні фракції: бензинова (40 – 200 °C), лігроїнова (150 – 250 °C), гасова (180 – 300 °C), газойлева (250 – 360 °C). Залишок (мазут) піддають вакуумній перегонці для отримання

мання змащувальних олій з різною летючістю і в'язкістю (солярове, веретенне, трансформаторне тощо.). У змащувальних маслах, газойлевій і гасовій фракціях міститься до 30 % н-парафінів, які виділяють одним з існуючих методів. Метод кристалізації може здійснюватися в двох варіантах: без розчинника і з використанням розчинника. Без розчинника метод застосовний в основному для газойлевої фракції і мало- в'язких змащувальних олій. Для цього фракцію охолоджують розсолон і відокремлюють твердий коржик (парафіновий гач), в якому міститься близько 30 % рідких вуглеводнів. Їх відокремлюють методом «випотівання», для чого гач поміщають на сітчасту тарілку і нагрівають, отримуючи при цьому достатньо чистий парафін. Кристалізація з розчинником може служити для виділення нижчих кетонів і ароматичних вуглеводнів, для чого фракцію розчиняють в розчиннику і охолоджують до $-5-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого осад викристалізовують. Другий метод – карбамідна депарафінізація – полягає у відділенні н-парафінів у вигляді кристалічних адуктів з карбамідом. Після відділення адукт обробляють гарячою водою і парою при $70-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, внаслідок чого він розкладається з виділенням карбаміду і суміші н-парафінів. Найбільш перспективним вважається метод виділення з використанням цеолітів. Він застосовний до будь-якої з фракцій, володіє високим ступенем витягання парафінів (80-98 %) і високим ступенем їх чистоти 99,2 %, заснований на адсорбції і подальшій десорбції парафінів. Метод можна використовувати як для газофазних, так і для рідиннофазних систем при різному тиску і інтервалі температур $300-350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Десорбція зазвичай проходить при зниженні тиску або підвищенні температури, можливо також витіснення іншою речовиною (н-пентан, аміак).

Реакції ізомеризації є додатковим джерелом отримання ізобутана і ізопентана. Особливо важливі ці реакції в процесах переробки нафти – каталітичний крекінг і риформінг, коли н-парафіни ізомеризуються в розгалужені так, що мають вище октанове число. Реакції зворотні і термодинамічно рівноважні.



Ізомеризація може протікати у присутності каталізаторів – хлориду алюмінію, біметалів або металу (з групи платини) на носієві кислотного типу (оксид алюмінію, цеоліт). Механізм реакції гетеролітичний, тобто відбувається з утворенням карбкатиону.

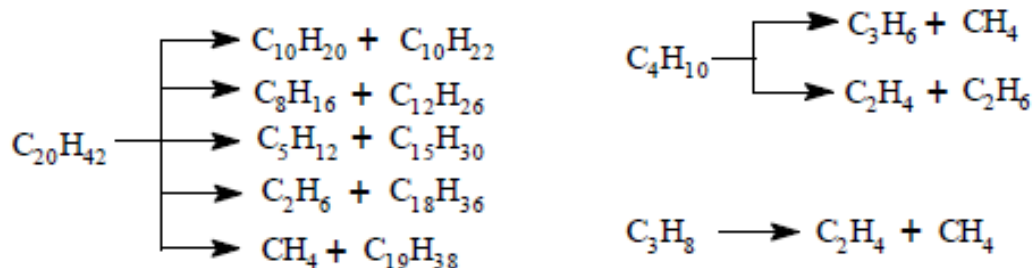
16.1.2 Олефіни. Характеристика і способи виділення

Олефіни для органічного синтезу можна розділити на дві основні групи: нижчі – газоподібні або низькокиплячі (C_2-C_5); вищі (C_6-C_{18}). Нижчі олефіни (до бутенів) є газами, пентен – низькокипляча рідина. З повітрям вони дають вибухонебезпечні суміші і по токсичності близькі до насичених вуглеводнів, але відрізняються від останніх вищою розчинністю і здібністю до сорбції із-за

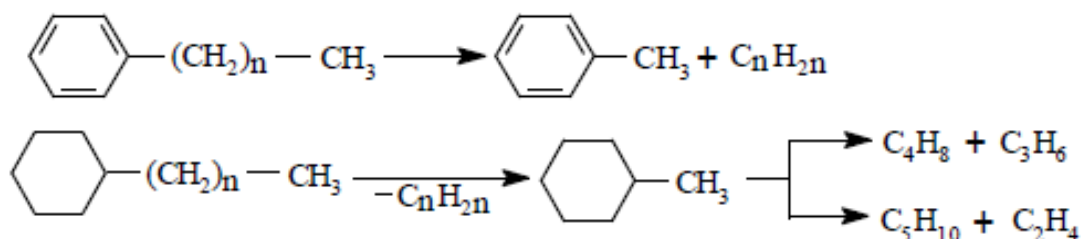
наявності кратного зв'язку. Ця здатність дозволяє застосовувати для їх виділення спеціальний метод – екстрактну перегонку, принцип якої полягає в тому, що за наявності третього компонента з меншою летючістю і здібністю до комплексоутворення з олефінами, парціальний тиск олефінів в системі знижується більшою мірою, чим у парафінів і відносна летючість парафінів зростає.

Вищі олефіни – рідини, температура кипіння яких залежить від числа атомів вуглецю і будови вуглецевого ланцюга, тобто чим більше розгалуження ланцюга, тим нижче температура кипіння. Ці з'єднання дуже реакційноздатні і достатньо доступні, що сприяє їх широкому застосуванню в органічному синтезі. Основний метод отримання вищих олефінів – процеси розщеплювання нафтових фракцій або вуглеводневих газів. Ці процеси можна розділити на дві групи: термічні (піроліз і термічний крекінг парафінів); каталітичні (каталітичний крекінг). Перша група процесів використовується для цільового отримання олефінів, друга – для отримання бензину, а олефіни утворюються, як побічні продукти. Певну частину олефінів отримують шляхом дегідрування відповідних парафінів.

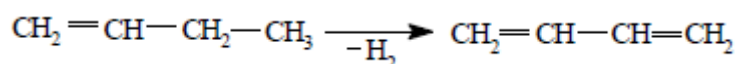
Для здійснення процесів крекінгу вуглеводні повинні бути термодинамічно стабільними. Закони термодинаміки дозволяють, перш за все, оцінити роль тиску при термічному розщеплюванні нафтопродуктів, оскільки, наприклад підвищення тиску сприяє реакціям полімеризації олефінів і алкілпохідних парафінів. Найбільш важливою хімічною реакцією при термічних процесах є розщеплювання по С–С зв'язкам, при цьому утворюються газоподібні і рідкі суміші насичених і ненасичених вуглеводнів.



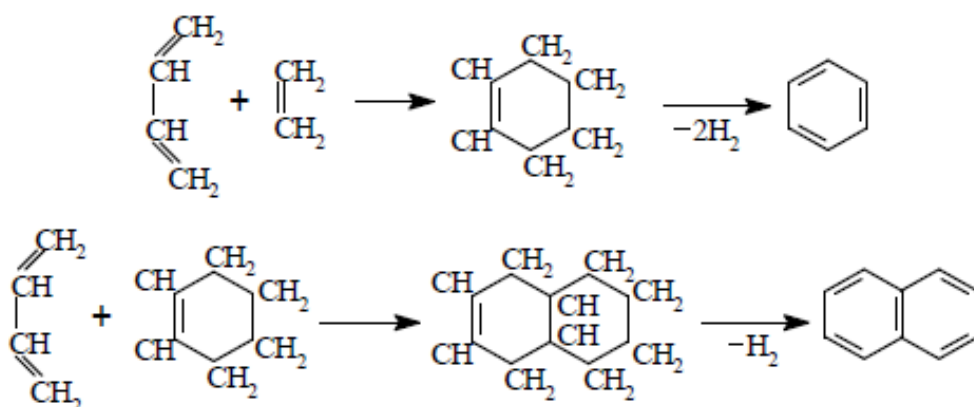
Циклічні вуглеводні здатні відщеплювати бічні ланцюги, а нафтенові кільця – розкриватися з утворенням олефінів.



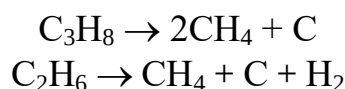
У відсутності каталізатора всі реакції протікають через утворення вільних радикалів і мають ланцюговий характер. З підвищенням температури реакція протікає з дегідруванням і подальшою циклізацією, причому при дегідруванні (600 °С) утворюються дуже реакційноздатні дієни, наприклад бутадієн-1,3



При взаємодії дієнів з олефінами (дієновий синтез) відбувається циклізація вуглеводнів з прямим ланцюгом і ароматизація циклоолефінів, що утворюються, тобто виходять ароматичні вуглеводні, що конденсують, наприклад, нафталін.



Окрім газоподібних і рідких вуглеводнів в процесі реакції утворюються сажа або кокс, тобто тверді вуглеводні.



Вихід і склад продуктів термічного розкладання залежить від трьох чинників: вид сировини; температурного режиму; часу контакту.

Каталітичний крекінг є реакцією розщеплювання на каталізаторах (алюмосилікатах), що характерно для іонних реакцій, тобто механізм не радикальний, а іонний. Карбкатіони, що утворюються в ході реакції з олефінів нестійкі і розпадаються з утворенням молекули олефіну і карбкатіону, але з коротшим ланцюгом, таким чином в продуктах реакції переважають вуглеводні з C₃ і C₄.

Піроліз є ендотермічним і дуже енергоємним процесом. Для проведення піролізу використовують трубчасту піч із зовнішнім обігрівом за рахунок спалювання газоподібного або рідкого палива.

16.1.3 Ароматичні вуглеводні. Коксування вугілля та переробка нафти і газу

Для синтезу складних ароматичних вуглеводнів сировиною служать моноциклічні ароматичні вуглеводні – бензен, толуен, ксилоли, алкілбензоли; поліциклічні ароматичні сполуки – нафталін і його алкілзамісні: аценафтен, антрацен, які є продуктами коксування кам'яного вугілля і переробки нафти.

При коксуванні вугілля в коксових камерах залишається кокс, а в летючих

продуктах – пари кам'яновугільної смоли ($80-130 \text{ г/м}^3$), низькокиплячі ароматичні вуглеводні ($30-40 \text{ г/м}^3$), пари води, сірководня, аміаку тощо. Газ піддають охолодженню, при цьому виділяється кам'яновугільна смола, і далі направляють в скрубери, зрошувані поглинальним маслом, де уловлюються низькокиплячі ароматичні вуглеводні. Поглинальну олію видаляють і піддають регенерації, а в залишку отримують «сирий бензол», який є прозорою рідиною, киплячою при 180°C . Вихід його складає – $0,8-1,1\%$ на суху шихту з наступним складом: бензол 75% , толуол 15% , ксилоли $4,5\%$, етилбензол 3% , стирол 8% , сірковмісні сполуки 3% .

Переробка сирого бензолу ускладнюється присутністю в ньому неорганічних і сірковмісних сполук, оскільки вони мають близькі по значенню до основних речовин температури кипіння. У зв'язку з цим переробка сирого бензолу складається з двох основних процесів: очищення від домішок неорганічних і сірковмісних сполук; розділення очищених ароматичних сполук ректифікацією. Основним методом очищення є промивка концентрованою сірчаною кислотою з подальшою нейтралізацією розчином луги. В ході промивки відбувається полімеризація, конденсація і сульфонування, що приводять до утворення «кислого смоління», яке добре розчиняється у воді, сірчаній кислоті і легко відділяється від вуглеводнів. Для зниження втрат очищенню піддають не весь сирий бензол, а лише вузькі фракції ароматичних вуглеводнів, отримані після попередньої ректифікації сирого бензолу: фракцію БТК (бензол-толуол-ксилол) і БТКС (бензол-толуол-ксилол-сольвент). Окрім промивки може бути використаний метод каталітичного гідроочищення, який полягає в обробці сирого бензолу або його фракцій воднем або коксовим газом. Ароматичні вуглеводні звільняються від домішок в результаті гідрування і гідрогенолізу останніх, при цьому утворюються насичені вуглеводні, сірководень, аміак і вода. Процес проводять при $300-500^\circ\text{C}$ і тиску водню $2-2,5 \text{ МПа}$.

Кам'яновугільна смола є складною сумішшю органічних (головним чином ароматичних сполук) і є найважливішим джерелом сировини для коксохімічної промисловості. Вихід і склад кам'яновугільної смоли залежать від природи шихти і умов коксування. Кам'яновугільна смола містить понад 10 тисяч органічних сполук, з яких виділено і ідентифіковано близько 480, в основному хроматографічним і спектральним методами аналізу: нафталін – 10% ; фенантрен – 5% ; флуорантен – $3,3\%$; пирен – $2,1\%$; аценафтен – 2% ; антрацен – $1,8\%$ та ін. Ідентифіковані сполуки складають близько 55% від всієї маси смоли. Процес переробки полягає в розділенні кам'яновугільної смоли ректифікацією на окремі фракції з подальшою кристалізацією і повторною ректифікацією фракцій. В процесі ректифікації розрізняють наступні фракції:

Легка ($0,6\%$ від маси смоли) з $T_{\text{кип}} = 165-210^\circ\text{C}$, подібно до сирого бензолу;

Фенольна ($2,5\%$ від маси) з $T_{\text{кип}} = 65-210^\circ\text{C}$, що містить 18% нафталіну, 38% фенолів, 6% піридинових основ, більше 30% гомологів бензолу;

Нафталінова (10% від маси) з $T_{\text{кип}} = 210-230^\circ\text{C}$, що містить $80-85\%$ нафталіну, 6% фенолів, 4% піридинових основ;

Поглиналина ($9,5\%$ від маси) з $T_{\text{кип}} = 30-290^\circ\text{C}$ що містить 8% нафталіну,

5 % фенолів, 4,5 % піридинових основ тощо;

Антраценова (25,4 % від маси) з $T_{\text{кип}} = 290-410\text{ }^{\circ}\text{C}$, що містить фенантрен, антрацен, карбазол тощо; залишок складає близько 52 % від маси смоли.

Потім з отриманих фракцій, окрім фенольної, видаляють домішки фенолів і піридинових основ послідовною обробкою фракцій водним розчином луги і кислотою, або віддувкою з водяною парою, після чого з фракцій виділяють індивідуальні речовини.

Легку фракцію зазвичай переробляють разом з сирим бензолом. З фенольної фенол і його гомологи виділяють обробкою водним розчином їдкого натра. Натрієві солі феноксидів очищають від нейтральних вуглеводнів і основ екстракцією розчинниками і відгоном з водяною парою, після чого розкладають дією діоксиду вуглецю і сірчаної кислоти. Феноли зневоднюють і піддають ректифікації, отримуючи при цьому фенол (12,4- 17,3 %), о-крезол (до 12,8 %), суміш м- (до 13,5 %) і п-крезолів (до 8,6 %), ксиленоли (до 18,6 %), вищі феноли (до 40 %).

З нафталінової фракції виділяють нафталін кристалізацією з подальшим механічним відділенням кристалів нафталіну від рідини або ректифікацією фракції, але в промислових умовах до 90% технічного нафталіну виділяють методом кристалізації з подальшим гарячим пресуванням. Кристалізацію проводять в барабанних кристалізаторах – горизонтальних, циліндрових з лопатевою мішалкою, охолоджуваних водою. Кристалічний нафталін фільтрують і пресують на пресах під тиском 36-45 МПа, отриманий нафталін містить 98-98,5 % основної речовини. Подальша обробка його концентрованою сірчаною кислотою, промивка і ректифікація дозволяють отримати очищений кристалічний нафталін, з якого отримують в промисловості 2-нафтол, нафтолсульфоокислоти, аміноссульфоокислоти нафталіну тощо.

Поглиналину фракцію, після відділення з неї фенольних з'єднань і піридинових основ, використовують як поглинальне масло для витягання сирого бензолу з коксового газу, а також для виділення з неї деяких цінних сполук, наприклад індол, 1- і 2-метилнафталіни, аценафтен, шляхом ректифікації фракції.

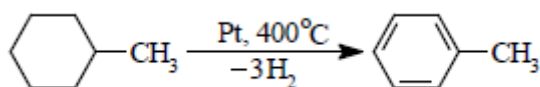
Антраценова фракція містить 21 % фенантрени, 6 % антрацену, 5,6 % карбазолу і 5,4 % пирену, її охолоджують в кристалізаторах і кристалічну частину відокремлюють від масла на центрифугі або вакуум-фільтрах. Отриманий сирий антрацен очищують до вмісту основної речовини 93 %. Існують три групи методів отримання чистого антрацену: 1 – обробка сирого антрацену селективними розчинниками; 2 – за допомогою хімічних реакцій; 3 – ректифікацією сирого антрацену. Перша група методів заснована на різній розчинності антрацену, фенантрени і карбазолу в різних розчинниках. Друга група – на відмінностях в поведінці цих речовин при сплаві з лугами, при сульфуванні, гідруванні або здатності антрацену утворювати адукт з малеїновим ангідридом. По третьому методу з сирого антрацену екстрагують фенантрен, оскільки ректифікацією їх розділити не можна, а суміш антрацену і карбазолу розгоняють при атмосферному тиску або у вакуумі, отримуючи при цьому антрацен із змістом 93- 95%. Може бути використаний також метод перегонки азеотропної суміші з

діетиленгліколем. В результаті приведених методів виділення отримують індивідуально все три чисті речовини.

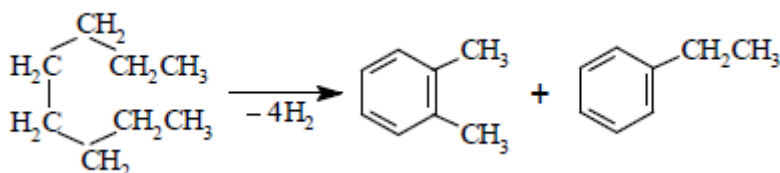
Ароматичні вуглеводні отримують також з продуктів переробки нафти. Цей метод є в даний час перспективнішим, не дивлячись на те, що вміст ароматичних вуглеводнів в продуктах переробки нафти лише 28 %, але за рахунок хімічних перетворень можна перевести інші вуглеводні в ароматичні.

Утворення ароматичних вуглеводнів відбувається в процесі високотемпературного крекінгу в пірогенних установках (трубчаста пекта і реакційна камера) при 680-750 °С і атмосферному тиску з використанням в якості сировини нафтопродуктів і низькосортних важких залишків нафтопереробки. В процесі крекінгу виходять газоподібні продукти (до 50 % від маси сировини), що містять до 30 % етилену, водень, насичені вуглеводні; рідкі продукти – смола (до 60 %), що містить бензол, толуол, ксилоли тощо, кокс. Смолу піддають ректифікації з отриманням легкої фракції, а з неї бензол, толуол, ксилоли, сольвент, але, вихід цих продуктів невисокий.

Вищі виходи ароматичних вуглеводнів спостерігаються при використанні каталітичних процесів, що протікають при нижчій температурі. У основі реакції лежить здатність шестичленних нафтових вуглеводнів (наприклад, метилциклогексану) при пропусканні над каталізатором (платина, паладій) при 300-400 °С до дегідрування з утворенням ароматичного циклу



з н-октану були отримані о-ксилол і етилбензол.



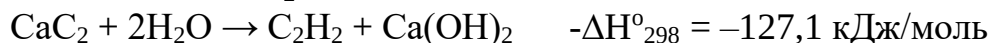
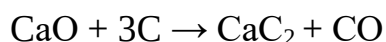
Шляхом дегідрування нафтенів і дегідруванням з подальшою циклізацією парафінів можна отримати ароматичні вуглеводні з вищим виходом, ніж при крекінгу. Ці реакції покладені в основу процесів гідрориформінга (риформінга) і платформінга. Найбільшу кількість ароматичних вуглеводнів отримують шляхом каталітичного риформінга, що протікає при 470-550 °С, причому основна частина їх утворюється в результаті дегідрування шестичленних циклів, а менша унаслідок дегідроциклізації парафінів. Вихід і склад продуктів риформінга залежить від природи каталізатора, параметрів процесу. Сировиною зазвичай служать бензинові фракції прямої перегонки нафти: з $T_{\text{кип}} = 62-85^\circ\text{C}$ для бензолу; 85-105 °С для толуолу; 105-140 °С для ксилолів. Як перші каталізатори дегідрування використовували алюмосилікати, потім перейшли до модифікованих каталізаторів (платина на алюмосилікатах) і процес стали називати платформінгом, що дозволило залучити в реакцію парафіни і тим самим підвищити

вихід ароматичних вуглеводнів до 40 %.

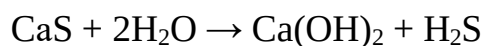
16.1.4 Ацетилен. Характеристика і методи одержання

Це безбарвний газ, що володіє в чистому вигляді слабким ефірним запахом, конденсується при $-83,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,102 МПа), що має широкі межі вибуховості в суміші з повітрям (2,0-81 % об. ацетилену) і з киснем (2,8- 78 % об. ацетилену). Вибуховість підвищується також зважаючи на високу екзотермічність реакції розкладання ацетилену на прості сполуки (близько 226,7 кДж/моль). Реакція розкладання $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$ протікає без кисню, але у присутності ініціаторів (зазвичай іскра, перегрів або тертя). Захистом від вибуху при роботі з ацетиленом служить використання тиску в безпечних межах (0,2 МПа) або ж розбавлення ацетилену азотом. Технічно важливою властивістю ацетилену є його висока розчинність у воді і органічних розчинниках, але присутність солей знижує розчинність у воді. Існують два основні методи отримання ацетилену: з карбіду кальцію; з вуглеводнів.

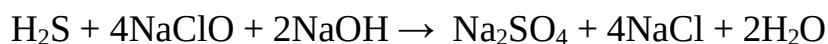
Одним з основних методів отримання ацетилену є синтез з карбіду кальцію, який отримують з оксиду кальцію і коксу в печах електродуг. Реакція ендотермічна і вимагає великих енергетичних витрат, що істотно впливає на собівартість ацетилену. При розкладанні отриманого карбіду кальцію водою виходить ацетилен.



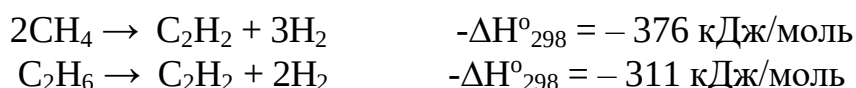
З 1 кг технічного карбіду кальцію із застосуванням коксу отримують 230-280 л ацетилену, ця величина називається літражем карбіду, теоретичний вихід ацетилену при цьому складає 380 л. Реакція розкладання карбіду є гетерогенною і її швидкість залежить від розміру шматків карбіду, в зв'язку, з чим у міру подрібнення твердого карбіду швидкість реакції зростає. Крім того, масу слід перемішувати в процесі реакції, оскільки вапно Ca(OH)_2 , що утворюється, здатне покрити шматки карбіду і тим самим припинити реакцію, або сприяти місцевим перегрівам, тепло, що виділяється в ході реакції, повинно відводитися. Апарати, в яких проводиться розкладання карбіду кальцію водою називаються ацетиленовими генераторами. Вони бувають двох типів залежно від принципу відведення тепла: «мокрого» типу, коли тепло реакції сприймається надмірною водою з розрахунку на 1 кг CaC_2 близько 10 кг води, при цьому утворюється Ca(OH)_2 у вигляді малоприсадної для подальшого використання водної суспензії; «сухого» типу, коли тепло відводиться невеликим надлишком води за рахунок її випаровування, а гідроксид кальцію отримують в сухому вигляді і застосовують у виробництві будматеріалів. На виході з генератора ацетилен має високу концентрацію (99 % об.) і містить як домішки NH_3 , H_2S , PH_3 тощо, які утворюються при розкладанні водою домішок, що містяться в початковому карбіді кальцію (нітриду, сульфідів, фосфідів кальцію тощо).



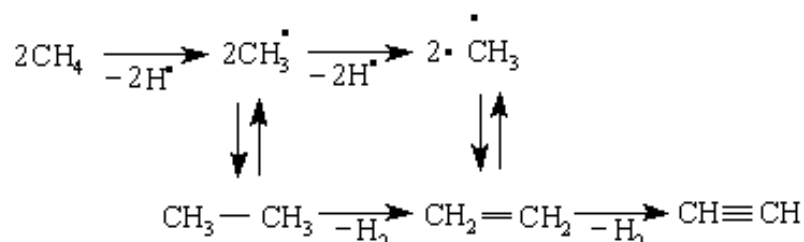
Ці речовини шкідливі, оскільки дезактивують каталізатор при подальшій переробці ацетилену, що вимагає їх видалення. Зазвичай для цих цілей використовують обробку водними розчинами гіпохлориту натрію, що виконує функцію окислювача та переводить домішки у відповідні кислоти.



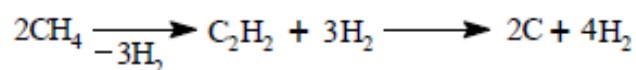
Другим промисловим методом отримання ацетилену є високотемпературний крекінг метану або інших насичених вуглеводнів:



Реакції ендотермічні і рівновага зміщується вправо лише при температурі 1000-1300 °С, але фактично процес протікає при ще вищих температурах: для метану 1500-1600 °С для рідких вуглеводнів 1200 °С. Механізм реакції утворення ацетилену є радикально-ланцюговим і ланцюг перетворень метану і етану можна представити таким чином:



У отриманих газоподібних продуктах окрім нижчих парафінів і олефінів міститься невелика кількість бензолу і ацетиленових вуглеводнів – метилацетилену $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, а також вінілацетилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ тощо. Даний процес ускладнюється побічною реакцією розкладання ацетилену на вуглець і водень, яка протікає при 1000 °С і її частка збільшується з підвищенням температури до 1200-1600 °С, тому має місце ряд послідовних реакцій.



Зниження частки цих перетворень досягається зменшенням ступеню конверсії початкового вуглеводня в результаті зниження часу контакту, звідки оптимальними умовами вважають 50 % ступінь перетворення вуглеводня при часі контакту 0,01 с. Для запобігання повному розкладанню ацетилену потрібний швидкий «гарт» реакційних газів шляхом уприскування води, внаслідок чого різко знижується температура і не відбувається розпад ацетилену.

16.1.5 Карбон(II) оксид і синтез-газ. Способи отримання

У органічному синтезі широко використовують як чистий оксид вуглецю, так і його суміш з воднем (синтез-газ) в об'ємному співвідношенні від 1:1 до 2-2,3:1.

Оксид вуглецю є безбарвний, важкозріджуваний газ, який з повітрям утворює вибухонебезпечні суміші в концентраційних межах 12-74 % об'ємних, вельми токсичний (ГДК = 20 мг/м³), тому працювати з ним рекомендовано в ізолюючих протигазах. Оксид вуглецю слабо сорбується, погано розчиняється, але з деякими солями утворює комплекси, що використовуються для його сорбції, наприклад, водно-аміачними розчинами солей Cu (I).

Другий компонент синтез-газу – водень є найбільш розріджуваним газом, який утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші, що робить ці виробництва украй небезпечними. Спочатку сировиною для отримання синтез-газу служило вугілля, потім був розроблений метод конверсії вуглеводнів в двох варіантах: каталітичному і високотемпературному, де як сировина використовували метан, природний газ або рідкі фракції нафти.

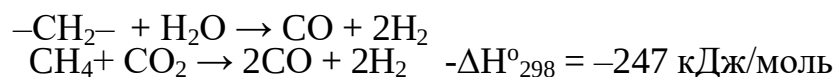
При каталітичній конверсії основна реакція полягає в конверсії вуглеводня водяною парою на каталізаторі (Ni на Al₂O₃)



Реакція протікає з великим поглинанням тепла і рівновага зміщується управо лише при підвищенні температури. Для збільшення ступеню конверсії метану процес ведуть при 800-900 °С в надлишку водяної пари, але одночасно протікає конверсія оксиду вуглецю



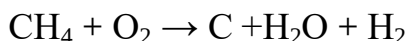
Ця реакція екзотермічна і підвищення температури зміщує рівновагу вліво, а надлишок водяної пари викликає збільшення утворення діоксиду вуглецю і склад конвертованого газу визначається рівновагою саме цієї реакції. При конверсії метану водяною парою отримують газ із співвідношенням C:H₂ = 3:1, а для органічних синтезів потрібний синтез-газ із співвідношенням від 1:1 до 2–2,3:1, що може бути досягнуте при конверсії рідких вуглеводнів або додаванні в ході конверсії до водяної пари діоксиду вуглецю, який і конвертує вуглеводні:



Остання реакція ендотермічна і рівновага зміщується вправо при високій температурі, але набагато повільніше, ніж при конверсії водяною парою. Процес конверсії здійснюють в трубчастих печах, в яких початковий вуглеводень подають в труби, заповнені гетерогенним каталізатором і що обігріваються топковим газом. Недоліком таких печей є велика потреба в жаростійких тру-

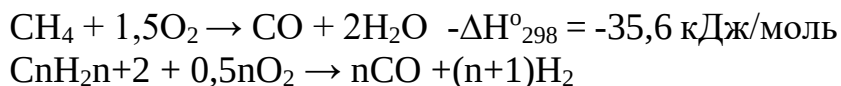
бах і мале корисне використання об'єму печі, в якій каталізатор займає невелику частину. Був розроблений процес окислювальної або автотермічної конверсії, який дозволив сумістити ендотермічні реакції конверсії з екзотермічним процесом згорання частини вуглеводню у присутності кисню, що привели до сумарної екзотермічної реакції.

Високотемпературна конверсія вуглеводнів більше відома як термічна газифікація палива, яка відрізняється високою температурою (1350-1450 °C) і відсутністю каталізатора. Процес полягає в неповному термічному згоранні метану або рідких фракцій переробки нафти, причому первинною реакцією у разі CH_4 є окислення його в суміш C , H_2O і H_2 .

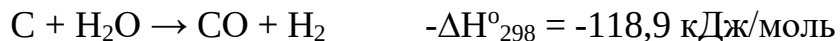


Крім того в невеликій кількості утворюються діоксид вуглецю, а за рахунок пролізу – вуглеводні з C_3 і C_2 , зокрема ацетилен. У завершальній стадії процесу водяна пара конвертує вуглеводні, що залишилися, до оксиду вуглецю і водню, причому встановлюється рівновага між оксидами вуглецю, яка при високій температурі сильно зміщена в користь вуглецю, оскільки при розкладанні ацетилену ймовірно виділяється вуглець у вигляді сажі, здібний до конверсії водяною парою.

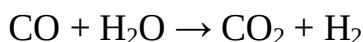
Особливо багато сажі утворюється при конверсії рідких вуглеводнів, тому в цих випадках до початкової сировини додають водяну пару. Сумарне рівняння реакцій при високотемпературній конверсії метану або рідких вуглеводнів має вигляд:



Співвідношення C і H_2 може змінюватися залежно від початкової сировини від 2:1 до 1:1. Конвертор є порожнистий реактор, розрахований на високий тиск. Отримання синтез-газу з вугілля засноване на взаємодії його з водяною парою по оборотній ендотермічній реакції, рівновага якої зміщується управо при 1000-1100 °C.



Оксид вуглецю також піддається конверсії водяною парою і тому склад газу близький до рівноважного.



Процеси, пов'язані із здобиччю і переробкою природної сировини є пожеже- і вибухонебезпечними, що вимагає строгого дотримання правил безпечного ведення виробництва і дотримання норм технологічних процесів.

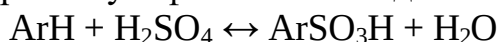
16.2 Основи технологій процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу

16.2.1 Процеси сульфування. Контроль і техніка безпеки проведення процесів

Реакції сульфування найбільш характерні для ароматичних сполук. В результаті реакції атом водню заміщається сульфогрупою ($-\text{SO}_3\text{H}$) з утворенням ароматичних сульфокислот. Сульфування проводять для набування у ароматичних сполук розчинності у воді, додачі їм кислотних властивостей або для подальшого заміщення сульфогрупи на інші функціональні групи, такі як $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ або $-\text{Cl}$.

Для здійснення сульфування використовують наступні сульфуючі агенти: сірчану кислоту у вигляді купоросного масла (92-93 %), моногідрату (98-100 %), олеуму (20-25 % або 60-65 %), хлорсульфонової кислоти SO_3HCl , триоксиду сірки SO_3 .

Проте найчастіше використовують сірчану кислоту. Сульфування протікає по механізму електрофільного заміщення, всі стадії процесу при цьому зворотні, тому можливий гідроліз сульфокислоти аж до вихідного субстрату.



При використанні, як сульфуючого агенту, олеуму концентрація відпрацьованої кислоти не може бути нижче 100 % і гідроліз практично не можливий. При сульфуванні в молекулу вуглеводня зазвичай вводять одну або дві сульфогрупи, рідше три.

Група $-\text{SO}_3\text{H}$ є електроноакцепторним замісниками, що володіє $-\text{I}$ та $-\text{M}$ -ефектами і тому введення однієї сульфогрупи утрудняє подальше сульфування. Швидкість сульфування зменшується у ряду $\text{ArH} > \text{ArSO}_3\text{H} > \text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Умови проведення сульфування вибирають так, щоб отримати максимальний вихід цільового продукту з мінімальним змістом побічних продуктів. Чинниками, що впливають на вказані параметри, є концентрація сірчаної кислоти, температура, тривалість процесу, наявність каталізатора.

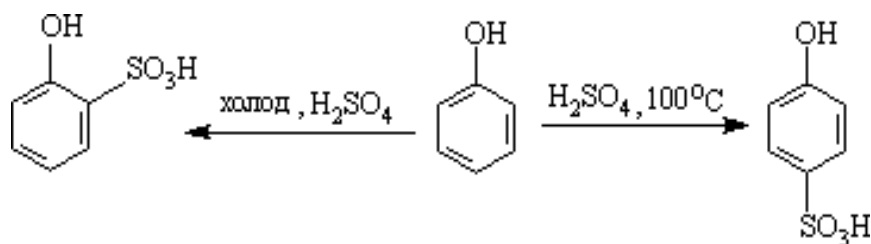
Дослідження показали, що зміна концентрації H_2SO_4 істотно впливає на швидкість сульфування. Вода, що виділяється в ході реакції, може розбавити H_2SO_4 так, що процес сульфування припиниться. Концентрацію

H_2SO_4 (виражену в % SO_3), при якій сульфування практично припиняється, називають π -сульфуванням. Ця величина залежить від природи початкового з'єднання, числа сульфогруп, що вводяться, і температури сульфування. Знаючи значення π -сульфування для різних з'єднань можна підібрати сульфуючий агент, його концентрацію і кількість. У більш реакційноздатних сполук значення π -сульфування нижче, з пониженням температури величина π -сульфування теж зменшується. Так для моноссульфування бензолу при 60°C $\pi = 66,4$, а при 160°C $\pi = 52$; для дисульфування нафталіну при 90°C $\pi = 80,8$, а для моноссульфування нітробензолу $\pi = 82$. Коли значення π -сульфування $= 81,6\%$ (це концентрація SO_3 в моногідраті) або вище, то сульфування моногідратом не йде і

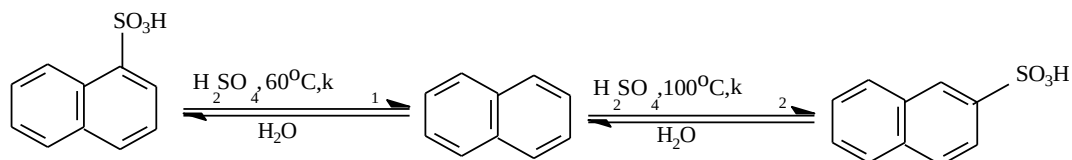
потрібно використовувати олеум (наприклад для антрахінону $\pi = 82$). Сірчану кислоту з концентрацією, що залишилася після сульфування, називають відпрацьованою сірчаною кислотою. Вибір вихідної концентрації сірчаної кислоти залежить також від вірогідності протікання побічних реакцій, що необхідно враховувати.

Підвищення температури приводить до збільшення швидкості сульфування і зниження π -сульфування. Але при цьому для кожного конкретного вуглеводня існує своя температурна межа, вище за яку йдуть небажані побічні процеси: полісульфування, отримання сульфонів, окислення (особливо у присутності каталізатора). Наприклад, нафталін при 20 °C у присутності сульфату ртуті окислюється сірчаною кислотою до фталевого ангідриду. Процеси окислення також можливі при сульфуванні p -нітрохлорбензолу і нітронафталіну.

На практиці сульфування частіше проводять в інтервалі від мінус 20 до плюс 200 °C, але переважно при 60-110 °C. Від температурного режиму залежить і орієнтація вхідної сульфогрупи в кільце. Так фенол на холоді сульфується з утворенням o -фенолсульфоїкислоти, а при нагріванні p -фенолсульфоїкислоти.

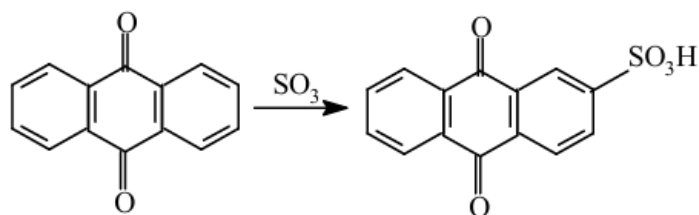


Особливо сильний прояв впливу температури видно при сульфуванні нафталіну. При 60 °C отримують 1-сульфоїкислоту нафталіну (85 %) і до 15 % 2-сульфоїкислоти, а при 160 °C – 2-нафталінсульфоїкислоту (85 %).

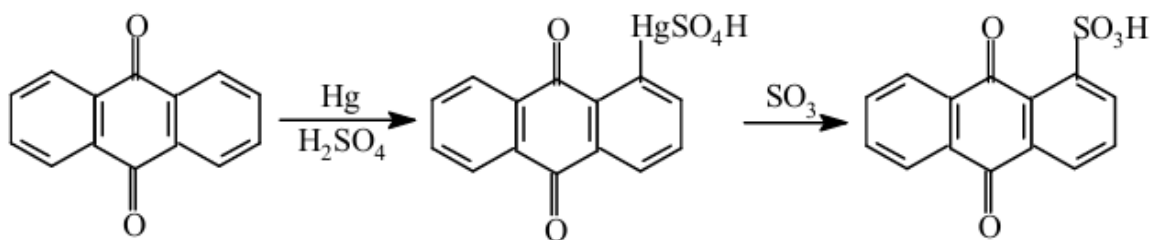


Якщо 1-сульфоїкислоту нафталіну нагрівати до 160 °C, то відбувається процес ізомеризації її до 2-сульфоїкислоти нафталіну. Збільшення тривалості сульфування 1-сульфоїкислоти нафталіну при 60 °C теж приводить до ізомеризації її до 2-сульфоїкислоти нафталіну.

Каталітичний вплив ртуті був відкритий у 1891 р. при сульфуванні антрахінону. При дії олеуму на антрахінон без каталізатора отримують 2-сульфоїкислоту антрахінону.



У присутності сполук ртуті утворюється проміжне ртутьорганічне з'єднання, яке під дією вільного олеуму перетворюється на 1-сульфокислоту антрахінону.

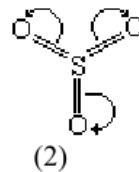
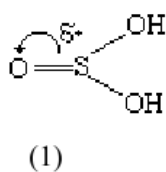


У сульфомасі були виявлені також моно- і дитутьзамісні антрахінону і показано їх перетворення під дією олеуму в антрахінон-1-сульфокислоту і 1,5-, 1,8-дисульфокислоти антрахінону. Каталітичний вплив з'єднань ртуті був відмічений також при сульфуванні заміщених бензолу електроноакцепторними замісниками (нітро-, сульфо-, карбокси-), при цьому збільшувалася частка о- і п-ізомерів і зменшувалася частка м-ізомерів, а також збільшувався ступінь сульфування 1,2-дизамісних бензолу в положенні 3 (о-ксилолу, о-дихлорбензолу та ін.) Подібно до з'єднань ртуті поведуться з'єднання талія при сульфуванні антрахінону.

Добавка сульфату натрію в сульфомасу зменшує окислювальну дію олеуму в сірчаній кислоті і пригнічує утворення сульфонів, але при цьому декілька знижується загальна швидкість сульфування.

Сірчана кислота – сильна двоосновна кислота. У відсутності води при кімнатній температурі молекули H_2SO_4 сильно асоційовані за рахунок водневих зв'язків в довгі ланцюги. Мономер H_2SO_4 має структуру (1).

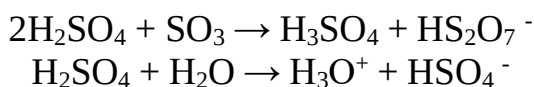
Триоксид сірки (2) має плоску симетричну будову. Кути між S–O рівні 120°C . Електронна щільність зміщена до кисню, але симетричність молекули приводить до дипольного моменту рівному нулю.



Безводий моногідрат слабо диссоційований. При додаванні до моногідрата SO_3 виходить олеум що містить дисіркову кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$



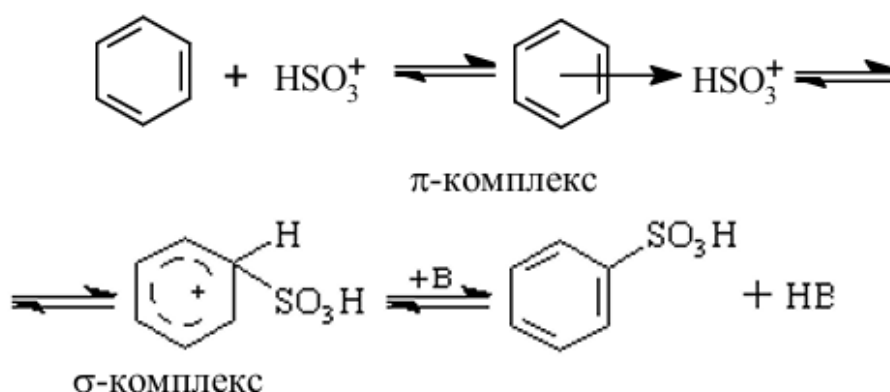
Додавання води збільшує електропровідність моногідрата і олеуму



що свідчить про дисоціацію. Таким чином, вода сприяє збільшенню концентрації H_3O^+ і HSO_4^- – іонів. Залежно від співвідношень H_2SO_4 , SO_3 і H_2O в сульфуючому агентові утворюється багато частинок, які здатні атакувати ароматичні вуглеводні. Але вважають, що найбільш вірогідними є SO_3 і HSO_3^+ .

16.2.2 Кінетика і механізм сульфування, використання каталізатора

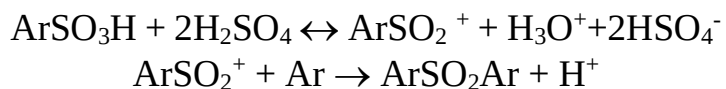
Механізм реакції сульфування – електрофільне заміщення, що протікає через утворення проміжних π - і σ -комплексів.



Спочатку з великою швидкістю утворюється π -комплекс, який далі перетворюється на σ -комплекс і, після цього, у присутності основи В відбувається відрив протона.

Реакції сульфування зворотні і легко піддаються гідролізу. Вода, що виділяється в процесі реакції, зміщує рівновагу вліво, тому необхідно виводити її із зони реакції.

В ході реакції також утворюються сульфони і їх сульфоокислоти, кількість яких збільшується при сульфуванні в жорсткіших умовах (високі температури, висока концентрація SO_3). Утворення сульфонів йде по електрофільній реакції ArSO_2^+ з вуглеводнем:



16.2.3 Сульфування бензолу

Однією з найважливіших проблем проведення процесу є повніше використання сульфуючого агента і усунення кислих стічних вод.

Сульфування проводять в металевих (чавунних або сталевих) апаратах-сульфураторах. Для обігріву і охолодження маси апарат забезпечений сорочкою, а для розмішування пропелерною або якірною мішалкою.

Порядок додачі компонентів залежить від природи початкових вуглеводнів і умов сульфування. У ході сульфуванні при підвищеній температурі сірчану

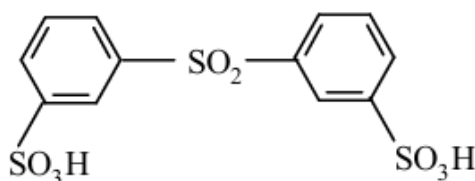
кислоту додають до рідкого початкового вуглеводню, тверді вуглеводні слід добре подрібнювати. Кількість сульфуючого агенту розраховують з урахуванням концентрації відпрацьованої кислоти.

Полісульфоокислоти отримують ступінчастим сульфуванням, тобто агент додають в декілька прийомів, змінюючи його концентрацію і температуру сульфування. Контроль за сульфуванням здійснюють шляхом відбору проб і визначення розчинності реакційної маси у воді або в розчині карбонату натрію.

Виділяють сульфоокислоти різними методами, вибір яких залежить від властивостей отримуваних сульфоокислот. Малорозчинні сульфоокислоти виділяють, розбавляючи холодною водою або льодом, але частіше у вигляді солей (натрієвих). Метод називають «висолюванням» з використанням для цього хлориду, сульфату або сульфіді натрію. Якщо використовувати карбонат кальцію (крейду) або гідроксид кальцію (вапно), то метод називають «вапнування». Ароматичні сульфоокислоти широко використовуються в промисловості для додачі розчинності сполукам отримання окси-, галоген- і амінопохідних вуглеводнів шляхом заміщення, для отримання поверхнево активних речовин, лікарських препаратів і інших продуктів тонкого органічного синтезу.

Сульфування бензолу було розроблене для отримання фенолу, тобто отриману бензолсульфоокислоту дією NaOH і подальшим підкисленням переводили у фенол. Зараз цей метод майже не має промислового значення, але бензолсульфоокислоту застосовують для інших цілей, зокрема в харчовій і фармацевтичній промисловості. Оскільки при сульфуванні бензолу застосовують великий надлишок H_2SO_4 , то для зменшення її витрати при сульфуванні бензолу можна проводити реакцію при високій температурі з одночасним видаленням води із зони реакції. Метод називається «сульфування в парах».

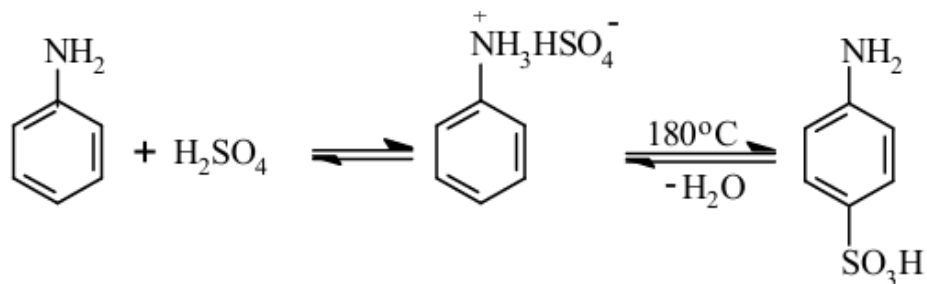
Практичне значення має сульфування бензолу до бензол-1,3-дисульфо-кислоти, з якої отримують 1,3-дигідроксибензол (резорцин). Друга сульфогрупа вступає в ароматичне кільце важче і раціональнішим є ступінчасте сульфування. При 50-80 °C бензол сульфують моногідратом до моносульфоокислоти, потім 65 %-ним олеумом при 30-80 °C до дисульфо-кислоти. Солі цієї кислоти добре розчинні, тому важко йде виділення методом висолювання. Сульфомасу обробляють Na_2SO_4 , потім нейтралізують CaCO_3 , фільтрують сульфат Ca, нейтралізують Na_2CO_3 і фільтрують CaCO_3 . Отриманий розчин упарюють до 70 % або насухо. Побічним продуктом реакції є 3,3'-дисульфодифенілсульфон.



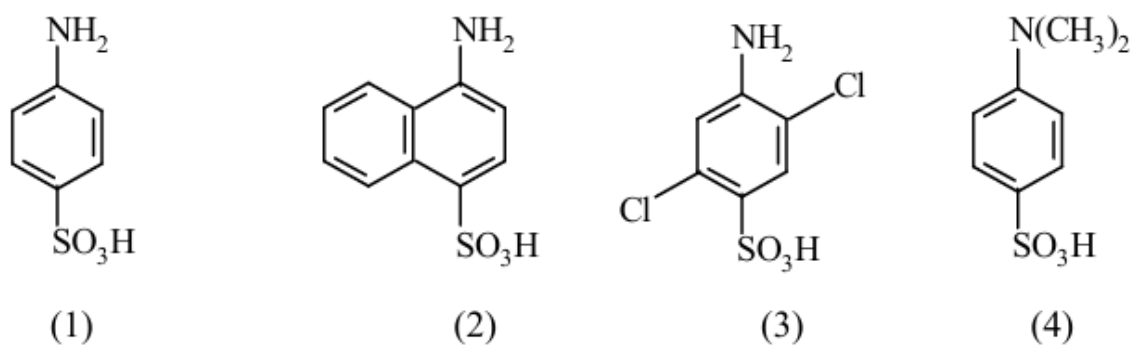
16.2.4 Сульфування заміщених бензолу

При сульфуванні первинних ароматичних амінів використовують еквімолекулярну кількість H_2SO_4 . Спочатку утворюється сіль, яку потім методом

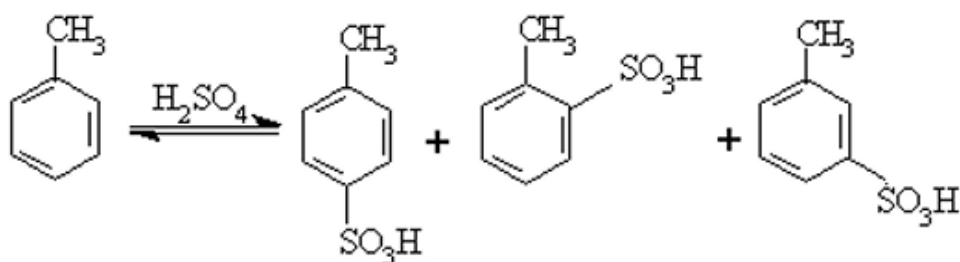
запікання при 190 °С переводять в аміносульфокислоту, переважно в п-положення.



Запікання можна проводити в спеціальних печах або барабанах, що обертаються, з перемішувачими кулями. Зараз частіше застосовують метод запікання з використанням висококиплячого розчинника (суміш поліхлорбензолів $T_{\text{кип}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналогічно отримують сульфанілову кислоту (1), 4-амінонафталін-1-сульфокислоту (нафтіонову) (2), 4-аміно-2,5-дихлорбензол-1-сульфокислоту (3), 4-N,N-диметиламінобензол-1-сульфокислоту (4).



CH_3 -група є електронодонорним замісником з +I і + σ , π -ефектом, тому толуол легко сульфується з орієнтацією сульфогрупи в о- і п-положення. Швидкість сульфування толуолу в 91 % H_2SO_4 в 30 разів вища за швидкість сульфування бензолу, а в 79 % H_2SO_4 в 110 разів.

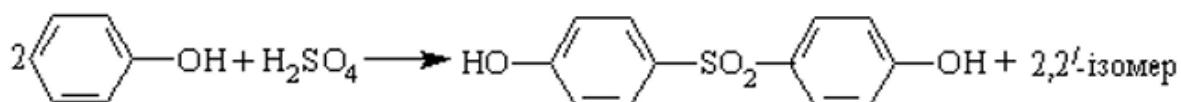


Склад отриманих ізомерів сульфокислот толуолу залежить від умов сульфування: у 89,3 % H_2SO_4 при 25 °С: 65,1 % – п-, 32 % – о- і 2,9 % – м-ізомери, у 95,5 % H_2SO_4 : збільшується зміст о-ізомеру до 50 %, SO_3 в хлороформі: до 91% п-ізомеру.

Підвищення температури приводить до збільшення м-ізомеру: у 74 % H_2SO_4 при 141 °С утворюється 59,6 – м-, 37,2 – п-, 3,2 – о-ізомерів.

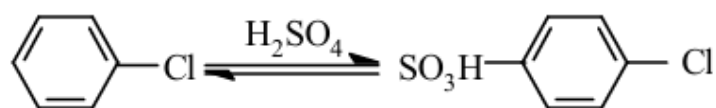
Сульфування олеумом приводить до утворення толуол-2,4-дисульфокислоти.

Сульфування фенолу протікає легше за бензол і в м'якших умовах, оскільки група $-\text{OH}$ є електронодонорним заступником з $-I$ і $+M$ - ефектом, орієнтуючим сульфогрупу в o - і p -положення кільця. При сульфуванні фенолу моногідратом отримують суміш o - і p -фенолсульфокислот, при цьому співвідношення ізомерів залежить від температури реакції. При 5°C утворюється 40 % o -ізомера, при підвищенні до 100°C зміст o -ізомеру знижується до 10 % і переважає p -ізомер. При сульфуванні фенолу при 180°C отримують 4,4'-дигідроксидифенілсульфон з домішкою 2,2'-ізомеру.



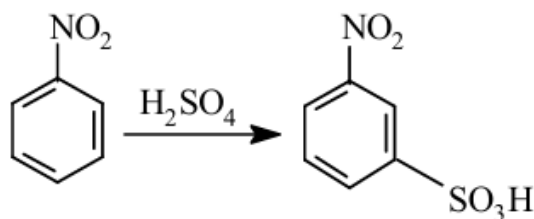
Надмірний фенол відгоняють в ході реакції з водою, після закінчення процесу залишок фенолу відгоняють у вакуумі. Дигідроксисульфон застосовують в синтезі дубителів полімерів. Сульфування фенолу 20 % олеумом приводить до утворення 4-гідроксибензол-1,3-дисульфокислоти.

При сульфуванні хлорбензолу, у якого Cl має значний $-I$ і невеликий $+M$ - ефект, що знижує в цілому електронну щільність кільця, але орієнтує сульфогрупу переважно в p -положення, швидкість реакції нижче чим у бензолу. Сульфування ведуть моногідратом або олеумом при $80\text{-}100^\circ\text{C}$ з утворенням в основному 4-хлорбензолсульфокислоти.

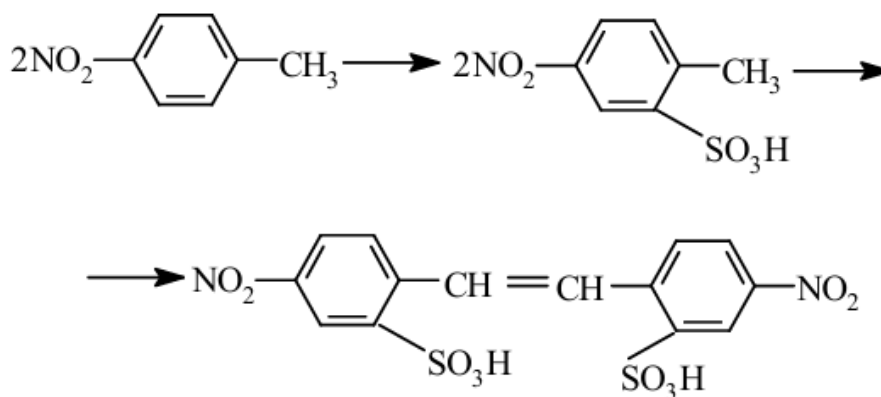


Нітробензол сульфується ще важче, оскільки NO_2 -група є сильним електронакцепторним замісником. Для сульфування використовують олеум, при температурі сульфування $100\text{-}110^\circ\text{C}$ і постійному, інтенсивному розмішуванні. При вищих температурах можливе збільшення частки реакції окислення, що протікає з виділенням тепла, яка може привести до вибуху, при сульфуванні обов'язково завантажують нітросполуку в олеум. Передбачений також швидкий злив реакційної маси з апарату.

В процесі сульфування нітробензолу 65 % олеумом при 105°C отримують 3-нітробензолсульфокислоту:

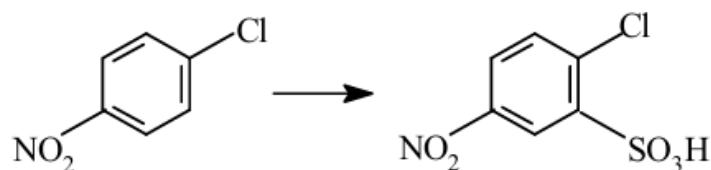


Реакційну масу обробляють Na_2SO_4 , нейтралізують $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і виділяють Na сіль 3-нітробензолсульфокислоти, з якої отримують метанілову кислоту.



п-Нітротолуол сульфують 25 % олеумом при 60 °С, сульфокислоту виділяють на воду, оскільки 4-нітротолуол-2-сульфо кислота практично не розчиняється у воді і випадає в осад. З неї отримують 4,4'-динітростильбен-2,2'-дисульфон.

При сульфуванні п-нітрохлорбензолу отримують 5-нітро-2-хлорбензолсульфокислоту, яка служить для синтезу заміщених дифеніламіну. п-нітрохлорюензол розчиняють при 80 °С в 20 % олеумі, а потім сульфують при 110 °С в 65 % олеумі, масу виливають на воду і висолують Na_2SO_4 .



16.2.5 Сульфування нафталіну і антрацену

При сульфуванні нафталіну утворюються α -сульфокислота і β -сульфокислота нафталіну. Теоретично можливе існування десяти дисульфокислот, проте на практиці утворюються далеко не всі теоретично можливі сульфокислоти. При сульфуванні нафталіну розміщення сульфогруп в молекулі підпорядковане правилу Армстронга-Віна, згідно з яким не утворюються сульфокислоти з розташованими по відношенню один до одного сульфогрупами в о-, п- і періположеннях У зв'язку з цим можливе утворення шести ізомерних дисульфокислот-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 2,6- і 2,7); трьох трисульфокислот, 3,5-; 1,3,6, 1,3,7-) і однієї тетрасульфокислоти (1,3,5,7-).

При сульфуванні нафталіну з утворенням 1-сульфокислоти використовують концентрований сульфуючий агент, але при нижчій температурі і більшій тривалості реакції чим при введенні у β -положення. В цих умовах сульфогрупа стійкіша до гідролізу. На практиці 1-сульфокислоту нафталіну отримують сульфуванням нафталіна моногідратом при 60 °С з утворенням до 15 % β -ізомера. Виділяють у вигляді Na солі висолуванням, але частіше за її не виділяють, а використовують у вигляді сульфомаси в інших процесах. 2-Сульфокислота має більше практичне значення, оскільки з неї отримують β -нафтол – багатотонажний продукт. Сульфування 2-нафталіну ведуть купорос-

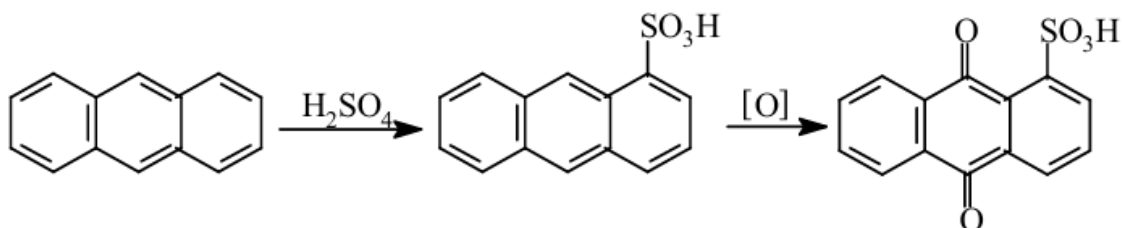
ним маслом при 165 °С.

Швидкість сульфування в α - і β -положення залежить від концентрації сірчаної кислоти і температури. При 25 °С в менш концентрованій кислоті більше утворюється α -ізомера, з підвищенням температури знижується частка α -ізомера і підвищується зміст β -ізомера.

Деякі дисульфокислоти нафталіну, наприклад 1,5-нафталін-дисульфокислоту, можна отримати одностадійним сульфуванням нафталіну олеумом при 50 °С у вигляді Na соли. Використовують дисульфокислоту для отримання цілого ряду заміщених нафталіну. При сульфуванні нафталіну моногідратом при 170 °С отримують 2,7-дисульфокислоту.

β -Нафтол сульфується до моно- і дисульфокислот. Група –ОН активує сульфування в положення 1, але SO_3H -група дуже рухома і легко гідролізується, тому сульфують моногідратом при низьких (+1 °С) температурах, виділяють у вигляді Na солі.

При сульфуванні антрацену і подальшому окисненні, з нього можна отримати α -сульфокислоти антрахінону без використання ртуті.



Не дивлячись на активність положень 9 і 10 в антрацені сульфування його характеризується активністю положення 1. Антрацен сульфують моногідратом або хлорсульфоновою кислотою в оцтовій кислоті при 50 °С. Утворюється 1-сульфокислота з домішкою 2-сульфокислоти і небагато дисульфокислот. 1-Сульфокислоту виділяють у вигляді Na-солі або без виділення окисляють до антрахінон- α -сульфокислоти. Окислювачем служить 70–100 % азотна кислота при нагріванні. Аналогічно можна отримати 1,5- і 1,8-дисульфокислоти.

У антрахіноні наявність електроноакцепторних груп $\text{C}=\text{O}$ сильно утруднює реакцію сульфування. Для антрахінону π -сульфування = 82, що свідчить про необхідність вести процес при високій температурі олеумом. Оскільки обидва бензолові кільця індивідуальні, то отримати моноссульфокислоту прямим сульфуванням складно, тобто утворюються в основному, дисульфокислоти, при цьому більше SO_3H -груп практично не можна ввести. При сульфуванні олеумом заміщення веде до утворення β -сульфокислот, при нагріванні з олеумом у присутності з'єднань ртуті отримують α -сульфокислоти антрахінону. Щоб отримати монокислоту реакцію ведуть з 50 % ступенем перетворення антрахінону.

α -Антрахінонсульфокислоту отримують при сульфуванні 65 % олеумом у присутності HgO при 130 °С з 50 % ступенем перетворення антрахінону і виділяють у вигляді Na або K солі.

β -Сульфокислоту отримують сульфуванням олеумом при 120-145 °С без ртуті з добавкою NaCl , виділяють у вигляді Na-солі «срібляста сіль».

При безперервному сульфуванні антрахінону 65 % олеумом при 120-125°C у присутності ртуті отримують суміш антрахінон 1,5- і 1,8-дисульфокислот. При розбавленні реакційної маси сірчаною кислотою і охолодженні до 50 °C виділяють вільну 1,5-дисульфо кислоту, а з фільтрату після розбавлення водою і насичення KCl виділяють дикалієву сіль 1,8-дисульфокислоти антрахінону. Якщо антрахінон спочатку сульфувати без каталізатора, а потім з великою кількістю, чим зазвичай, ртуті (3-4 %) при 200 °C, то можна отримати 1,3,5,7- і 1,3,6,8-антрахінонтетрасульфокислоти.

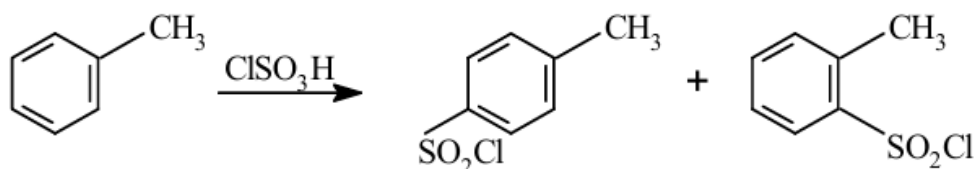
Сульфогрупи в антрахіноні дуже рухомі, що дозволяє без зусиль заміщати їх на OH-, NH₂- і Cl-групи.

За допомогою хлорсульфонової кислоти отримують сульфокислоти або їх ангідриди (сульфонілхлориди). Якщо брати еквімолекулярну кількість ClSO₃H, то утворюється сульфо кислота, якщо надлишок – сульфонілхлорид.

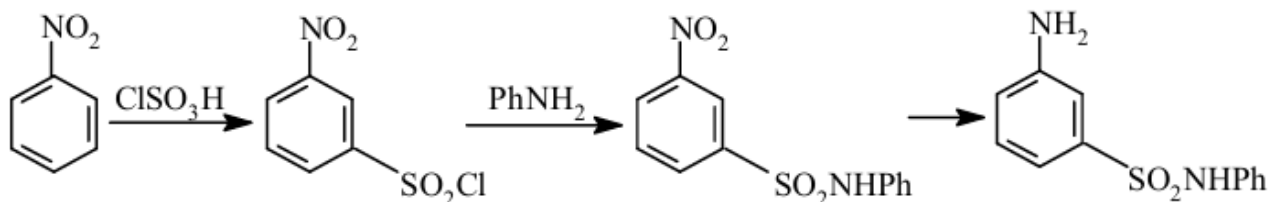


Зазвичай ClSO₃H використовують саме для отримання сульфонілхлориду. Беруть 4–5 молей ClSO₃H на 1 моль ароматичного вуглеводня і реакцію ведуть при температурі не вище 100 °C. Виділення проводять виливанням реакційної маси на лід (або воду) з подальшим відділенням осаду.

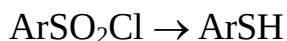
При взаємодії ClSO₃H з толуолом залежно від умов реакції (температура, наявність NaCl) отримують п- або о-толуолсульфохлориди в різному співвідношенні. Так у присутності NaCl при 25 °C отримують п-ізомер (81,7 %) і о-ізомер (3,8 %), без NaCl при 0-5 °C лише 38 % п- і 31,5 % – о-. п-Ізомер заморожують, а з рідкої фази відганяють о-ізомер.



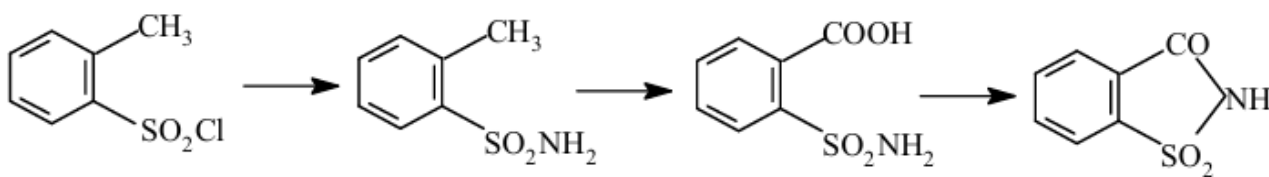
З нітробензолу отримують 3-нітробензолсульфонілхлорид



Заміна хлора в сульфонілхлориді дозволяє отримувати окрім амінів, сполуки, що містять сірку



Цей метод використовують для отримання сахарину

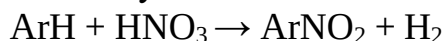


і фармацевтичних препаратів (стрептоциду, сульфодимезину, норсульфозолу), і в синтезі барвників.

16.3 Процеси нітрування і нітרוзування. Контроль і техніка безпеки проведення процесів

Це одна з найважливіших хімічних реакцій органічного синтезу, що полягає в заміщенні атома водню на нітрогрупу з утворенням нітросполуки. Значення цього класу сполук переоцінити важко, оскільки вони служать основою синтезу напівпродуктів, барвників, вибухових речовин, основною сировиною для отримання аміносполук.

Загальний вид рівняння може бути записаний в наступному вигляді

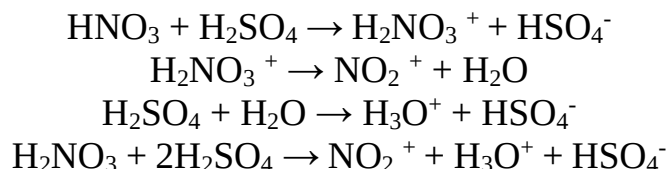


Фактично ж процес заміщення йде через ряд стадій по механізму, обумовленому природою атакуючої частинки і умовами проведення процесу, але у всіх випадках нітрування є необоротним процесом. Найбільш поширеним нітруючим агентом є нітруюча суміш, яку готують змішенням азотної кислоти (60-65 %) або (98-100 %) з концентрованою сірчаною кислотою. Часто в промислових процесах використовують меланж (суміш концентрованої азотної кислоти, що містить 7,5-9,0 % сірчаної кислоти і до 4,5 % води). Меланж зручний тим, що менш агресивний, чим азотна кислота інших концентрація і може транспортуватися в звичайних металевих цистернах або по трубопроводу без корозії металу. При приготуванні нітруючої суміші використовують приблизно еквімолекулярну кількість азотної кислоти з розрахунку на нітруємий вуглеводень, рідше недолік або надлишок азотної кислоти (в межах 5 %). Для отримання полінітрозаміщених нафталінсульфоокислот азотну кислоту застосовують з надлишком 10-20 %. Кількість сірчаної кислоти для приготування нітруючої суміші розраховують виходячи з концентрації відпрацьованої кислоти, зазвичай рівної 68-72 %, що відповідає приблизно складу $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Концентрація початкової сірчаної кислоти вибирається залежно від реакційної здатності нітруємої речовини і числа нітрогруп, що вводяться, але найчастіше використовують купоросне масло, моногідрат і олеум. Дуже реакційноздатні сполуки можна нітрувати розбавленою азотною кислотою у присутності оксидів азоту, оскільки їх присутність знижує окислювальні властивості розбавленої азотної кислоти.

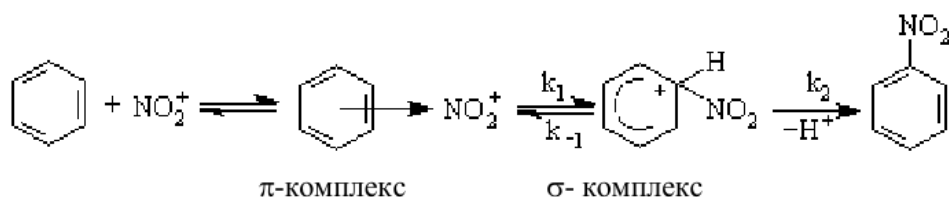
Важливим чинником процесу нітрування є температурний режим і, оскільки, при високих температурах істотно зростає частка окислювальних перетворень, то в основному нітрування здійснюється в інтервалі 0 - 100 °С. Реакція

нітрування є екзотермічною і протікає з великим виділенням тепла. З метою регулювання температурного режиму необхідно вести повільну додачу реагентів при постійному перемішуванні і здійснювати інтенсивне відведення тепла за рахунок розвиненої поверхні теплообміну. Наявність інтенсивного перемішування приводить також до значного підвищення питомої поверхні контакту в гетерофазній реакційній системі, що сприяє підвищенню швидкості процесу, а також попереджає місцеві перегріву реакційної маси. Швидкість введення другої нітрогрупи значно нижча, ніж першої, так само як вихід динітропохідних вуглеводнів.

Промисловий метод нітрування ароматичних вуглеводнів здійснюється з використанням нітруючої суміші. Було встановлено, що в суміші азотної і сірчаної кислот спочатку відбувається їх взаємодія, причому менш сильна азотна кислота виступає в ролі основи, утворюючи при цьому нітрацид-катион H_2NO_3^+ , який легко перетворюється в нітроній-катион NO_2^+ , вода, що виділяється при цьому, реагує з сірчаною кислотою, а нітроній-катион безпосередньо взаємодіє з ароматичним вуглеводнем



Запропонований механізм утворення нітроній-катиона доведений фізико-хімічними методами. Концентрація його в суміші залежить в значній мірі від вмісту води в реакційній масі, так в 92-95% азотній кислоті концентрація нітроній-катиону практично рівна нулю, тобто нітрація не відбувається. Наявність позитивного заряду на атакуючій частинці указує на протікання реакції по електрофільному механізму через утворення π - і σ -комплексів.

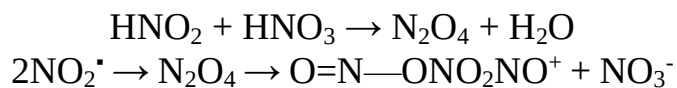


Утворення π -комплексу відбувається з високою швидкістю і тому не надає істотного впливу на загальну швидкість реакції, тоді як стадії отримання σ -комплексу і відщеплення протона мають сумірні і нижчі швидкості, тому будь-яка з них, залежно від умов проведення реакції і природи вуглеводня, може бути лімітуючою, найчастіше це стадії утворення σ -комплексу.

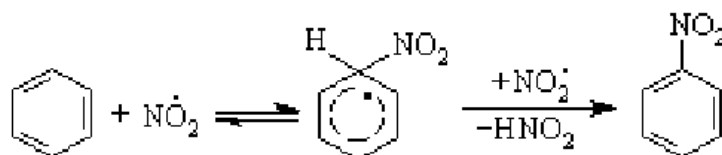
16.3.1 Механізм нітрування

Для нітрування гідрокси-, метокси- і аміносполук можна використовувати азотну кислоту з концентраціями 30-60 % і навіть нижче. Оскільки в

розбавленій кислоті відсутні нітроній-катиони, то очевидно, що механізм реакції носитиме інший характер. Було встановлено, що в суміші азотної і азотистої кислот відбувається їх взаємодія з утворенням тетраоксиду азоту, здатного існувати в різних формах

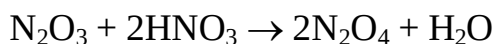
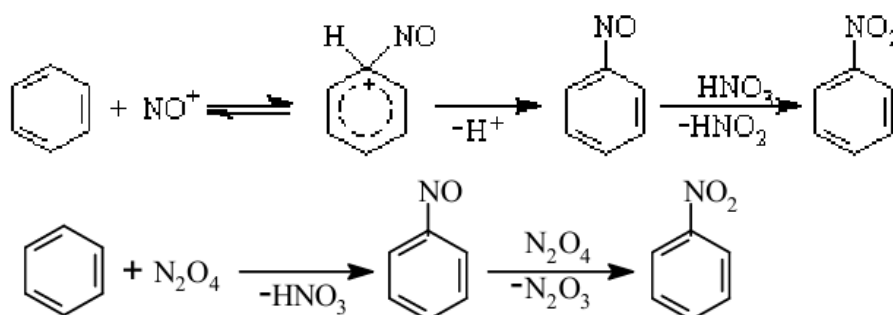


У неполярному розчиннику і при низьких температурах стійкішою виявляється димірна форма тетраоксиду азоту. При підвищенні температури і розбавленні кислоти водою димірний оксид розпадається до мономерного радикала діоксиду азоту (зрушується рівновага вліво). На думку дослідників, при нітруванні розбавленою азотною кислотою основною атакуючою частинкою є мономерний діоксид азоту (радикал), що має на один електрон більше, ніж нітроній-катион, і механізм реакції може трактуватися як гомолітичний (радикальний).



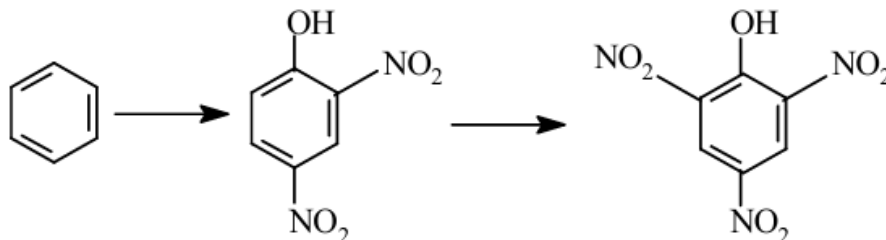
При збільшенні полярності середовища або підвищенні концентрації азотної кислоти спостерігається зсув рівноваги управо, тобто у бік утворення нітроній-катиону, але допускають, що атакуючою частинкою може бути і димірний тетраоксид азоту.

Проте немає чіткого пояснення утворення проміжної нітрозосполуки, лише встановлено, що при нітруванні розбавленою кислотою необхідна присутність в системі оксидів азоту, що досягається надлишком кислоти до 50 %. Швидкість нітрування в цих умовах відносно невисока, тому допускається одночасне швидке змішення реагентів і тривале нагрівання від 40 °С і вище. Реакційна маса агресивна, що викликає корозію металів, через що основним конструктивним матеріалом є легована сталь або використання захисних покриттів.

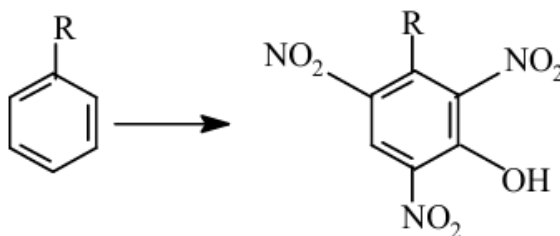


Нітрування ароматичних вуглеводнів може протікати у присутності каталізатора – солей ртуті, в результаті утворюються гідроксинітросполуки,

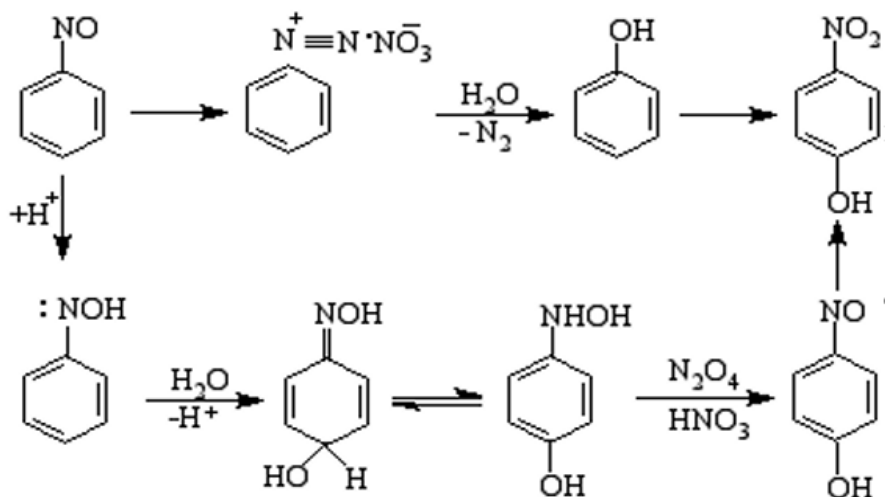
тобто в ході реакції разом з нітруванням відбувається заміщення в кільце і гідроксигрупи. Цей процес отримав назву окислювального нітрування. Так, при нітруванні бензолу у присутності солей ртуті при 50 °С утворюється 2,4-динітрофенол з виходом до 85 %, при вищій температурі – 2,4,6-тринітрофенол (пікринова кислота)



Так само можна нітрувати заміщені бензолу: бензойну кислоту, толуол, хлорбензол тощо, при цьому гідроксигрупа заміщається в м-положення до наявного в молекулі замісника.



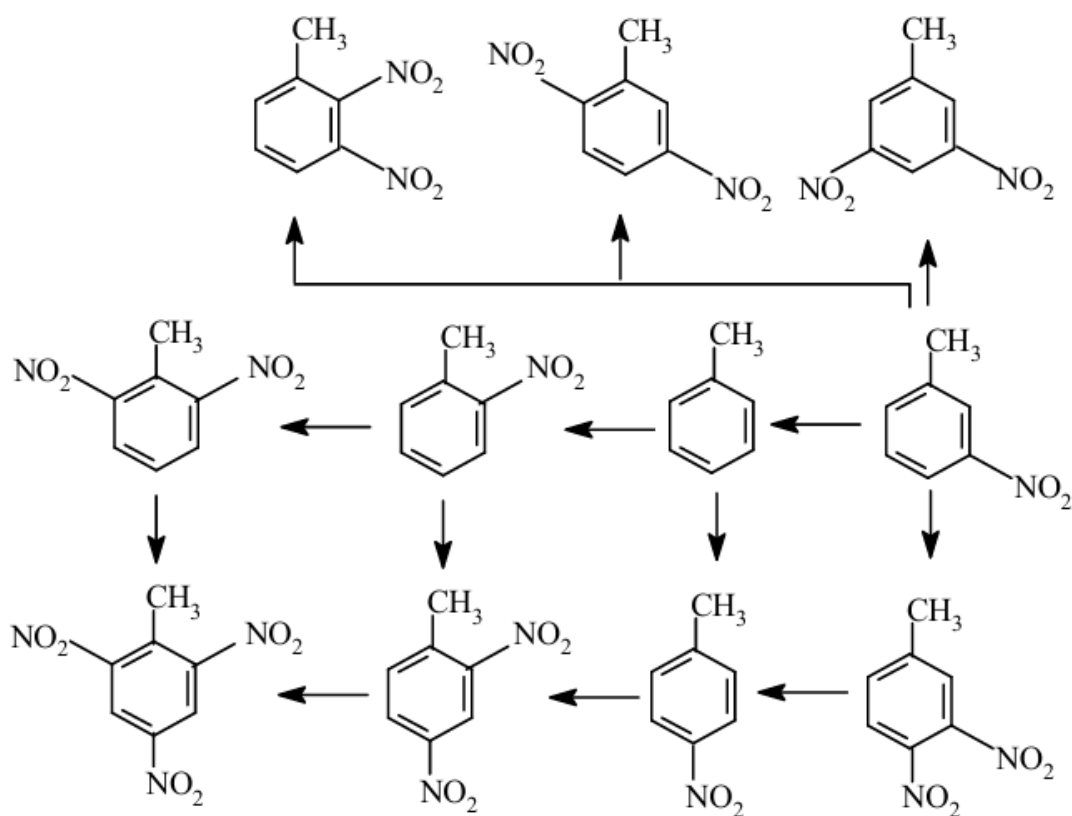
При окислювальному нітруванні на першій стадії утворюється нітрат ртуті, який далі взаємодіє з ароматичним вуглеводнем з утворенням ртутьорганічної сполуки. Якщо в молекулі субстрата є замісник, то меркурування йде в о-положення до замісника. За відсутності в реакційній масі оксидів азоту ртутьорганічне з'єднання під дією азотної кислоти перетворюється на початковий вуглеводень, а у присутності оксидів азоту – в нітросполуку, яка далі перетворюється в гідроксинітросполуку. При дії оксидів азоту нітросполуки гладко перетворюються на нітрати діазонію, які з підвищенням температури розкладаються з утворенням фенолів, здатних легко нітруватися. Проте цей шлях перетворень не єдиний і вірогіднішим вважають напрям реакції через утворення фенілгідроксиламіну.



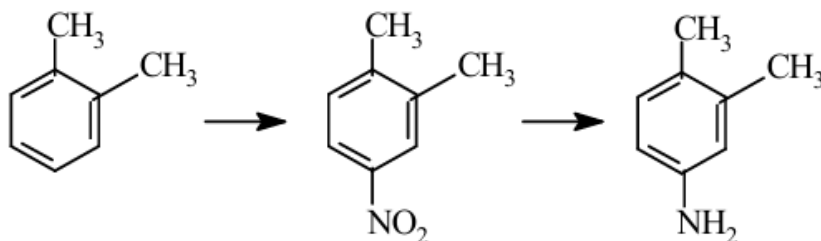
16.3.2 Технологія нітрування

Толуол за рахунок наявності електронодонорного замісника нітрується легше, ніж бензол, з орієнтацією нітрогрупи в о- і п-положеннях щодо метильної групи. Нітрування толуолу здійснюють нітруючою сумішшю, але менш концентрованою, чим бензол, і концентрація відпрацьованої кислоти теж декілька нижче (69-70 %). Процес протікає з поступовим підвищенням температури від 25 °С до 35-40 °С безперервним методом, при цьому утворюється суміш ізомерних нітротолуолів, що містить 57-58 % о-ізомеру, 38-39 % п- і 4-5 % м-ізомеру. Суміш відокремлюють від відпрацьованої кислоти, промивають холодною водою, потім розчином луги для видалення домішок нітрокрезолів і знову водою до нейтрального середовища. При необхідності суміш розділяють на індивідуальні компоненти методами ректифікації і кристалізації. Спочатку проводять ректифікацію у вакуумі і відокремлюють фракцію о-нітротолуолу, після чого кристалізують в трубчастих кристалізаторах спочатку при 40 °С, а потім при 18 °С. Чистий п-нітротолуол, що осів в трубках кристалізатора, виплавляють і направляють в збірник.

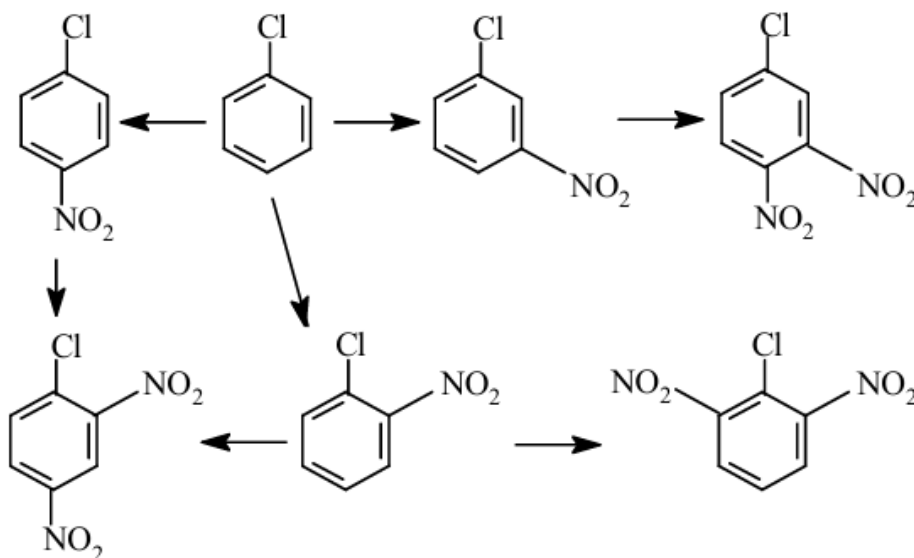
Якщо технічний нітротолуол піддавати подальшій нітрації при 75–80 °С, то утворюється технічний динітротолуол, який містить переважно 2,4- і 2,6-динітротолуоли (75,6 і 19,7 % відповідно) і до 4,7 % домішки ще чотирьох ізомерів. З суміші технічного динітротолуолу кристалізацією при 30 °С з подальшим підвищенням температури до 67 °С виділяють 2,4- динітротолуол, подальша нітрація якого приводить до отримання 2,4,6- тринітротолуолу (тротил, тол).



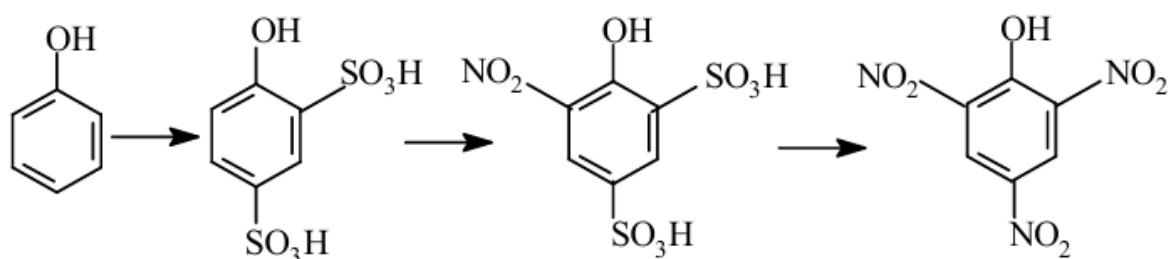
Аналогічним методом здійснюється нітрування ізомерних ксилолів, які далі використовуються подібно до нітротолуолу.



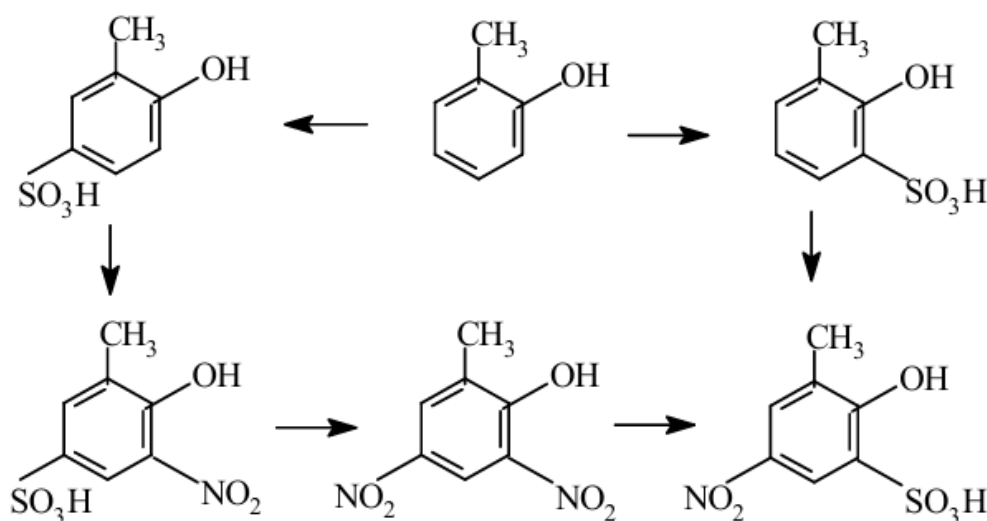
Наявність в ароматичному кільці атому хлору дезактивує молекулу в реакції нітрування і швидкість її в 7-8 разів нижче, ніж швидкість нітрування бензолу, при цьому нітрогрупа орієнтується переважно в п- положення щодо хлору з домішкою о-ізомеру. У промислових умовах нітрацію проводять безперервним методом з використанням нітруючої суміші складу: 35,5 % азотної кислоти (еквімолекулярна кількість), 52,5 % сірчаної кислоти, 12 % води. Починають нітрацію при 20-50 °С і закінчують при 80 °С, відпрацьована кислота має концентрацію 70 %. Її обробляють хлорбензолом при 65 °С з метою екстрагування нітрохлорбензолу, потім екстракт направляють на стадію нітрації, а кислоту, що залишилася, на регенерацію. Отриману суміш нітрохлорбензолів промивають гарячою водою (60-70 °С) до рН = 7, потім розчином соди і знову водою, після чого сушать у вакуумі при 90-100 °С. Висушений продукт містить близько 70 % п-нітрохлорбензолу і 30 % о-нітрохлорбензолу. На співвідношення ізомерів роблять вплив температурний режим процесу і концентрація сірчаної кислоти в нітруючій суміші. Практичну цінність має п-ізомер, тоді як о-ізомер використовується обмежено. Для зменшення вмісту о-ізомеру нітрацію ведуть в дві стадії: при 60 °С на першій і 75 °С на другій. При подальшій нітрації суміші нітрохлорбензолів нітруючою сумішшю отримують переважно 1,3-динітро-4-хлорбензол з помітним змістом 1,3- динітро-2-хлорбензола і невеликою домішкою 1,2-динітро-4-хлорбензола, використовуваних в синтезі прямих барвників.



Наявність в молекулі ароматичного з'єднання гідроксигрупи в значній мірі активує молекулу в реакції нітрування, тому як нітруючий агент можна використовувати менш концентровані кислоти, але при цьому створюються умови для розвитку процесів окислювального характеру. Щоб запобігти окисленню, гідроксисполуки, наприклад фенол, заздалегідь сульфують, отримуючи при цьому 4-гідроксибензол-1,3-дисульфоїкислоту, з якої при дії азотної кислоти у присутності концентрованої сірчаної кислоти утворюється 4-гідрокси-5-нітробензол-1,3-дисульфоїкислота, яка під дією азотної кислоти у присутності розбавленої сірчаної кислоти піддається заміщенню сульфогруп нітрогрупами. Таким методом можна отримати пікринову кислоту, проте, це не є промисловим методом її отримання



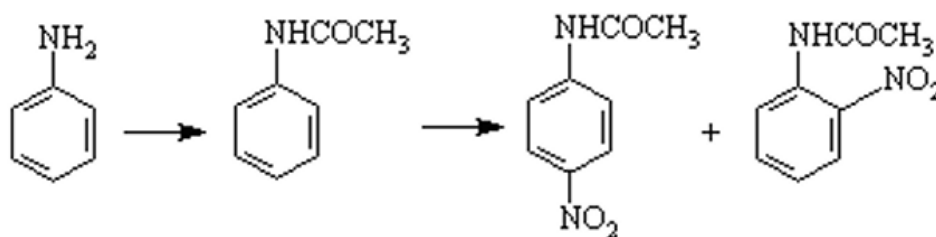
Практичний інтерес має розглянутий метод нітрування в синтезі динітроортокрезолу.



о-Крезол сульфують 96-97 % сірчаною кислотою при 90-100 °С з утворенням суміші 2- і 4-гідрокси-3-метил-1-сульфоїкислот, яку потім піддають нітрації 40 % азотною кислотою при 40 °С з утворенням 2- і 4-гідрокси-3-метил-5-нітробензол-1-сульфоїкислот. Отриману суміш нітрують 60 % азотною кислотою при 70 °С з утворенням 2-метил-4,6-динітрофенолу. В процесі нітрування перша нітрогрупа вступає в м-положення до наявної сульфогрупи, на другій стадії нітрації відбувається заміщення сульфогрупи на нітрогрупу.

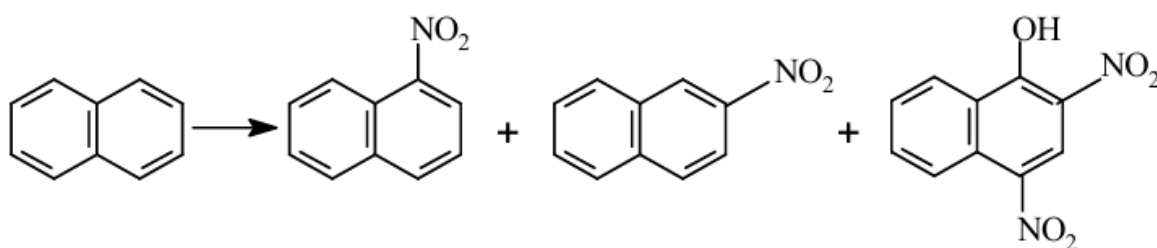
При нітруванні амінів ароматичне кільце в значній мірі активоване аміногрупою, але при цьому окрім побічної реакції окислення в дуже кислому сере-

довищі аміногрупа переходить в амонієву за рахунок протонування, що істотно знижує її електронодонорні властивості, і приводить до зміни орієнтації нітрогрупи в процесі нітрування. Щоб виключити цей чинник, перед нітруванням аміногрупу захищають ацилюванням, після чого субстрат піддають нітруванню нітруючою сумішшю при низькій температурі (близько 0 °C). Наприклад, ацетанілід розчиняють в концентрованій сірчаній кислоті і при охолодженні додають азотну кислоту, при цьому основним продуктом реакції є п-нітроацетанілід і близько 10 % о-ізомеру.

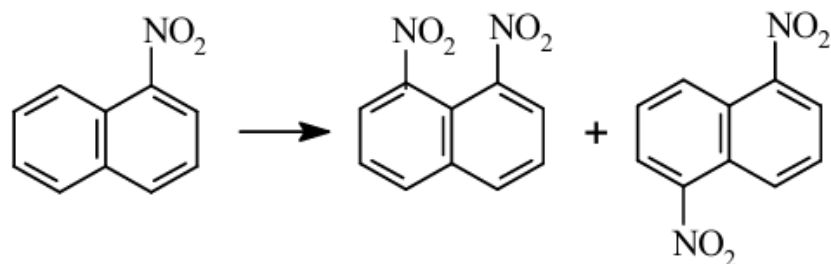


Отриману суміш нітропродуктів розбавляють водою, потім відокремлюють домішок о-ізомеру і п-нітроацетанілід, що залишився, обробляють розбавленою кислотою або лугою з метою відщеплення ацильного залишку. Аналогічний метод застосовують при нітруванні заміщених ароматичних амінів.

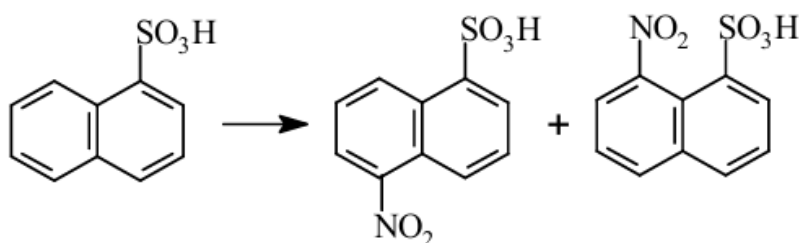
Швидкість нітрування нафталіну набагато вища, ніж бензолу, що обумовлене більшою можливістю делокалізації заряду в проміжному σ -комплексі. Дрібнопористий нафталін заздалегідь суспендують в сірчаній кислоті при 30-35 °C і потім нітрують нітруючою сумішшю, що містить невеликий надлишок азотної кислоти на рівні 1-3 %, при 60-62 °C. Основним продуктом реакції є 1-нітронафталін з домішкою до 4,5 % 2-нітронафталіну і 3,5 % 2,4-динітронафтолу-1.



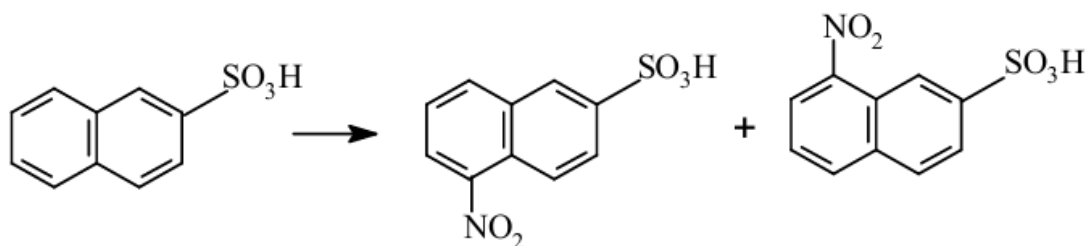
Нітропродукт в гарячому стані відокремлюють від відпрацьованої кислоти, промивають гарячою водою і розчином їдкого натра, при цьому віддаляється 2,4-динітронафтол і частково 2-нітронафталін, а 1-нітронафталін в розплавленому вигляді виділяють на холодну воду (гранують), після чого направляють споживачеві, частіше для подальшого відновлення до відповідного аміну. У разі подальшої нітрування 1-нітронафталіна отримують суміш 1,8- і 1,5-динітронафталінів приблизно в співвідношенні 2:1, яку використовують для отримання барвника Сірчастого коричневого.



Значний практичний інтерес представляють різні нафталіннітросульфокислоти, які отримують нітруванням сульфокислот нафталіну, при цьому нітруючи суміш готують з азотної кислоти і відпрацьованої сірчаної кислоти після сульфування нафталіну. Концентрація відпрацьованої кислоти, яка використовується для нітрування сульфокислот нафталіну, залежить від числа наявних сульфогруп і рівна при нітруванні моносульфокислоти – 70 %, дисульфокислоти – 78 %, а трисульфокислоти – 82 %. Крім того, у міру збільшення числа сульфогруп, швидкість нітрування знижується і умови проведення реакції жорсткіші, наприклад необхідно використовувати надлишок азотної кислоти від 10 до 20 %. При нітрації 1-сульфокислоти нафталіну нітрогрупа вступає в α -положення незаміщеного кільця і утворюється суміш 5-нітро- і 8-нітронафталін-1-сульфокислот. Розділення ізомерів проводять після відновлення, оскільки амінонафталінсульфокислоти мають різну розчинність їх натрієвих солей. Більше практичне значення має 8-амінонафталін-1-сульфокислота.



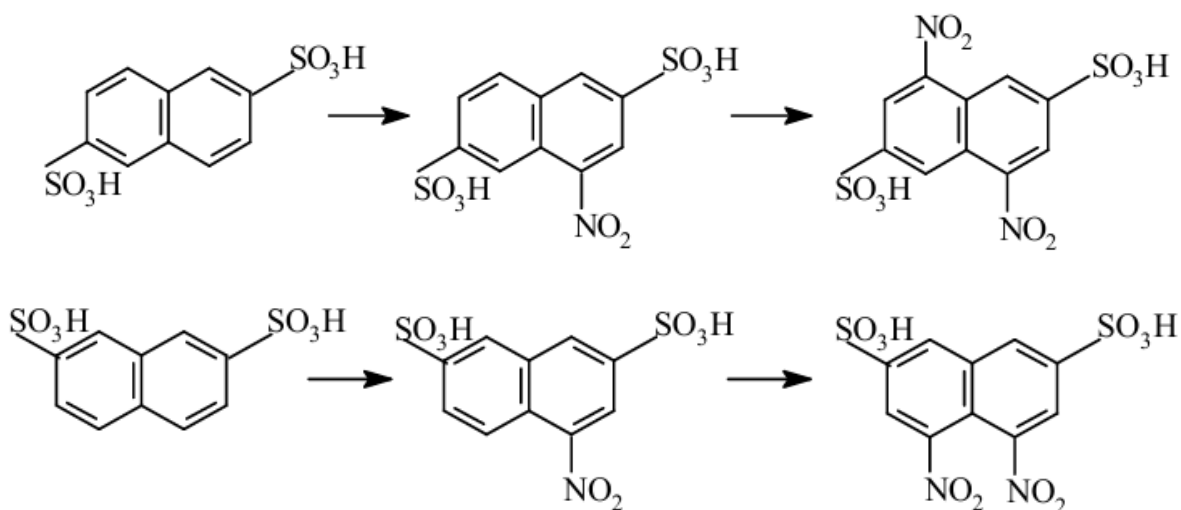
Нітрування 2-сульфокислоти нафталіну приводить до утворення рівних кількостей 5-нітро- і 8-нітронафталін-2-сульфокислот. У вигляді магнієвих солей вони без виділення прямують на відновлення. Отриману суміш аміносульфокислот нафталіну можна без розділення використовувати в синтезі азобарвників, або при необхідності розділити з урахуванням різної розчинності їх солей.



З 1,5-дисульфокислоти нафталіну отримують 4-нітронафталін-1,5-

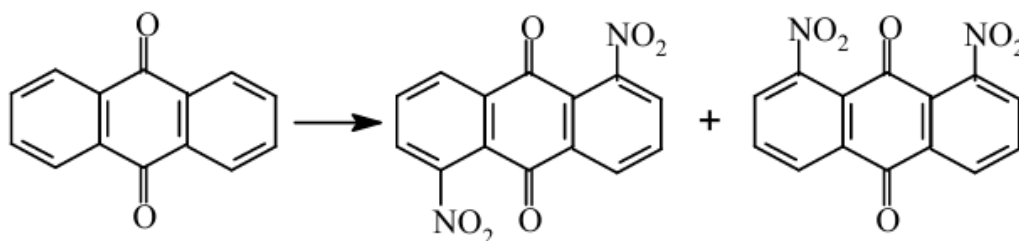
дисульфокислоту. Як побічний продукт утворюється 3-нітро-1,5-дисульфокислота нафталіну, вихід якої може зрости у міру збільшення концентрації сірчаної кислоти в нітруючій суміші, а вже в олеумі саме ця сполука є основним продуктом реакції. Отримані нітросульфокислоти нафталіну розділяють у вигляді їх магнієвих солей.

Нітрування дисульфокислот йде з послідовним введенням нітрогрупи: спочатку отримують мононітро-, а потім динітрозаміщені сульфокислоти нафталіну.



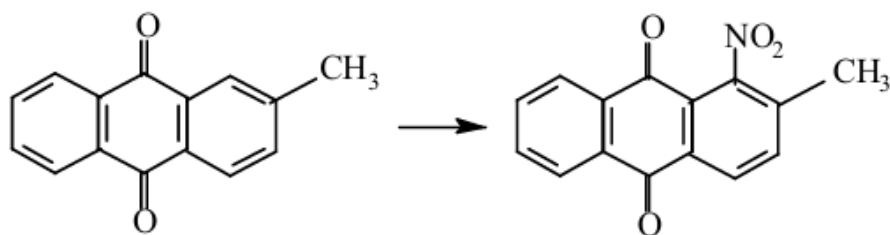
Важливим промисловим процесом є отримання нітрозаміщених з трисульфокислот нафталіну (1,3,6- і 1,3,7-) для виробництва відповідних аміносульфокислот нафталіну.

Антрахінон менш реакційноздатний, ніж бензол і, тим більше нафталін, але особливості його структури приводять до того, що обидва його кільця, зв'язані карбонільними групами, піддаються нітруванню індивідуально, що не дозволяє отримати мононітропохідні при 100 % ступені перетворення антрахінону. В процесі нітрування антрахінон заздалегідь розчиняють в концентрованій сірчаній кислоті і потім обробляють нітруючою сумішшю, що містить азотну кислоту з розрахунку 2 моля на 1 моль антрахінону, в результаті отримують суміш 1,5- і 1,8-динітроантрахінонів.

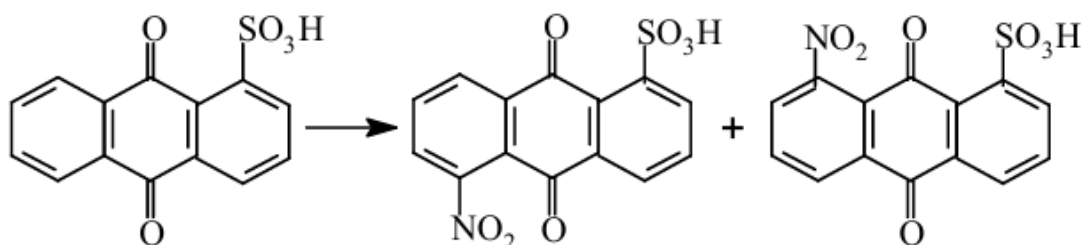


Практичну цінність представляє 1-нітроантрахінон, який піддають відновленню до 1-аміноантрахінону, використовуюваного для синтезу цілого ряду барвників. У теперешній час аміноантрахінон отримують з 1-сульфокислоти антрахінону, тому пошук методу отримання мононітроантрахінону залишається

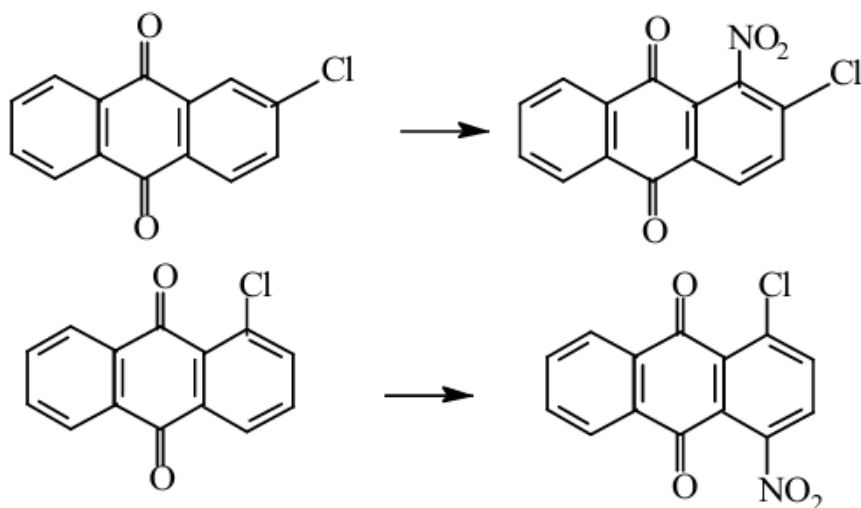
актуальним завданням. При нітрації 2-метилантрахінону в олеумі отримують з хорошим виходом 2-метил-1-нітроантрахінон, який також використовують в синтезі барвників.



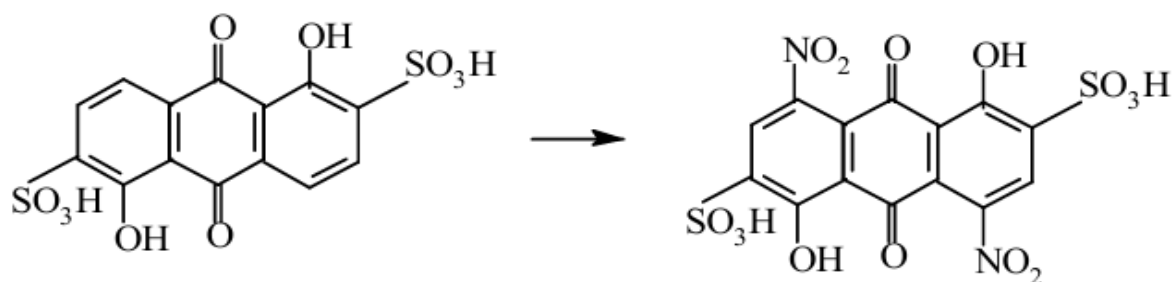
Антрахінонсульфокислоти піддають нітруванню в сірчаній кислоті при 80-90 °С, при цьому нітрогрупа вступає в α -положення незаміщеного кільця антрахінону, наприклад з 1-сульфокислоти антрахінону отримують 5-нітро- і 8-нітроантрахінон-1-сульфокислоти.



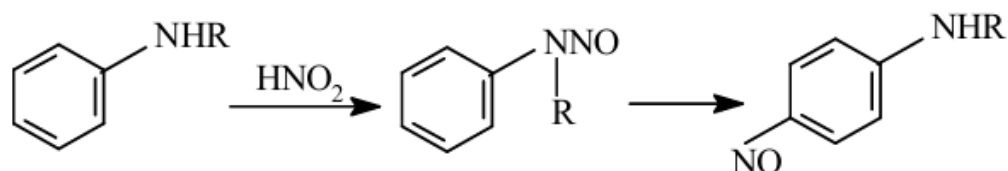
При нітруванні 1- і 2-хлорантрахінонів нітрогрупа вступає в α -положення заміщеного кільця, не дивлячись на дезактивацію його атомом хлора, тобто продуктами реакції є 1-нітро-4-хлор- і 1-нітро-2-хлорантрахінони.



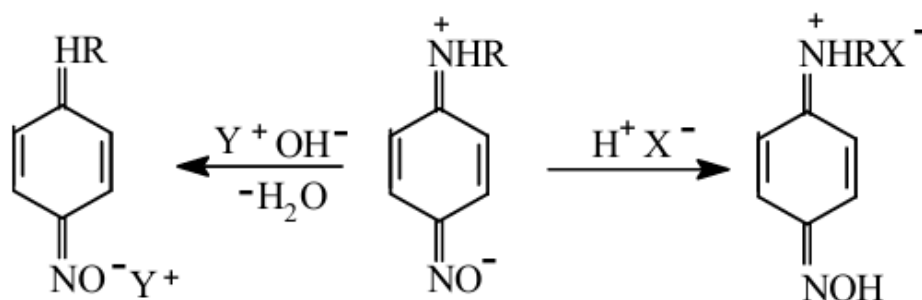
При нітруванні 1,5-дигідроксиантрахінон-2,6-дисульфокислоти утворюється 1,5-дигідрокси-4,8-динітро-2,6-дисульфокислота, вживана в синтезі барвників.



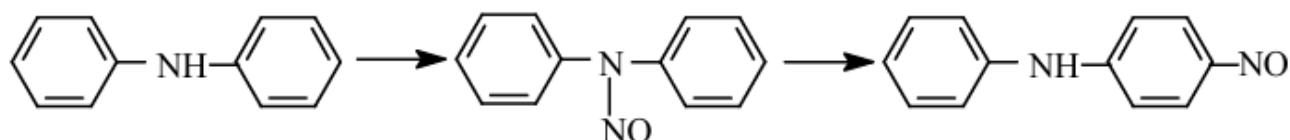
Первинні ароматичних амінів в умовах нітрузування піддаються реакції діазотування з утворенням солей діазонію. Вторинні ароматичні аміни нітрузуються в розбавленій хлористоводневій кислоті ступінчасто, при цьому на першій стадії утворюється N-нітрозозаміщена сполука, яке шляхом подальшої обробки хлористоводневою кислотою в спирті перетворюється в С-нітрозосполуку з входженням нітрозогрупи в п-положення щодо аміногрупи



Третинні ароматичні аміни в кислому середовищі відразу підлягають нітрузуванню з утворенням С-нітрозозамещеного аміну. Отримані нітрозозаміни, як правило, існують в реакційній масі у вигляді біполярних іонів, що мають значний дипольний момент, що дозволяє їм у присутності мінеральних кислот утворювати солі, крім того, первинні і вторинні аміни утворюють солі і при дії основ.

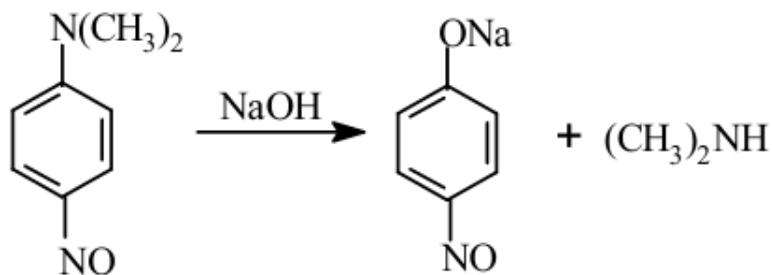


Практичну цінність має реакція нітрузування дифеніламіну



При 18-20 °С на розчин дифеніламіну в ізобутанолі діють нітритом натрію у водній сірчаній кислоті, при цьому утворюється N-нітросо-дифеніламін, який під дією розчину хлористоводневої кислоти в оцтовій кислоті перетворюється на п-нітросодифеніламін в результаті міжмолекулярного перегрупування, хоча

не виключена можливість і внутрішньомолекулярного перегрупування. п-Нітро-зозаміщенні діалкілариламіни (третинні аміни) гідролізуються під дією луг.



Нітрозоаміни широко застосовують в синтезі напівпродуктів, барвників, добавок до гум, для кольорової кінематографії.

Процеси нітрування і нітрозування вимагають постійного контролю і аналізу. Перш за все, аналізують нітруючу суміш, тобто методом титрування визначають загальну кислотність. В процесі реакції визначають густину реакційної маси, її колір, температуру застигання нітропродуктів. При нітруванні розчинних нітросполук, наприклад сульфокислот, визначають нітритне число – кількість нітриту натрію в г, необхідне для діазотування 100 г аміну. Для цього пробу реакційної маси відновлюють цинком і титрують в кислому середовищі нітритом натрію. При постійному значенні нітритного числа процес вважають закінченим. Використовують також хроматографічні методи аналізу, метод ІЧ-спектроскопії.

Проведення процесів нітрування і нітрозування зв'язане з використанням ряду токсичних і горючих речовин.

Використовувана в процесі нітрування нітруюча суміш містить сильні кислоти (азотну і сірчану) і при попаданні на шкіру може викликати опіки. При роботі з нітруючими сумішами і нітротмасами слід приймати ті ж заходи для забезпечення, безпеки, що і в процесі сульфування.

Основна токсична дія азотної кислоти і меланжу визначається оксидами азоту, що виділяються з них, які утворюються також і в процесі нітрозування. Оксиди азоту викликають сильне роздратування дихальних шляхів, а при важких отруєннях – набряк легенів. Вони надають шкідливу дію і на центральну нервову систему. Слід врахувати особливості дії оксидів азоту на організм: той хто постраждав, побував в зоні, забрудненій оксидами азоту, спочатку відчуває себе задовільно, проте через декілька годин в результаті кумулятивної дії оксидів азоту можливе різке погіршення стану здоров'я. Тому той, хто піддався дії цих газів повинен негайно звернутися в медпункт.

Концентрована азотна кислота при зіткненні з багатьма органічними речовинами здатна викликати їх спалах. Деякі нітрозосполуки (наприклад, п-нітрозофенол) можуть займатися при попаданні незначної кількості концентрованої сірчаної кислоти.

Ароматичні сполуки (бензол, толуол, хлорбензол), що піддаються нітрації, токсичні, вибухо- і пожежебезпечні. Токсичними речовинами є також вжи-

вані в процесі нітрузування вторинні і третинні жирноароматичні аміни, гідроксисполуки, нітрит натрію, а також ті, що утворюються нітрузо- і нітросполуки. Нітросполуки вражають кров, центральну нервову систему, порушують обмін речовин, викликають захворювання печінки, надають дратівливу дію на шкіру людини, викликаючи дерматити, екзему.

Нітросполуки пожеженебезпечні, а полінітросполуки, особливо гідроксиполінітросполуки, вибухонебезпечні. Значну небезпеку у виробництві ароматичних нітросполук представляють процеси мимовільного розкладання продуктів нітрації при підвищенні температури до 170-175 °С. Велику небезпеку представляють також кубові залишки після перегонки нітротолуолів, нітрохлорбензолів і інших нітросполук, нагріті до високої температури. При попаданні в них повітря можливі спалахи і навіть вибухи, тому апаратура з нагрітими кубовими залишками перед розтином повинна бути охолоджена і заповнена інертним газом.

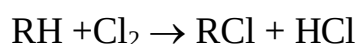
Порушення температурного режиму при нітрації також може привести до різкого підвищення температури в реакторі і вибуху. Необхідно строго дотримувати всі правила і інструкції по веденню процесу нітрації, нітрузування і роботи з нітро- і нітрозосполуками.

16.4 Технологія галогенування

До галогенування відносяться процеси введення в молекулу атома галогену, які залежно від природи галогену можуть підрозділятися на фторування, хлорування, бромовання або йодування. Це один з найважливіших процесів органічного синтезу, за допомогою якого в промислових умовах одержують: хлорорганічні проміжні продукти (1,2-дихлоретан, хлоргідрини, алкілхлориди тощо), у яких атом хлору дуже рухливий і здатний до подальшого перетворення; хлор- і фторорганічні мономери (вінілхлорид, тетрафторетилен); хлорорганічні розчинники (дихлорметан, тетрахлорметан тощо); хлор- і броморганічні пестициди (гексахлорцикло- гексан, хлорпохідні кислот і фенолів), а також холодоагенти (хлорфторпохідні - фреони).

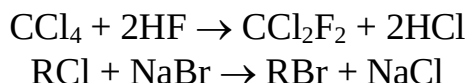
Галогенпохідні вуглеводні одержують трьома основними методами: заміщення, приєднання й розщеплення.

Замісне (субститутивне) галогенування складається в заміщенні на атом галогену інших атомів або функціональних груп. Найбільше значення має заміщення на галоген атома водню



Ця реакція може відбуватися при насичених, ненасичених атомах вуглецю або в ароматичному кільці.

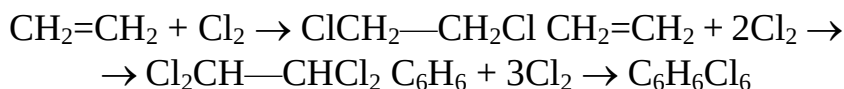
Не менш важливою реакцією є заміщення одного атома галогену на інший, що має особливе значення для одержання фтор-, бром- і йодпохідних з більше доступних хлорзаміщених вуглеводнів



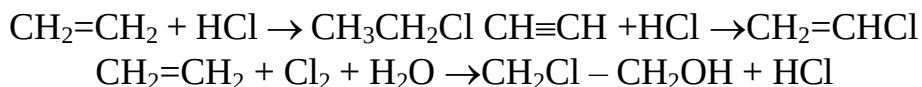
Рідше використовують заміщення гідроксигрупи на галоген, звичайно для одержання певної групи галогенпохідних вуглеводнів або хлорангідридів кислот



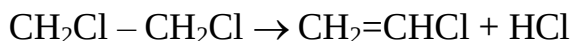
Приєднувальне (адитивне) галогенування – це приєднання галогену по ненасичених зв'язках, що також має важливе промислове значення



Приєднання по ненасичених зв'язках здійснюється при взаємодії з галогеноводнем (гідрогалогенування) або з вільним хлором у присутності води (хлоргідринування)



Реакції розщеплення хлорпохідних здобувають все більший практичний інтерес. Найбільше легко здійснюється процес дегідрохлорування, тобто реакція зворотна приєднанню хлороводню



Більшість же реакцій розщеплення відбуваються як високотемпературний процес у поліхлорпохідних вуглеводнів. До таких реакцій слід віднести дехлорування, тобто відщиплення молекули хлору



Процеси галогенування по механізму їхньої взаємодії з вуглеводнями ділять на дві групи: радикально-ланцюгові й іонно-каталітичні.

До першої групи відносять реакції заміщення водню в парафінах, олефінах і ароматичних сполуках, а також приєднання галогенів по кратних зв'язках. Радикально-ланцюгове хлорування ставиться до нерозгалужених ланцюгових реакцій, що протікають через проміжне утворення атомів хлору й вільних радикалів. Процес іде по класичному механізмі гомолітичних реакцій, тобто мають місце три послідовні стадії: зародження, продовження й обрив ланцюга. На стадії зародження під дією температури (термічне хлорування) відбувається розщеплення молекули хлору за участю стінки реактора або насадки, коли за

рахунок хемосорбції молекули хлору полегшується розрив ковалентного зв'язку

$$\text{Cl} + \text{стінка} \rightarrow \text{Cl}_{\text{адс}}$$

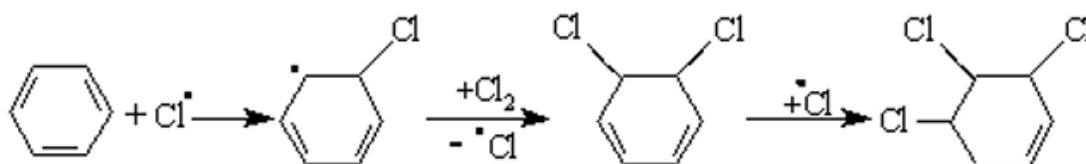
Ініціаторами стадії зародження можуть служити підвищена температура, фотохімічне й хімічне ініціювання.

Ініціаторами стадії зародження можуть служити підвищена температура, фотохімічне й хімічне ініціювання.

Радикал хлору, що утворився на стадії зародження, продовжує ланцюг шляхом взаємодії з вуглеводнем, при цьому ланка ланцюга складається практично із двох елементарних повторюваних реакцій

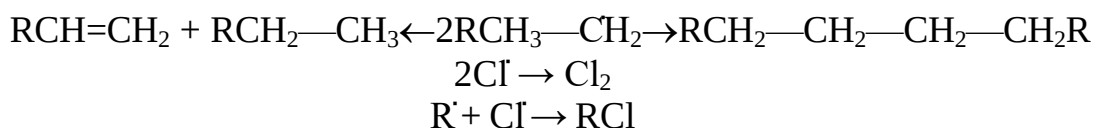


Більш складно протікає приєднання по кратних зв'язках ароматичного кільця



На довжину ланцюга впливає ступінь чистоти хлоруючих вуглеводнів, чим чистіше субстрат, тим довше ланцюг. Стадія обриву ланцюгу може бути як лінійною, так і квадратичною. При хлоруванні в газовій фазі переважає лінійний обрив на стінках реактора або на насадці

Для рідиннофазних процесів характерний квадратичний обрив ланцюга, що протікає на вуглеводних радикалах, радикалах хлору й рідше перехресним шляхом, а також на інгібіторах при їхній наявності в реакційній системі.

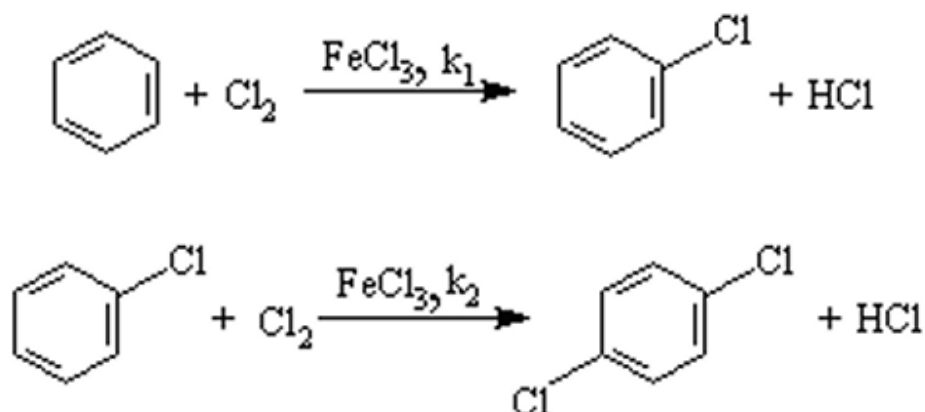


Залежно від методу зародження й обриву ланцюгу спостерігаються різні кінетичні закономірності процесу, які описуються відповідно й різними кінетичними рівняннями. З обліком цього, при здійсненні хлорювання необхідно обов'язково враховувати всі фактори, що впливають на кінетику процесу.

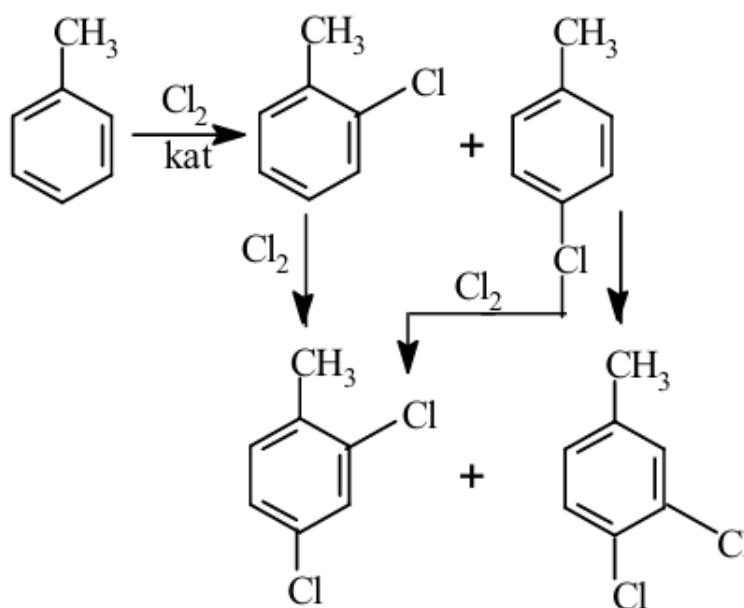
Крім розглянутих реакцій існує термокаталітичний спосіб хлорювання з використанням гетерогенного каталізатора – активного вугілля. При цьому відбувається зниження енергії активації процесу, що дозволяє знизити температурний режим процесу на 100-150 °С у порівнянні із просто термічним хлорюванням. Механізм дії каталізатора поки однозначно не встановлений.

Хлорювання бензолу є важливим промисловим процесом, у результаті якого одержують хлорбензол і поліхлорбензоли. Промислове одержання хлорбен-

золу протікає каталітичним шляхом, при цьому спочатку утворюється саме хлорбензол, що здатний далі хлоруватися з утворенням дихлорпохідної сполуки.

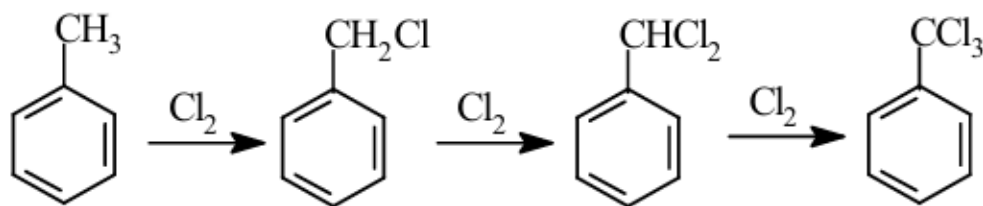


Хлорування толуолу може протікати як каталітичний процес, так і у відсутності каталізатора. При каталітичному хлоруванні продуктами реакції є о- і п-хлортолуоли, співвідношення яких у продуктах залежить від природи каталізатора.



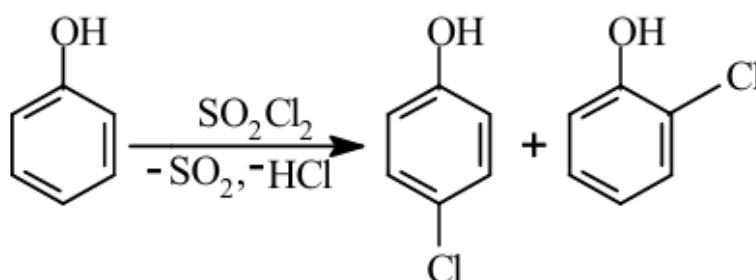
При використанні FeCl₃ утворюється близько 58 % о-ізомеру і близько 42 % п-ізомеру; при хлориді сурьми (III) одержують до 52 % п-ізомеру й підвищується загальний вихід по хлорпохідним; при хлориді титану (IV) збільшується частка о-ізомеру до 76 %. Суміш ізомерів розділяють дробовою ректифікацією на колонах з високою поділяючою здатністю з наступною кристалізацією п-ізомеру. Подальше хлорування суміші о- і п- ізомерів у присутності хлориду заліза приводить до утворення 2,4- дихлортолуолу, як основного продукту, і 3,4-дихлортолуолу (до 25 %). Основний продукт виділяють перегонкою у вакуумі.

Повна відсутність каталізатора дозволяє вести хлорування в бічний ланцюг молекули, при цьому послідовно утворюються бензилхлорид, бензиліденхлорид (бензальхлорид) і трихлорметилбензол (бензотрихлорид).

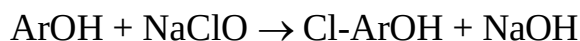


У виробничих умовах цей процес проводять в освинцьованих, емальованих або скляних реакторах, вихідні речовини піддають ретельному очищенню й реакція здійснюється при підвищеній температурі з додаванням ініціатора. Подібним чином хлорують п-, о- і м-ксилоли.

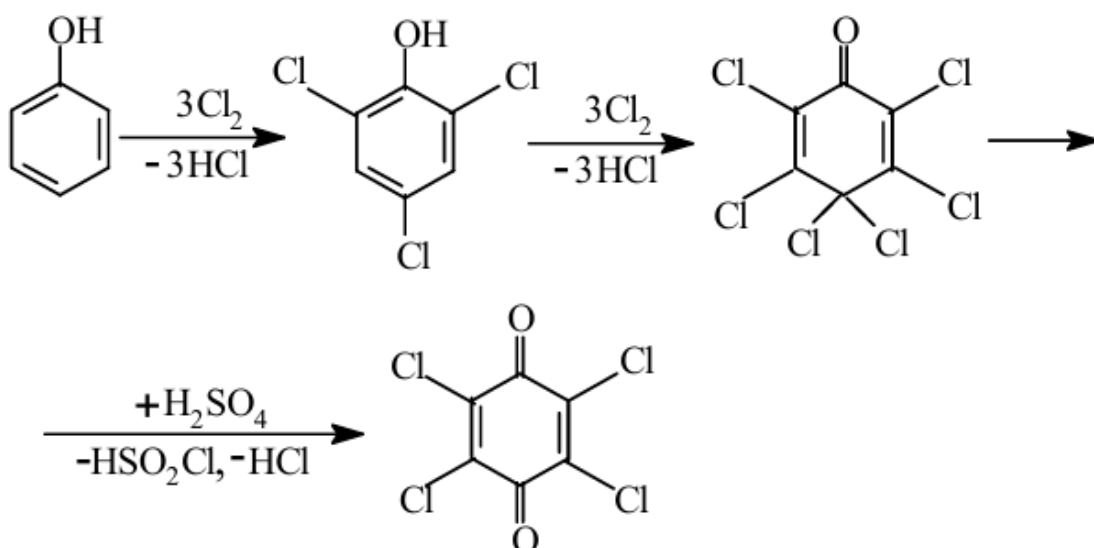
Фенол, що має у своїй структурі електронодонорний замісник, хлорується легше бензолу й у більш м'яких умовах, так монохлорфенол і його гомологи одержують дією агента, що м'яко хлорує – сульфурилхлорида (SO_2Cl_2). До фенолу повільно надають реагент при 40 °С із наступним нагріванням реакційної суміші до 85 °С і одержують суміш о- і п- хлорфенолів з перевагою п-ізомеру, які потім розділяють перегонкою у вакуумі.



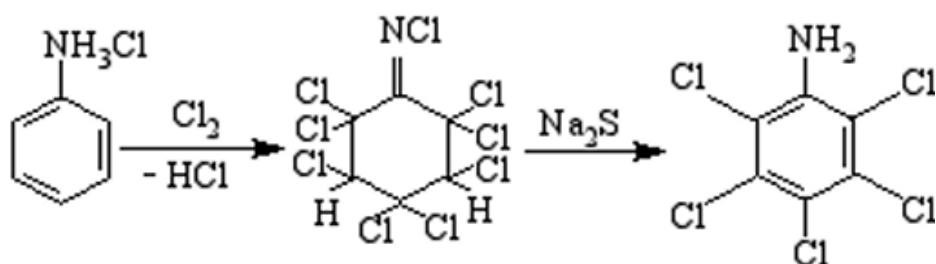
Так само легко піддаються хлоруванню крезолі й інші ароматичні гідроксисполуки. Монохлорзаміщені гідроксисполуки ароматичного ряду можна одержати дією гіпохлориту натрію у водно-лужному розчині:



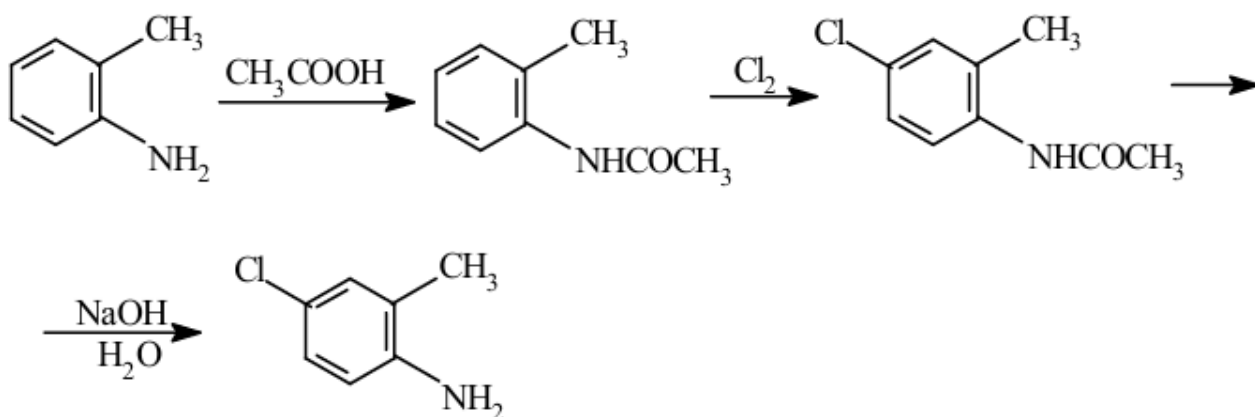
2,4-Дихлорфенол утворюється при хлоруванні фенолу хлором при 45-50°C і служить для синтезу 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти. При більш тривалій обробці фенолу хлором і температурі 50-65 °С спочатку легко утворюється 2,4,6-трихлорфенол, що у процесі подальшого хлорування в розчині моногідрату й хлорсульфоновой кислоти перетворюється в 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон (хлораніл), що є коштовним проміжним продуктом у синтезі барвників.



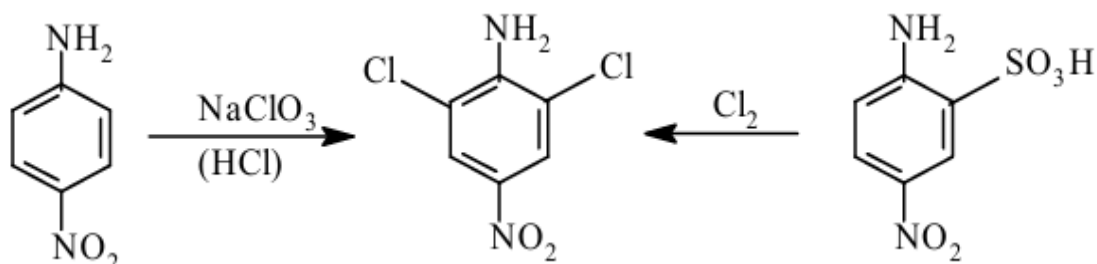
Ще легше реагує із хлором амінобензол. У неводному розчині в результаті реакції утворюється 2,4,6-трихлоранілін, а в присутності води накопичуються пофарбовані продукти окислювання аніліну. При хлоруванні гідрохлоридів первинних амінів у розчині або суспензії інертного розчинника у відсутності вологи одержують поліхлорпохідні азотвмістні сполуки, які при відновленні сульфідом натрію в спирті утворюють поліхлорзамісні ароматичні аміни.



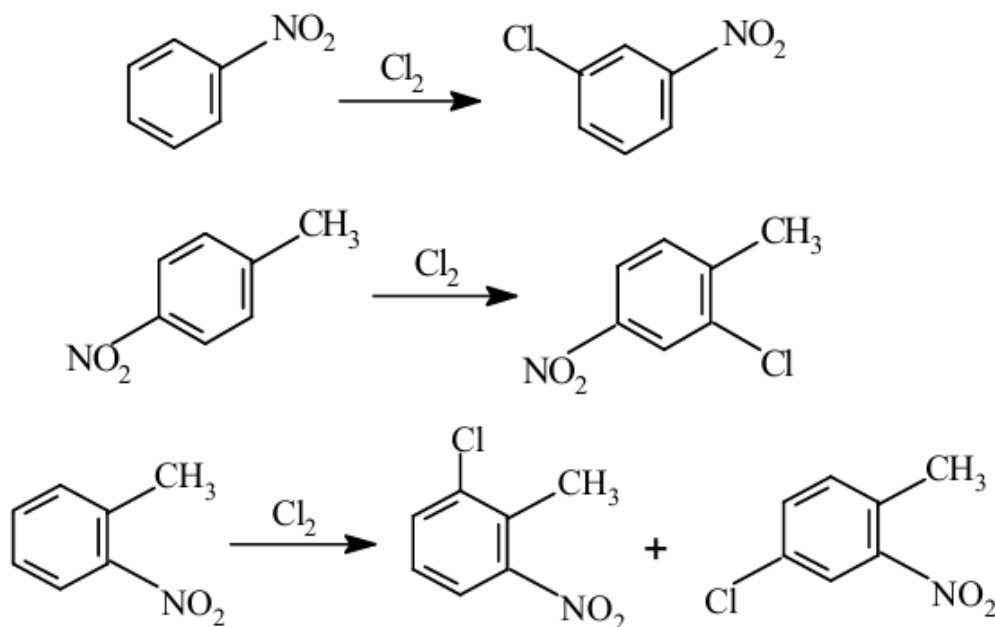
Для одержання монозаміщеного ариламіну необхідно спочатку перевести його в N-ацильоване похідне, котре потім піддати обробці хлором у середовищі органічного розчинника (хлорбензол, нітробензол тощо). Таким методом одержують із о-толуїдину 2-аміно-5-хлортолуол.



Нітрозамісні ароматичні аміни, за рахунок наявності електроноакцепторної нітрогрупи, легко хлоруються в кислому середовищі без попереднього ацилювання аміногрупи. Так з п-нітроаніліну в середовищі соляної кислоти під дією хлорату натрію одержують 4-нітро-2,6-дихлоранілін. Ця ж сполука може бути отримана з 3-нітро-6-амінобензол-1-сульфоїкислоти шляхом заміщення сульфогрупи на хлор.

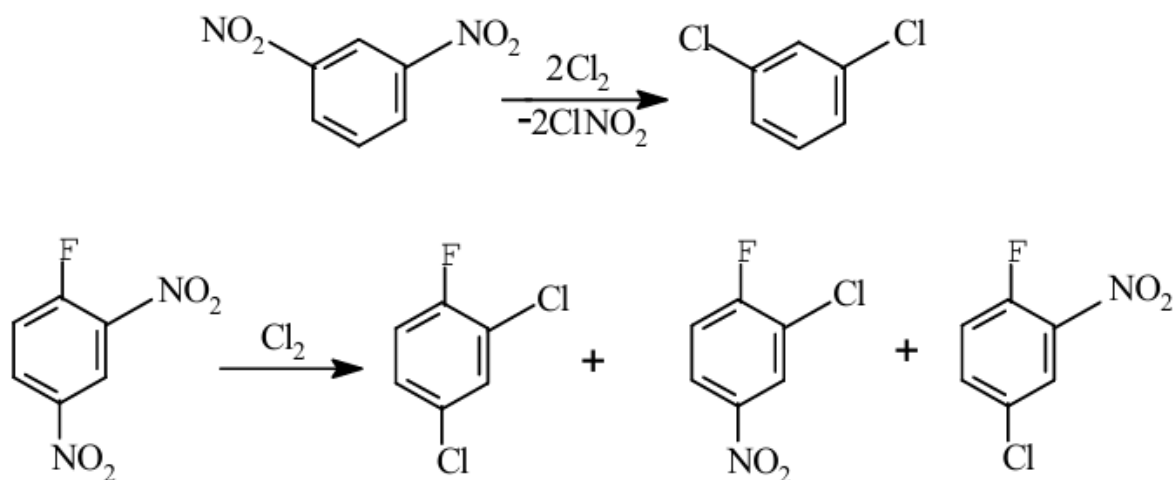


При хлюванні нітробензолу хлором при 35-40 °С у присутності FeCl_3 одержують м-нітрохлорбензол, що виділяють фракційною перегонкою з наступною кристалізацією, як побічні продукти утворюються 2,5-діхлорнітробензол і небагато о- і п-нітрохлорбензолів. Аналогічним методом хлорують о- і п-нітротолуоли, при цьому з п-ізомеру одержують переважно 2-хлортолуол, а із о-ізомеру – суміш 6-хлор- і 4-хлортолуолів, які розділяють фракційною перегонкою.

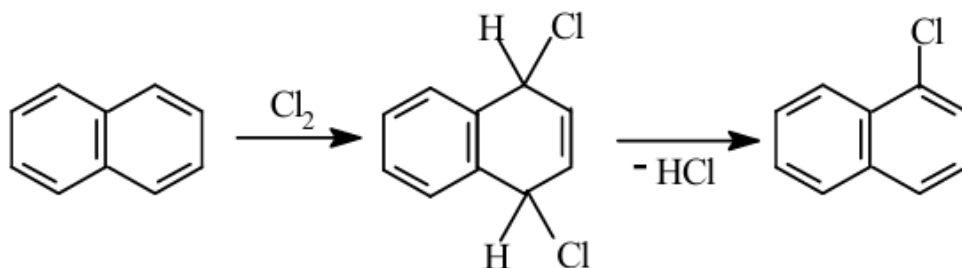


Було відзначено, що в цих процесах протікає побічна реакція заміщення нітрогрупи атомом хлору, причому в певних умовах ця реакція може стати основною, що стали використовувати при одержанні важкодоступних хлорзамісних ароматичних вуглеводнів. Через розплав м-дінітробензолу пропускають хлор при 220 °С при повній відсутності вологи й слідів заліза, одержуваний при цьому м-діхлорбензол у міру нагромадження відганяють із

зони реакції через ректифікаційну колону. З 1,3-динітро-4-фторбензолу одержують аналогічним методом 1-фтор-4-дихлорбензол і суміш 4-фтор-3-хлор- і 2-фтор-5-хлорнітробензолів.



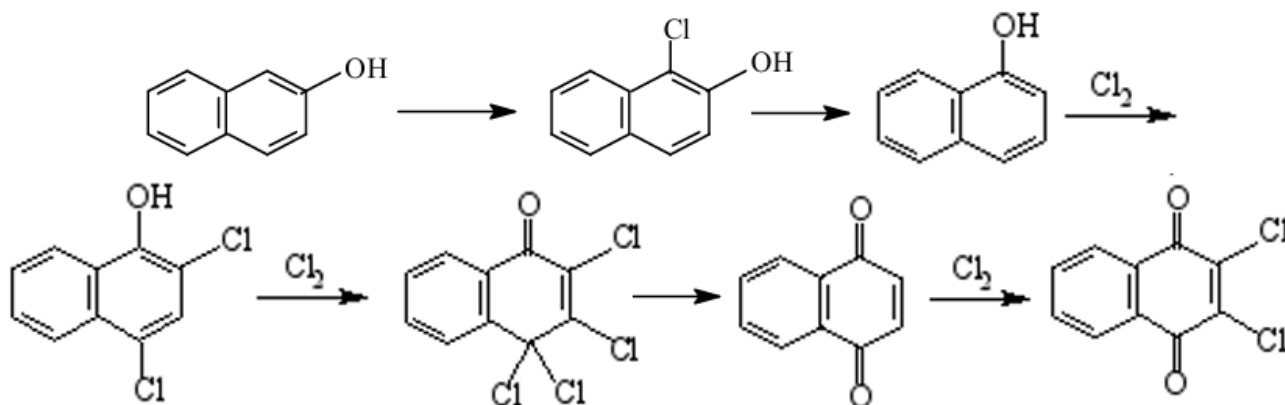
Нафталін хлорується набагато легше бензолу, але в промислових цілях хлорпохідні нафталіну застосовують рідше похідних бензолу. Нафталін можна хлорувати як у розплавленому стані, так і у вигляді розчину в органічних розчинниках (хлорбензол, поліхлорбензоли) у присутності каталізатора FeCl_3 або I_2 . Основним продуктом хлорування нафталіну є 1-хлорнафталін, що містить 10–15 % 2-хлорнафталіну, які важко розділити. У відсутності каталізатора хлорування протікає при підвищеній температурі з первісним утворенням продукту приєднання хлору до молекули нафталіну, що при подальшому нагріванні переходить у моноклорнафталін з відщипленням молекули хлороводню.



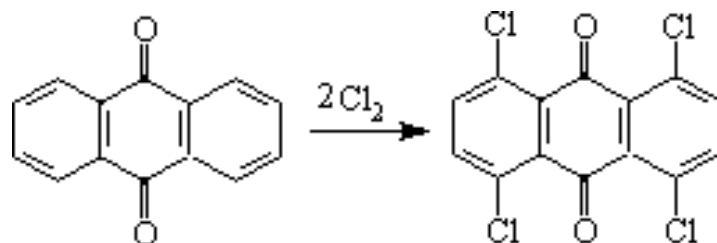
Підвищення температури процесу до $160\text{ }^\circ\text{C}$ приводить до більш глибокого хлорування нафталіну з утворенням суміші поліхлорнафталінів, що у вигляді віскоподібної маси (галовакс) застосовують як діелектрик. Каталітичне хлорування при цій же температурі дає переважно тетрахлорнафталін, а при $200\text{ }^\circ\text{C}$ – октахлорнафталін.

2-Гідроксинафталін під дією гіпохлориту натрію у водно-лужному середовищі, або під дією сульфурилхлориду в органічному розчиннику легко хлорується в положення 1, а 1-гідроксинафталін утворює у тих же умовах 1-гідрокси-2,4-дихлорнафталін, який при подальшому хлоруванні й наступному гідролізі перетворюється у важливий для промисловості продукт – 2,3-дихлор-

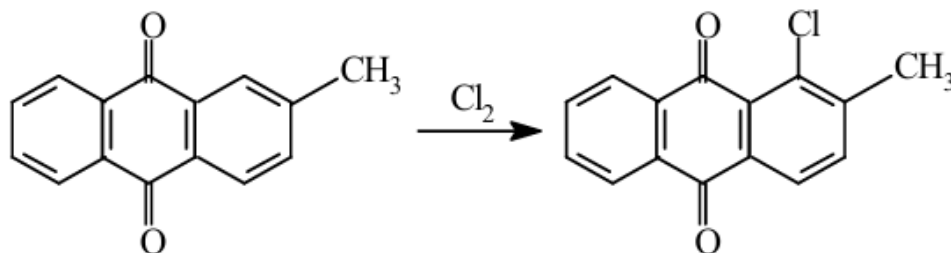
1,4-нафтохінон, що може бути також отриманий при хлоруванні 1,4-нафтохінона в органічному розчиннику й температурі 75- 80 °С.



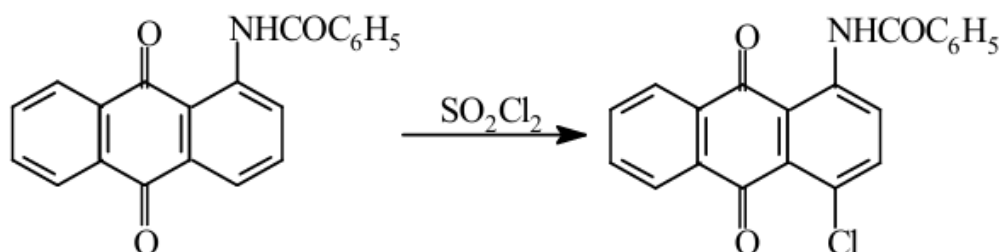
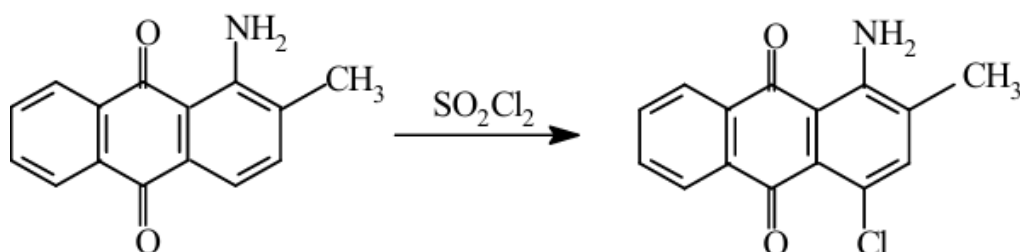
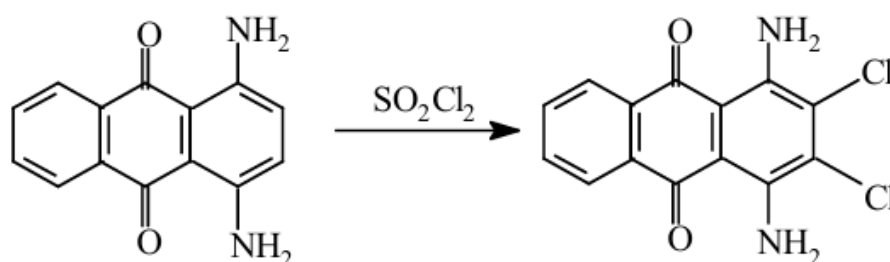
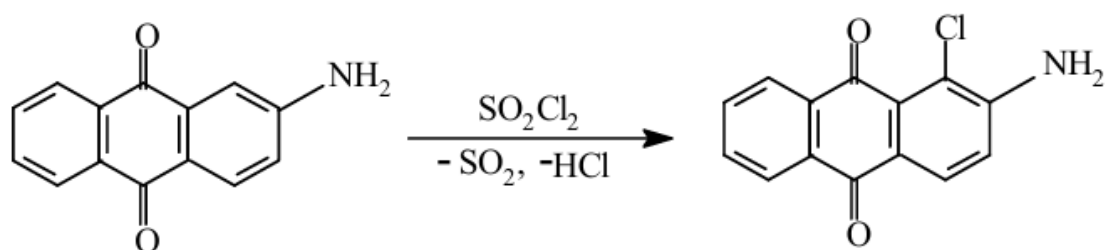
Антрахінон хлорується сутужніше бензолу й, тим більше, нафталіну. Реакцію здійснюють вільним хлором у розчині моногідрату, олеуму або хлорсульфенової кислоти, причому більше зручним є олеум, тому що хлороводень, який виділяється, зв'язується олеумом у хлорсульфенову кислоту, з використанням каталізатора I_2 і утворенням цільового продукту 1,4,5,8-тетра-хлорантрахінону. Утворення симетричного поліхлорзаміщеного антрахінону пояснюється ізолюваністю бензольних кілець молекули й тим, що кожен уведений атом хлору полегшує входження наступного атома



Наявність у молекулі антрахінона електродонорного замісника, наприклад метильної групи, активує її в реакції електрофільного заміщення, причому саме те кільце, де перебуває замісник, що уможливорює одержання монохлорзаміщеного антрахінону. Наприклад, при хлоруванні 2-метилантрахінону хлором в олеумі або моногідраті в присутності вільного йоду одержують 2-метил-1-хлорантрахінон.

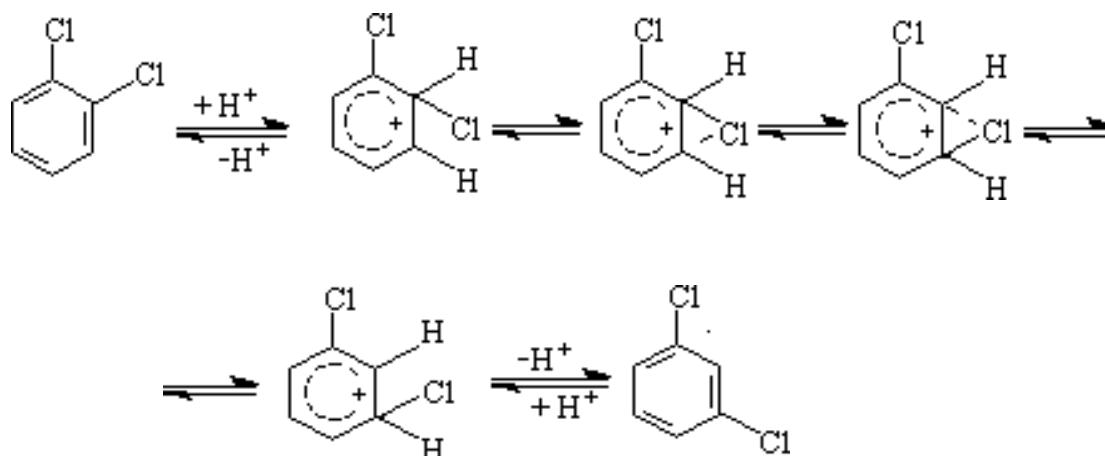


Аналогічний вплив роблять гідрокси- і аміногрупи, активуючи молекулу й направляючи атом хлору в о- і п-положення, але як хлоруючий агент можна використовувати сульфурилхлорид у середовищі органічного розчинника (нітробензол). Наприклад, у результаті реакції, що протікає без каталізатора одержують 1-гідрокси-4-хлорантрахінон, а в присутності йоду 1-гідрокси-2,4-дихлорантрахінон. З 2-аміноантрахінону при 15-30 °С у середовищі нітробензолу утворюється 2-аміно-1-хлорантрахінон, а з 1,4-діаміноантрахінону – 1,4-діаміно-2,3-дихлорантрахінон. Аналогічно протікають реакції з іншими заміщеними антрахінону.

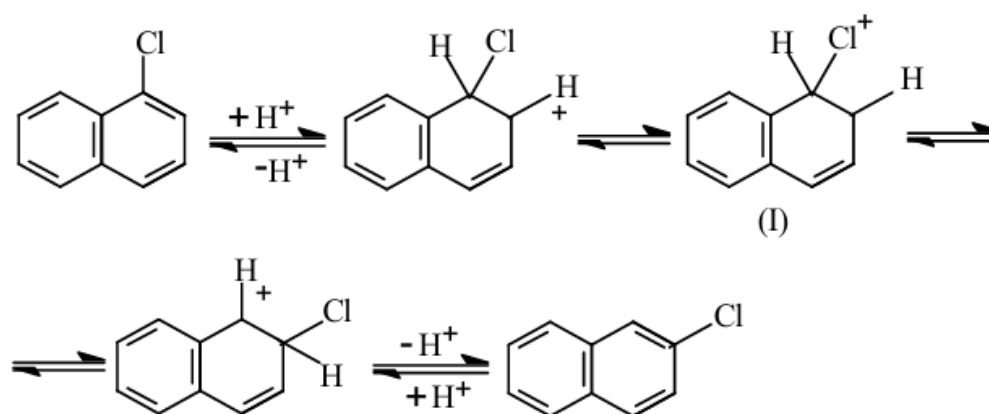


При хлоруванні ароматичних вуглеводнів найчастіше утворюється суміш о- і п-ізомерів з невеликою домішкою м-ізомеру. Так при хлоруванні бензолу практично не утворюється симетричний 1,3,5- трихлорбензол, у нафталіну лише 10 % містить 2-ізомер. Проте, ці ізомери часто мають важливе промислове зна-

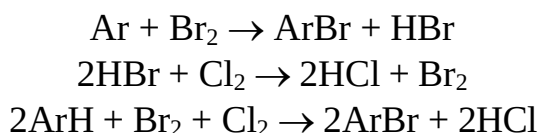
чення. У зв'язку із цим був розглянутий метод їхнього одержання шляхом ізомеризації хлорзамісних вуглеводнів. Як виявилось о- і п-дихлорбензоли в присутності AlCl_3 і хлороводню при підвищеній температурі перетворюються в м-дихлорбензол, тобто при 160°C утворюється рівноважна суміш, що містить 54 % м-; 30 % п- і 16 % о-ізомери, що підтвердив термодинамічний розрахунок. 1-Хлорнафталін при $20-50^\circ\text{C}$ ізомеризується в 2-хлорнафталін у присутності AlCl_3 або алюмосилікату зі змістом останнього 55-60 %. Легко відбувається ізомеризація періхлорзаміщеного нафталіну, наприклад, 1,8-дихлорнафталін при нагріванні з безводною нафталін-2-сульфою переходить в 1,7-дихлорнафталін. Методом ізотопів було доведено, що хлорпохідні бензолу, наприклад о-дихлорбензол, у присутності каталізатора ізомеризуються по внутрішньо молекулярному механізмі шляхом послідовного 1,2-зрушення атома хлору. Реакція починається із приєднання протона



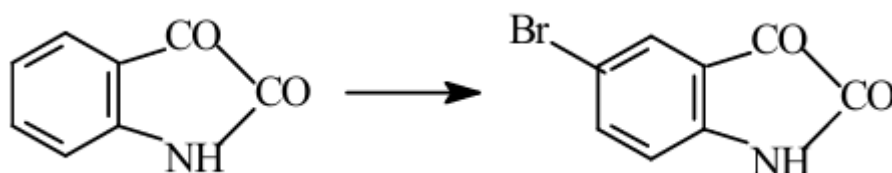
Ізомеризація хлорпохідних нафталіну також протікає по внутрішньо молекулярному механізму, тому що з 1-хлорнафталіну утворюється до 90 % 2-ізомеру, що неможливо було б при протіканні реакції по міжмолекулярному механізму. Це насамперед пов'язане з тим, що переміщення атома хлору далі положення 2 привело б до утворення онієвої проміжної сполуки (1), що порушує ароматичну структуру другого кільця нафталіну.



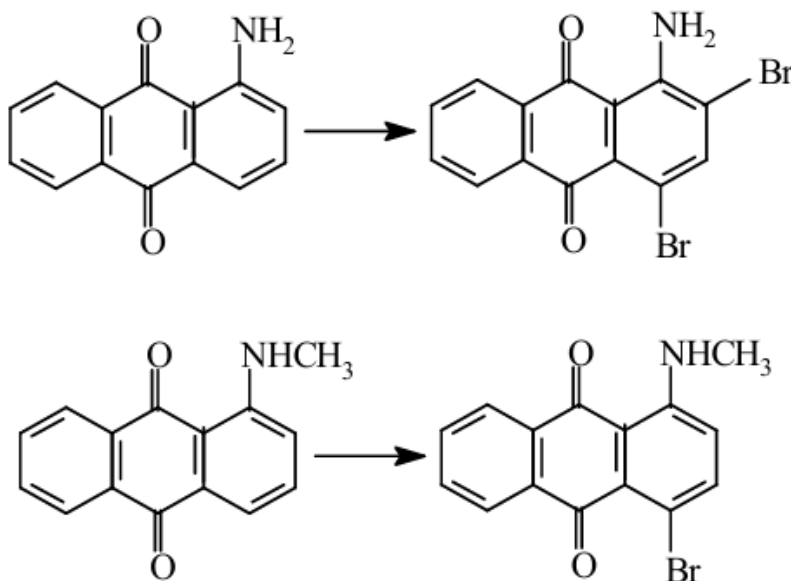
У промисловості реакції бромовання використовуються набагато рідше, ніж хлорування й насамперед з тієї причини, що бром в 15 разів дорожче хлору. У зв'язку із цим процеси бромовання розробляються таким чином, щоб забезпечити максимально повне використання броду, для чого в реакційну масу вводять додатково речовину, що володіє властивостями окислювача, наприклад хлор, гіпохлорит натрію, здатну окислювати бромоводень до вільного броду.



Найбільше часто атом броду вводять в ароматичну сполуку, що служить для синтезу барвника або вже є барвником для зміни глибини фарбування барвника. Так при бромованні ізатину одержують 5-бромізатин для синтезу тіоіндігоїдних барвників

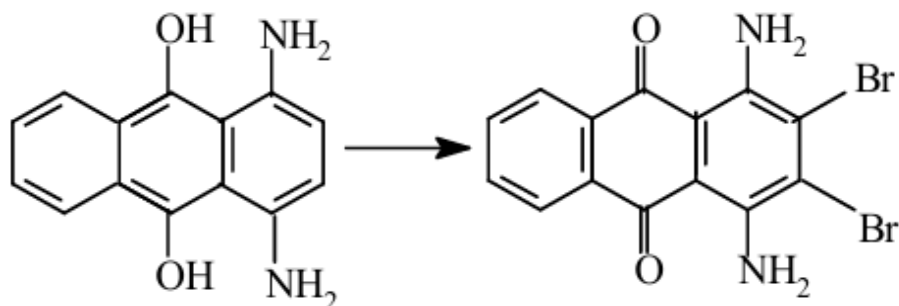


Також для бромовання антрахінону, що має у своїй структурі електронодонорні замісники, у середовищі сірчаної кислоти або інертного розчинника, наприклад, з 1-аміноантрахінону одержують 1-аміно-2,4-дицбромантрахінон, тоді як з N-метилантрахінону утворюється лише монобромпохідне, що, мабуть, обумовлено стерическими факторами.

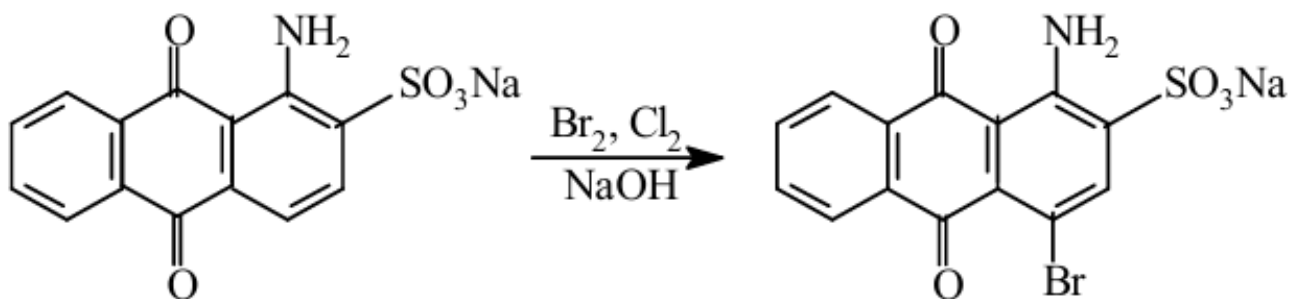


1-Метилантрахінон бродують при 40 °С у середовищі 60-65 % сірчаної кислоти, а 1-ациламіноантрахінон легко бродується в розведеній сірчаній кислоті з утворенням 4-бромзамісного антрахінону. Відрізняється протікання реакції

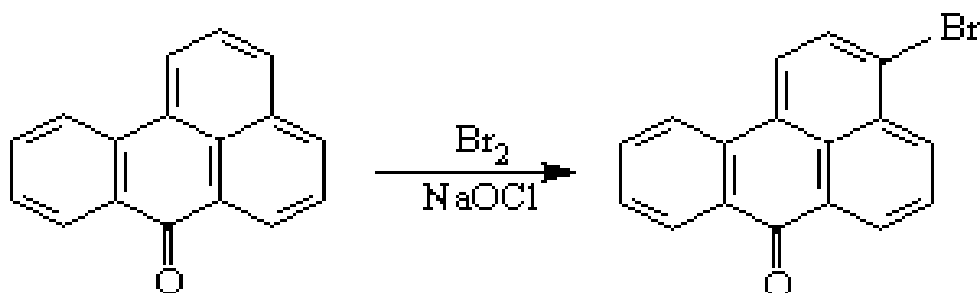
ції при бромованні лейко-1,4-діаміноантрахінону бромом у концентрований сірчаній кислоті в присутності вільного йоду. У цьому випадку поряд із бромованням протікає окислювання лейкосполуки і продуктом реакції є 1,4-діаміно-2,3-дибромантрахінон.



З 1-аміноантрахінон-2-сульфо кислоти одержують важливий проміжний продукт 1-аміно-4-бромантрахінон-2-сульфо кислоти (бромамінову кислоту), для чого до водяного розчину вихідної сполуки додають лужний розчин брому й одночасно пропускають газоподібний хлор, як побічний продукт утворюється 1-аміно-2,4-дибромантрахінон.

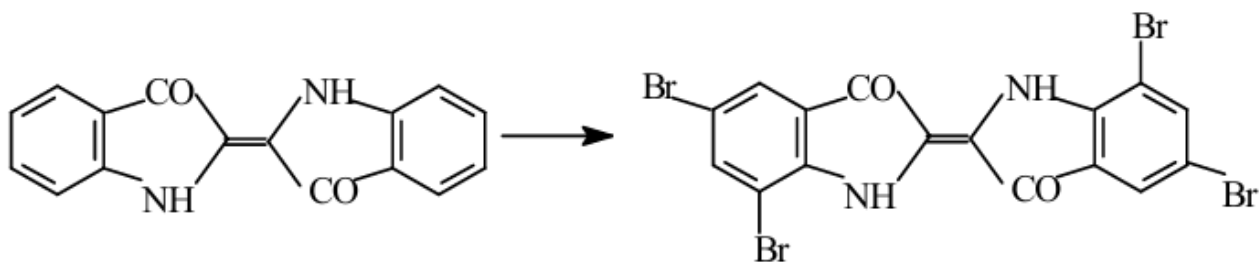


При бромованні бензантрон у розчині бром у суміші соляної й мо-нохлоруксусної кислот з додаванням гіпохлориту натрію одержують коштовний продукт – 3-бромбензантрон.



Пряме бромовання барвників поглиблює їхній колір, так з Індиго (синій)

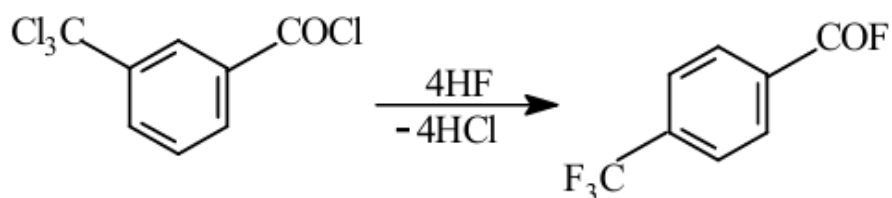
одержують 5,5',7,7'-тетраброміндіго (темно фіолетовий).



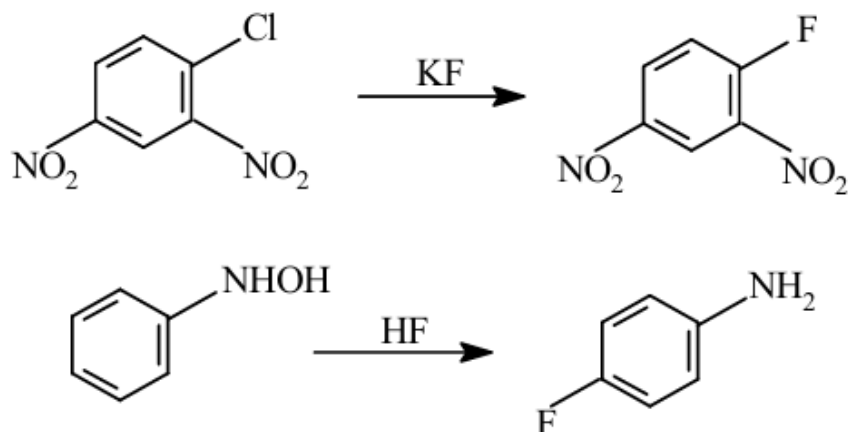
Введення в молекулу ароматичної сполуки атома фтору здійснюється заміщенням уже наявного галогену, звичайно атому хлору, під дією 98 % плавикової кислоти (фтороводневої). Так хлорбензотрихлорид при 100 °C в автоклаві перетворюється в 4-хлорбензотрифторид.



Подібним методом можна одержати фторангідрид фторметилбензойної кислоти. Крім фтороводневої кислоти агентом фторування може служити SbF_3 .



В ароматичне кільце атом фтору можна ввести дією KF або безводної HF на відповідні хлорпохідні вуглеводні.



Важливим моментом процесів галогенування є контроль за ходом реакції, знання складу реакційної маси. Здійснюється контроль по визначенню густини реакційної маси в ході реакції, а також з використанням хроматографічних методів аналізу (тонкошарова, газорідинна). Наявність галогену в молекулі визначають аналітичним методом по кольорі полум'я на мідному дроті (зелений або зеленувато-голубий). Кількісним методом є окислювання речовини біхроматом калію в середовищі сірчаної кислоти. Більше точним кількісним методом є газорідинна хроматографія. Для ідентифікації речовин можна використовувати ІЧ-спектр або маспектроскопію.

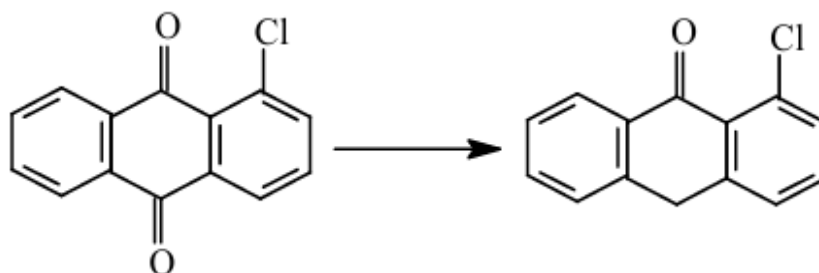
Всі використовувані в процесах галогенування вуглеводні є токсичними, пожеже- і вибухонебезпечними речовинами. Особливу небезпеку представляють вільні галогени, так хлор дратує слизову оболонку, викликає задуху, його ГДК $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л, тобто дуже шкідливий, бром ще й викликає сильні опіки. У зв'язку із цим виробничі приміщення повинні мати відповідну вентиляцію, устаткування повинне бути герметичним, обслуговуючий персонал забезпечений спецодягом і засобами індивідуального захисту.

16.5 Технологія відновлення

Відновлення – процес, що протікає зі зменшенням ступеню окислювання. Відновленню піддають сполуки, що містять атоми азоту (NO_2 , $\text{N}=\text{N}$, N_2X тощо), кисню ($-\text{OH}$, COOH), сірки (SO_2Cl , $\text{S}-\text{S}$), а також реакції приєднання водню до вуглецю по подвійних зв'язках відносять до процесів відновлення.

У виробництві барвників особливу роль грають реакції відновлення з кисневмісними групами, зокрема, відновлення кетонів, характерне для кубових і поліциклічних барвників. До цих реакцій варто додати процеси, пов'язані з одержанням антрону і його заміщених, то при відновленні антрахінона або його заміщених дитіонітом натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

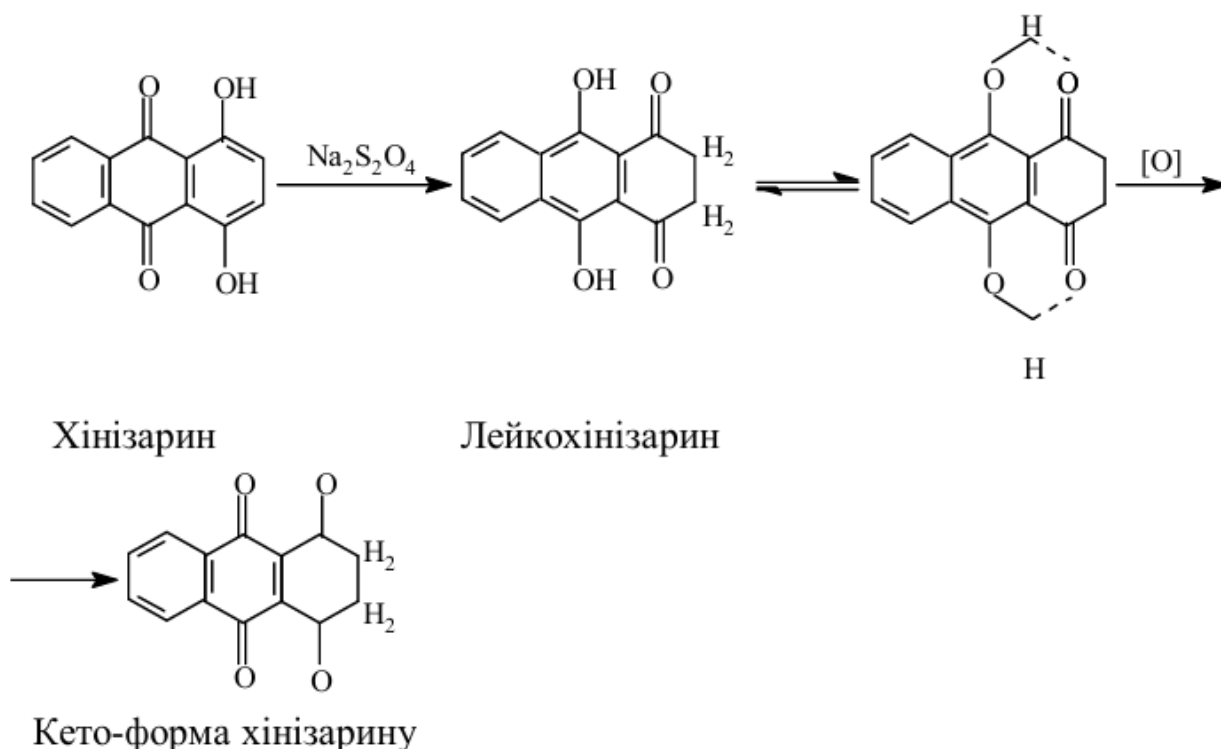
1-Хлорантрон одержують відновленням хлорантрахінона порошком Al у 95% H_2SO_4 .



Незаміщений антрон може бути отриманий як проміжний продукт у синтезі бензантрону. Відновниками також можуть служити мідні стружки в концентрованій сірчаній кислоті при 30-40 °С, сульфат міді й цинковий пил.

Практичне значення має відновлення 1,4-дигідроксиантрахінону (хінізарину), у процесах одержання 1,4-діаміноантрахінону, 1,4-діариламіноантрахінону, 1-аміно-4-гідроксиантрахінону тощо.

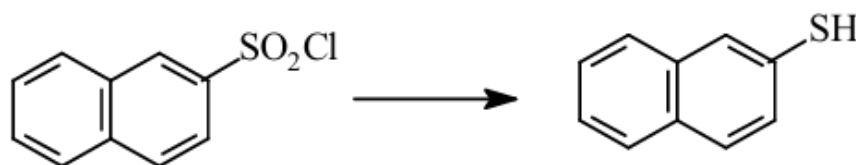
Заміщення оксина аміногрупу відбувається саме у відновленій формі хінізарина – лейкохінізарині. Відновлення хінізарину здійснюється дією дитіоніту натрію в лужному середовищі або цинку в соляній кислоті

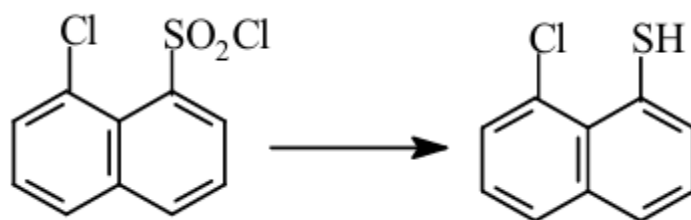


Ароматичні сульфонілхлориди можуть бути відновлені до сульфінових кислот ArSO_2H або тіолів ArSH . Для одержання сульфінових кислот відновлювачем служить сульфід натрію або цинковий пил у водному або спиртоволужному розчині (луг для перетворення в Na сіль).

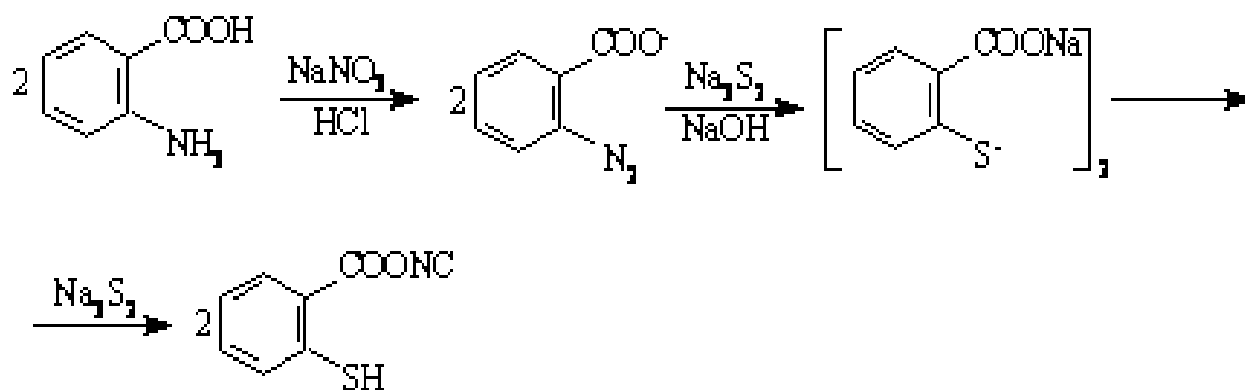


Відновлення до тіолів іде східчасто через утворення сульфінової кислоти, арилового естеру аргентіосульфокислоти $\text{ArS-SO}_2\text{Ar}$ і дисульфиду Ar-S-Ar . Відновлювачем служить цинковий пил у сірчаній кислоті або концентрованій соляній. Метод використовують для одержання меркаптозаміщених ряду нафталіну. Так, при температурі 75°C і відновленні цинковим пилом в H_2SO_4 , HCl у хлорбензольном розчині нафталін-2-сульфонілхлориду й 8-хлорнафталін-1-сульфонілхлориду одержують відповідно β -тіонафтол (нафталінтіол-2) і 8-хлор- α -тіонафтол(8-хлорнафталін-тіол-1), які потрібні для одержання тіоіндигоїдних барвників.





Дисульфідиди у свою чергу одержують дією дисульфідиду натрію (Na_2S_2) на діазопохідні. Відновлювачами можуть бути будь які сполуки аж до глюкози в лужному середовищі. Так одержують тіосаліцилову кислоту (о-меркаптобензойну кислоту). Антранілову кислоту діазотують, отриману діазосполуку доливають при $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ до розчину NaOH і дисульфідиду натрію. Діазодисульфід, що утворився, при нагріванні перетворюється в сіль дитіодибензойної кислоти. Нагрівання цієї солі при $90\text{ }^\circ\text{C}$ із дисульфідом натрію в присутності NaOH дає тіосаліцилову кислоту, що використовують для одержання барвника Тіоіндиго червоного С.



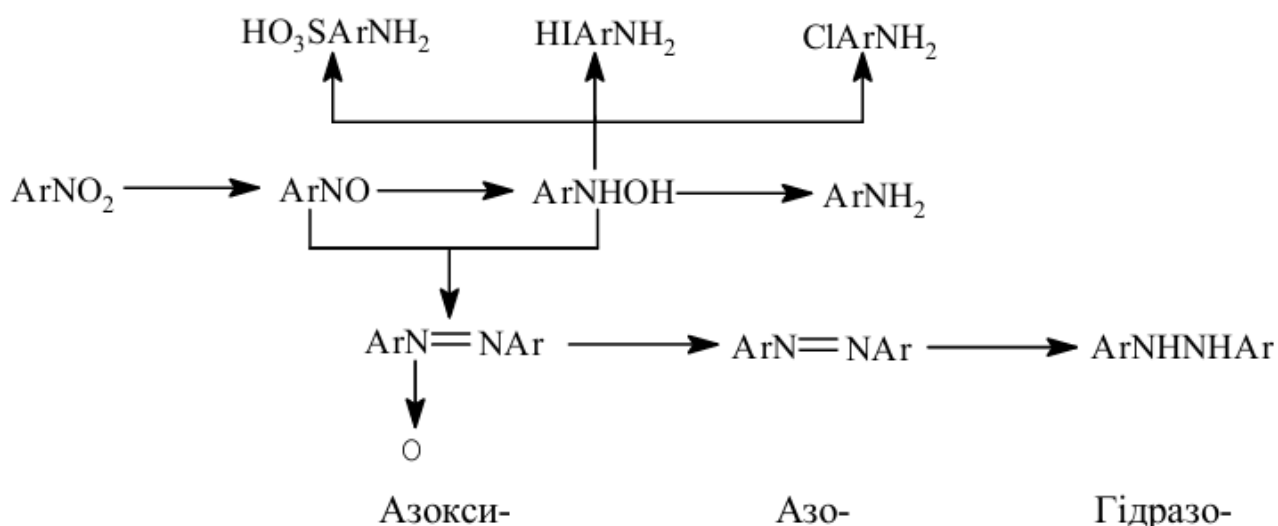
При наявності в молекулі дисульфідиду групи NO_2 — необхідний більше м'який відновлювач – глюкоза в лужному середовищі.

Відновлення нітросполук - один з основних методів одержання ароматичних амінів, які використовують у синтезі всіх класів органічних барвників, лікарських сполук, добавок до гумово-технічного виробів тощо.

Синтез амінів – реакція відкрита у 1842 році (нітробензол відновлений в анілін). Це відкриття стало основним для розвитку аніліно-барвникової промисловості. Відновленню піддавали NO_2 -групи ароматичного кільця.

Напрямок протікання реакції й кількість проміжних сполук, що утворюються, залежить від природи відновлювача й умов проведення реакції, особливо важлива рН середовища.

Таким чином, це багатостадійний процес. У ході реакції утворюються арилгідроксиаміни – дуже реакційноздатні сполуки, які можуть взаємодіяти не тільки з відновлювачем, але й з нітрозосполукою, що знаходиться в реакційній масі, а також вступати в інші реакції з утворенням сульфокислот, окси- і хлорпхідних амінів.



При відновленні металами в H_2SO_4 арилгідроксиламіносполука переходить в аміногідроксисполуку, тобто поряд з відновленням NO_2 -групи відбувається введення в ядро оксигрупи. Якщо реакцію вести в HCl , то утворюються хлорзамісні аміни, тобто в ядро заміщується Cl , спостерігається також утворення в процесі відновлення аміносультфокислот.

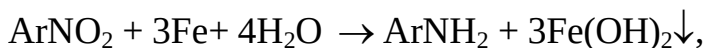
Пряме відновлення нітрогрупи до аміну відбувається тільки в тому випадку, коли швидкість перетворення арилгідроксиламіна в амін набагато вище швидкостей інших реакцій арилгідроксиламіна. Це характерно при відновленні нітросполук залізом у розчині електроліту, а також сульфідами металів у лужному середовищі, залізом і міддю в сильноокислому середовищі. Відновлення нітросполук металами в лужному середовищі супроводжується переважно взаємодією арилгідроксиламіна з нітрозосполукою з утворенням азоксисполуки, що далі відновлюється до азо- і гідразосполук. Ця реакція важлива для одержання бензидинових основ шляхом бензидинового перегрупування.

Розглянемо деякі основні реакції відновлення. Це основний метод одержання ароматичних амінів. Для нього характерні: високий вихід цільового продукту, відсутність побічних продуктів, відносна дешевина сировини й простота технологічного встаткування. Електролітами служать розчинні солі заліза (хлорид, ацетат, форміат), солі амонію (сульфат, хлорид) і рідше NaCl і FeSO_4 . До водяного розчину електроліту при нагріванні додають залізні стружки, нітросполуку й витримують при кипінні реакційної маси.

Іноді електроліт готують в апараті безпосередньо перед відновленням дією на метал відповідною кислотою (HCl , HCOOH або CH_3COOH). Кількість електроліту звичайно 0,1-0,2 молі на 1 моль нітросполуки. Природа й концентрація електроліту впливають на швидкість відновлення, максимальна вона спостерігається в хлоридах амонію, і Fe(II) , набагато менше в сульфаті амонію. Оскільки, процес відновлення протікає у відсутності вільної кислоти (водяний розчин електроліту), то вважають, що реакція йде в нейтральному або навіть слаболужному середовищі, в основному, на поверхні заліза. «Залізом» служить звичайно стружка сірого чавуну, до складу якого входить вуглець. У середовищі електроліту на границі розподілу фаз залізо-вуглець виникає гальванічний

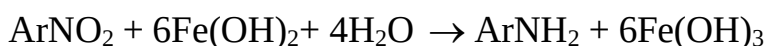
елемент, при цьому на аноді виділяється кисень, що сприяє окислюванню заліза, тому чавунні стружки активніше вільного заліза. Дисперсність стружок збільшує поверхню зіткнення з вуглеводнем, що прискорює реакцію.

Механізм цього відновлення докладно вивчений В.О. Лукашевичем, який показав, що реакція протікає у дві стадії, в яких беруть участь два різних відновлювача. На першій стадії йде відновлення нітросполуки залізом і утворення гідроксиду Fe (II)

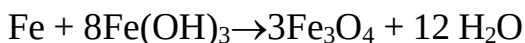


при цьому на холоді гідроксид Fe(II) випадає в осад.

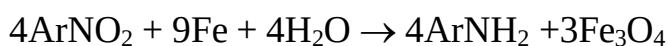
На другій стадії при підвищеній температурі Fe(OH)₂ здатен відновлювати нітросполуку до аміну, перетворюючись у гідроксид Fe(III). Ця реакція дуже швидка.



Співвідношення швидкостей цих реакцій визначає співвідношення оксидів заліза, що утворюються з гідроксидів шляхом дегідратації, в отриманому шламі, а також від надлишку заліза, ступеню його здрібнювання, і природи електроліту



Тому розрахунковим рівнянням для реакції відновлення ароматичних нітросполук залізом у присутності електроліту є сумарне рівняння



У присутності NH₄Cl у шламі міститься 49,7 % оксиду Fe(III), а у FeCl₃ – 74,7 %. Чавунні стружки повинні бути по можливості однорідні, без сторонніх включень, і вільні від іржі. Найбільш активні легкі сірі чавуни. Важливий ступінь здрібнювання стружок, іноді їх розмелюють аж до порошку.

У виробничому масштабі відновлення нітросполук, частіше це нерозчинні у воді нітробензол, о-нітротолуол, п-нітротолуол тощо, проводять у чавунному або сталевому циліндричному апараті-редукторі, який усередині викладено захисним покриттям - кислототривкими або діабазовими плитками, стійкими до зношування. Апарат постачений потужним пристроєм, що розмішує, – частіше гребковою чавунною мішалкою, тому що потрібно розгрібати важку масу стружок і закисний шлам, що утворюється. Мішалка має порожній вал, через який подають гостру пару для нагрівання реакційної маси в початковий період реакції. Порядок завантаження компонентів може різнитися, але звичайно процес іде так: в апарат завантажують воду, частину стружок, підігрівають гострою

парою, додають або готовий електроліт, або кислоту для протрави стружок, тобто одержують електроліт в апараті, потім порціонно нітросполуку й стружки, що залишилися. Апарат звичайно постачений зворотним холодильником, що кріпиться на кришці редуктора й служить для вловлювання летучих з водяною парою нітросполук. Реакція відновлення йде з великим виділенням тепла, за рахунок чого реакційна маса кипить, і ведуть процес до повного зникнення в реакційній масі нітросполуки, що визначають аналітичним методом по нітритному числу або колориметричним.

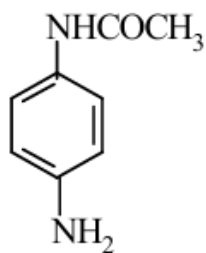
Якщо відновленню піддають розчинні у воді нітросполуки, наприклад, нітросульфокислоти, то реакційна маса більш рухлива, і можна використовувати швидкохідні мішалки – пропелерні, що роблять ~120 об/хв. Гостру пару в цьому випадку подають за допомогою барботера.

По закінченні реакції проводять виділення отриманого аміну. Способів виділення багато й вибір його залежить від властивостей одержуваного аміну. Насамперед, реакційну масу нейтралізують добавкою карбонату натрію, гідроксиду натрію або кальцію для повного осадження іонів заліза, що перебувають у вигляді карбонатів або гідроксидів Fe(II) або Fe (III). Якщо амін розчинний у воді, то після віддалення від шламу фільтрат підкислюють мінеральною або оцтовою кислотою, або для дуже розчинних застосовують метод висолювання.

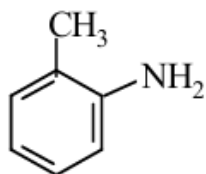
Нерозчинні у воді аміни після осадження шламу відокремлюють методом сифонування. У цьому випадку для поліпшення процесу рекомендується додавати хлорид натрію (для збільшення питомої ваги водного шару). Злитий шар аніліну очищують перегонкою у вакуумі. Амін, що залишився в шламі відганяють із водяною парою. Деякі аміни (о-хлоранілін) відганяють із парою відразу з реакційної маси без сифонування. α -Нафтіламін – перегонкою з перегрітою парою. Для тих сполук, які погано переганяються з парою, використовують екстракцію розчинником (бензол, ксилол), наприклад при виділенні крезидину (4-метокситолуолу).

Основним недоліком цього методу відновлення є велика кількість стічних вод, що містять аміни, громіздкість устаткування, трудомісткість процесу, багато шламу. Але при раціональній організації виробництва можна використовувати шлами. Після промивання шлам прожарюють і можна одержувати мінеральні залізні фарби (пігменти) червоного, коричневого й чорного кольорів (фарби для підлог, металу). Колір пігменту залежить від природи металу в електроліті.

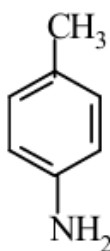
Цей метод відновлення, тобто чавунними стружками в періодичному режимі, використовують для одержання о- і п-толуїдинів (1,2), о-хлораніліну (3), 2,5-дихлораніліну (4), N-ацет-п-фенілендіаміну (5), п-фенілендіаміну (6), м-фенілендіаміну (7), ксилідинів (8, 9).



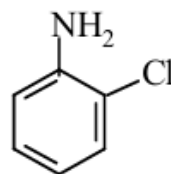
(1)



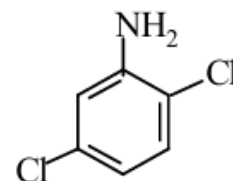
(2)



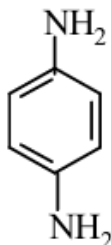
(3)



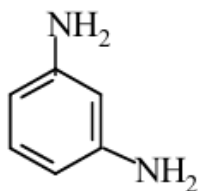
(4)



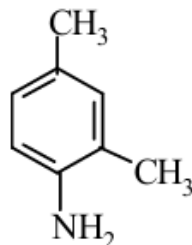
(5)



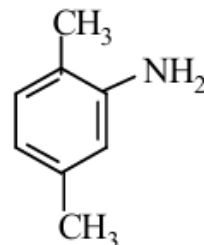
(6)



(7)



(8)



(9)

Технічний ксилідин містить суміш ізомерів. Це пов'язане з тим, що при нітруванні суміші о-, м- і п-ксилолів виходить суміш п'яти нітроксилолів. По закінченні відновлення технічний ксилідин відганяють із водяною парою й після відстоювання відокремлюють від води.

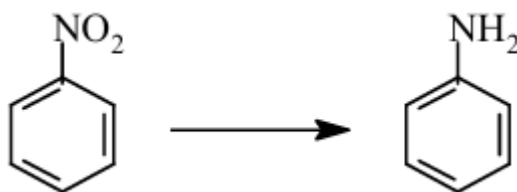
З ізомерів ксилідину найбільший інтерес представляють м-ксилідин (4-аміно-м-ксилол) (8) і п-ксилідин (2-аміно-п-ксилол) (9). м-Ксилідин на відміну від інших ізомерів утворює із оцтовою кислотою сіль, що легко кристалізується. Для виділення цієї солі технічний ксилідин обробляють

80 %-ною оцтовою кислотою й отфільтровують оцтовокислу сіль м-ксилідину. При обробці цієї солі розчином гідроксиду натрію виділяється вільний м-ксилідин, що переганяють у вакуумі. п-Ксилідин може бути виділений у вигляді сульфату.

При одержанні п- і м-фенілендіамінів, які розчинні у воді, розчин упарюють або до початку кристалізації, або досуха. Виділений фенілендіамін може бути перегнаний у вакуумі або перекристалізований з води.

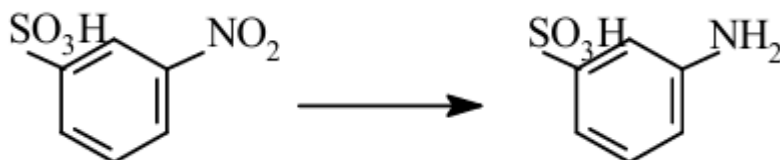
Відновлення чавунними стружками має недолік – робота в періодичному режимі.

Для одержання аніліну був розроблений безперервний метод відновлення нітробензолу чавунними стружками в середовищі електроліту.

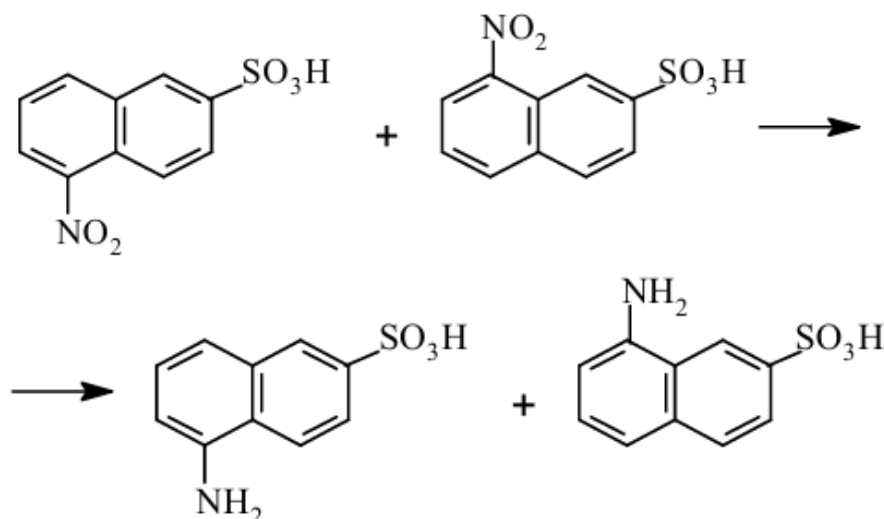


Цим методом одержують ряд аміносальфонокислот. З 3-нітробензол-1-сульфонокислоти одержують 3-амінобензол-1-сульфонокислоту (метанілову кислоту). У цьому випадку в редукторі обробляють стружку хлоридною кислотою й при

нагріванні поступово завантажують пасту нітросполуки. Після кінця реакції в масу додають карбонат натрію для повного осадження заліза й шлам фільтрують. У фільтраті перебуває Na-сіль метанілової кислоти, яку виділяють підкисленням.

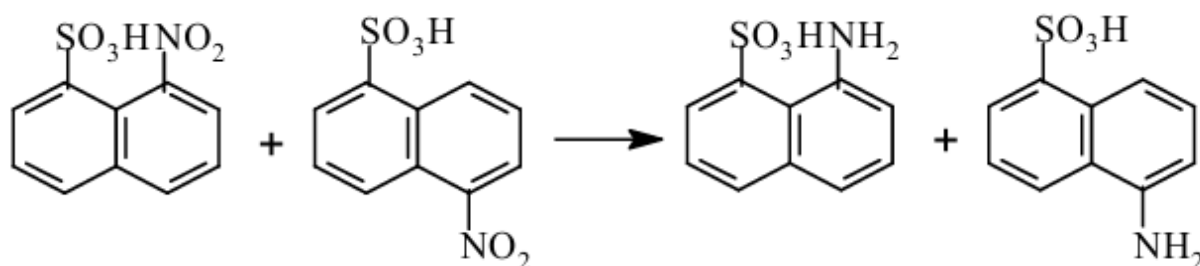


5-Аміно- і 8-амінонафталін-2-сульфонокислоти (кислоти Клеве) одержують відновленням суміші 5- і 8-нітросульфонокислот нафталіну у вигляді їхніх магнієвих солей. Після реакції додають оксид Mg, фільтрують залізний шлам і підкисленням з фільтрату виділяють суміш кислот або у вигляді їхніх солей (магнієвих)



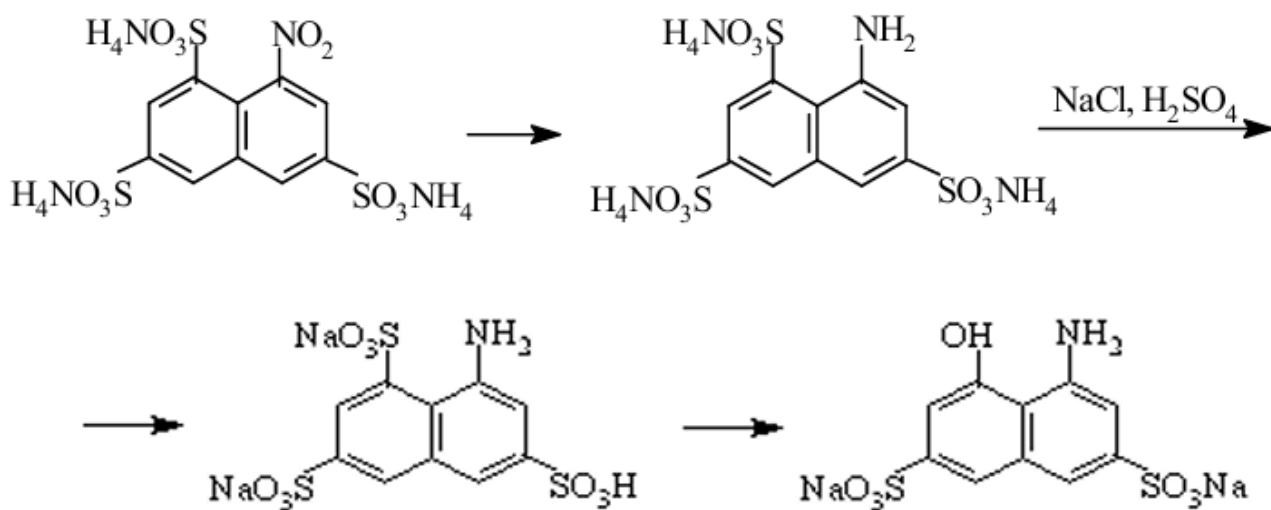
Ці кислоти можна розділити. Для цього фільтрат упарюють до певного об'єму, прохолоджують і 5-амінонафталін-2-сульфонокислоту, що випала, фільтрують, фільтрат підкисляють сірчаною кислотою й виділяють 8-амінонафталін-2-сульфонокислоту.

Аналогічно проводять відновлення при одержанні 8-амінонафталін-1-сульфонокислоти (аміноперікислоти).

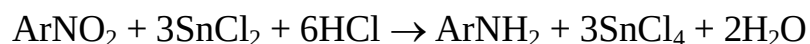


Суміш 5- і 8-нітронафталін-1-сульфокислот звільняють від надлишку сірчаної кислоти, нейтралізують карбонатом натрію, MgO або аміаком і відновлюють стружками. Після реакції солі заліза осаджують MgO, шлам фільтрують, при 90-95 °С фільтрат підкислюють сірчаною кислотою до pH = 4,5, при цьому виділяється чиста 8-амінонафталін-1-сульфо кислота, а при pH = 1-5-амінонафталін-1-сульфо кислота, далі її очищують переосадженням через Mg сіль. Ці ж продукти можна одержувати методом безперервного відновлення стружками в середовищі розведеного водяного розчину електроліту. За рахунок теплового ефекту випаровується вода, а амін залишається. Осаджують солі заліза карбонатом магнію, фільтрують шлам, а з фільтрату виділяють сульфоамінокислоти.

При одержанні Аш-кислоти 8-нітронафталін-1,3,6-трисульфо кислота у вигляді амонієвої солі (тому що нейтралізація H₂SO₄ іде NH₃) іде на відновлення стружками в середовищі електроліту сульфату амонію. Після реакції залізо осаджують карбонатом натрію, фільтрують шлам. До фільтрату додають розведену H₂SO₄ і NaCl і виділяють динатрієву сіль 8-аміно- нафталін-1,3,6-трисульфокислоту (Т-кислота). Цю сіль розчиняють у розчині карбонату натрію й одержують тринатрієву сіль, що направляють на лужне плавлення для одержання Аш-кислоти.

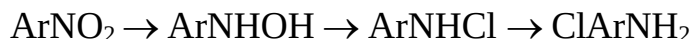


Відновлення нітросполук металами в кислому середовищі. Цей метод використовують переважно в лабораторних умовах для доказу наявності нітросполук і продуктів їхнього неповного відновлення, для чого використовують у якості відновлювача цинк у середовищі HCl, CH₃COOH, а також хлорид олова в HCl – реакція йде кількісно



Відновлення металами (крім Fe і Cu) у концентрованій хлоридній кислоті дає хлорзаміщені ароматичні аміни. Вхідження хлору в ядро обумовлено

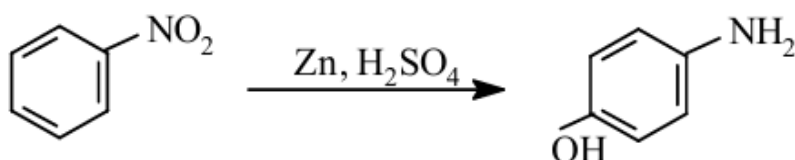
високою концентрацією хлоридної кислоти, високою температурою, повільною додачею відновлювача. При відновленні нітробензолу магнієм у хлоридній кислоті утворюється до 66 % хлораніліну. Арилгідроксиамін – проміжна сполука – через високу реакційну здатність може утворювати N-хлорамін, що після перегрупування перетворюється в хлорзаміщений ароматичний амін.



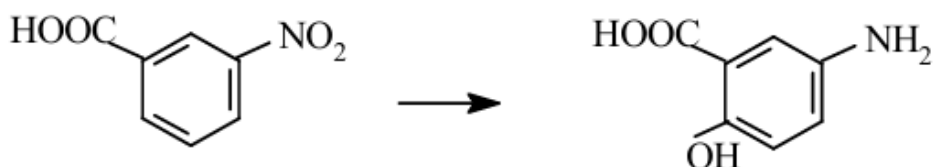
Якщо ж відновлювачем служить залізо, то поряд з ArNHCl утворюється FeCl_2 , що перешкоджає перегрупуванню хлору й тим самим направляє реакцію до одержання незаміщеного аміну.



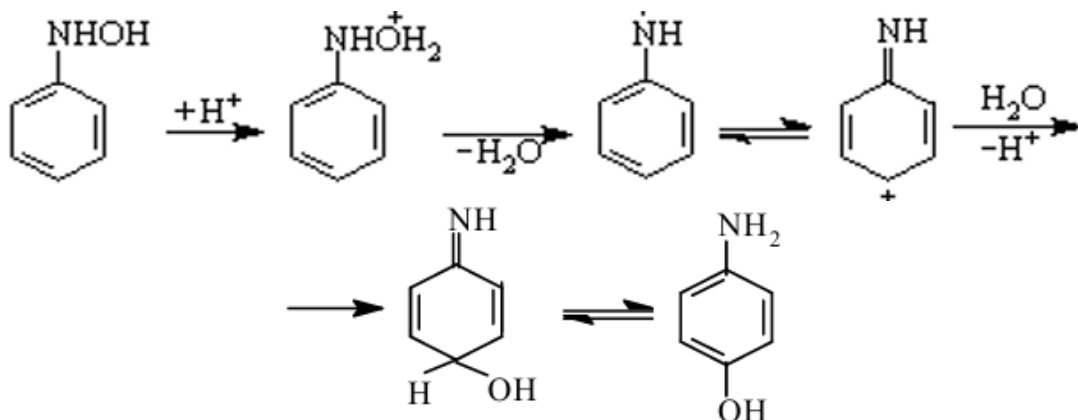
При відновленні в сірчаній кислоті в кільце одночасно з відновленням може заміщатися OH-група. Так при відновленні нітробензолу цинком у концентрованій сірчаній кислоті при 60-80 °C утворюється 4-амінофенол,



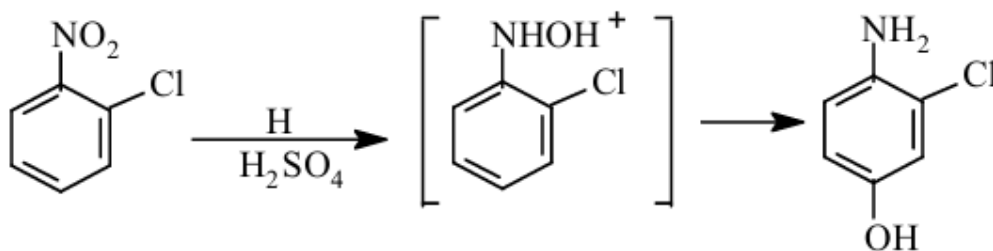
а при відновленні м-нітробензойної кислоти – 5-аміно-2-гідроксибензойна кислота:



Напрямок реакції обумовлений перегрупуванням, що протікає по міжмолекулярному механізму.



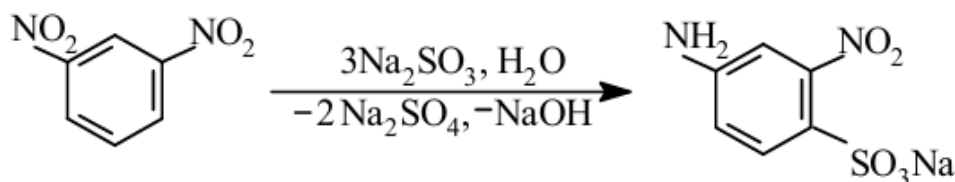
У промисловості цей метод використовують для одержання хімікатів для кольорової кінематографії, наприклад з 1-нітро-2-хлорбензолу утворюється 4-аміно-3-хлорфенол.



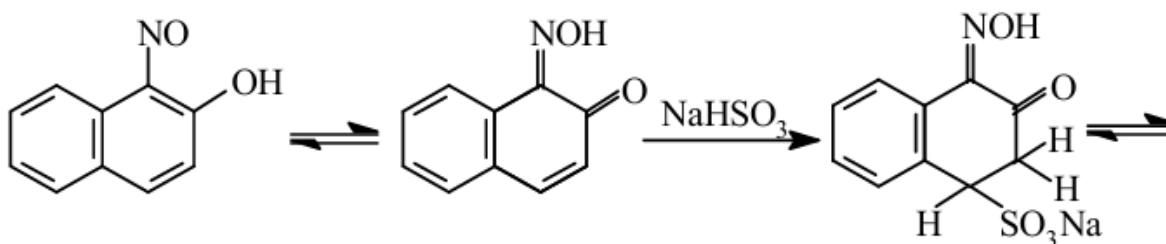
При відновленні ароматичних нітросполук солями сірчистої кислоти (бісульфітами або гідросульфитами) одночасно з відновленням у кільце вступає сульфогрупа, тому крім амінів у реакційній масі перебувають аміносульфонокислоти й навіть амінодисульфокислоти. Співвідношення аміну й аміносульфонокислот залежить від природи нітросполуки й умов проведення реакції.

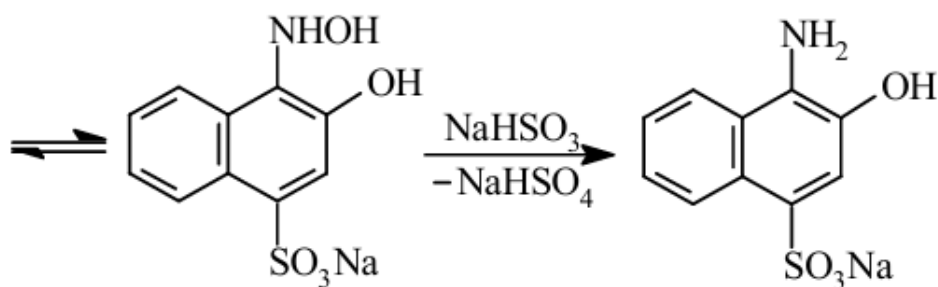
Якщо в молекулі вихідної нітросполуки є електронодонорна група $-\text{CH}_3$, то переважає утворення аміну, а якщо електроноакцепторна (NO_2 -, COOH - та ін.) або кілька ароматичних кільць, то переважає утворення аміносульфонокислот, які мають велике практичне значення.

Нагрівання м-динітробензолу з розчином сульфїту натрію й наступним кип'ятінням підкисленого розчину дає як основний продукт 4-аміно-2-нітробензол-1-сульфонокислоту, що застосовують як діазоскладову в синтезі кислотних барвників або для одержання 2,4-діамінобензол-1-сульфонокислоти.



Гідросульфїт натрію (NaHSO_3) застосовують для одержання 4-аміно-3-гідроксинафталін-1-сульфонокислоти, що також використовують у якості діазоскладової. Для цього на 2-гідрокси-1-нітрознафталін діють 2 молями NaHSO_3 при 5-20 °С, з наступним підкисленням сірчаною кислотою і нагріванням до 50-60 °С.

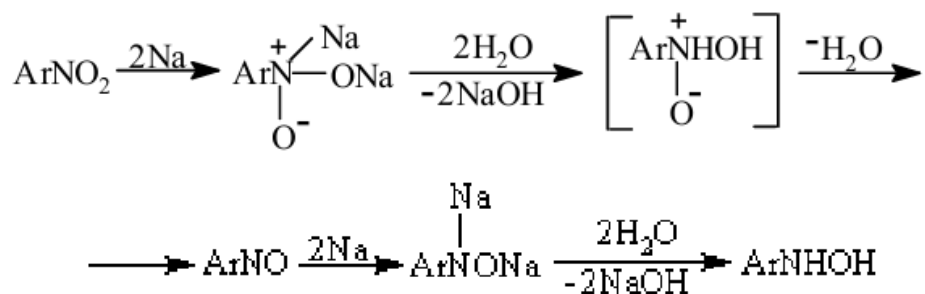




1-Гідроксинітрозонафталін реагує з відновлювачем у таутомірній хі-ноноксимній формі й приєднує по подвійному зв'язку молекулу гідросульфиту натрію. Другою таутомірною формою отриманої сполуки є сульфокислота. Гідроксиламінне угруповання під дією другої молекули гідросульфиту відновлюється до аміну, тобто цільового продукту.

Відновлення нітросполук металами у лужному середовищі. У цих умовах одержують азокси-, азо- і гідразосполуки.

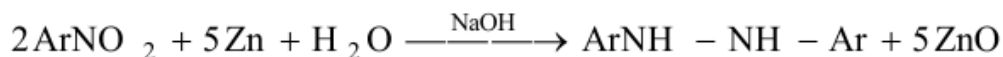
Уперше азокси- і гідразобензоли були отримані в 1845 р. Пізніше було показано, що азо-, азокси- і гідразосполуки можна одержати відновленням нітросполук металом у лужному середовищі (цинк, амальгама, натрій). Більше ретельні дослідження дозволили скласти загальну схему постадійного відновлення, що ми привели на початку теми. Первинними продуктами є нітрозосполука й N-гідроксиламін. Їхня взаємодія дає азоксисполуку, що відновлюється до азосполуки й далі до гідразосполуки. Не виключене утворення первинного ароматичного аміну, але практичне значення має відновлення до гідразосполуки, яка потім перетворюється у діамін біфенілового ряду (бензидинові основи). Реагентами служать цинк і гідроксид цинку, амальгама натрію, залізо й NaOH, цинк і водний аміак. Механізм реакції наступний: нітросполука взаємодіє з амальгамою натрію з утворенням продуктів приєднання двох атомів натрію, які далі гідролізуються до «дигідроксиламінів». Вони нестійкі й переходять у нітрозосполуку з виділенням води. Нітрозосполука знову приєднує два атоми натрію, гідроліз утвореного похідного арилгідроксиламіну приводить до арилгідроксиламіну.



При відновленні в апротонних розчинниках, наприклад в 1,2-диметоксетані, спостерігають спочатку міграцію електрону від атома металу-відновлювача до молекули нітросполуки з утворенням аніона-радикала, що з отриманим катіоном металу утворює контактну іонну пару. Другий атом металу діє з утворенням діаніону. Тому, при відновленні в ефірі виділили солі, які

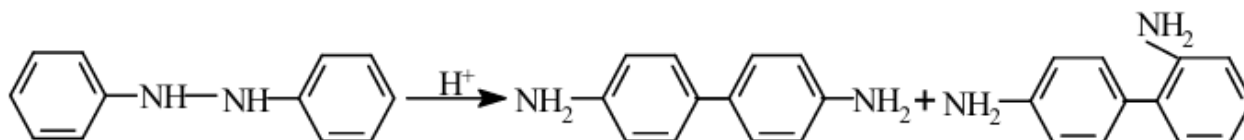
$$\begin{array}{c} \text{ArN}=\text{O} \xrightarrow{+\bar{e}} \text{Ar}-\dot{\text{N}}-\bar{\text{O}} \xrightarrow{+\bar{e}} \text{Ar}-\text{N} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{array} \xrightarrow{2\text{H}^+} \text{Ar}-\text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \\ \downarrow \text{O} \quad \downarrow \text{O} \\ \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{ArNO} \xrightarrow{+\bar{e}} \text{Ar}\dot{\text{N}}-\text{O}^- \xrightarrow{+\bar{e}} \text{Ar}\bar{\text{N}}-\text{O}^- \xrightarrow{2\text{H}^+} \text{ArNHOH} \end{array}$$
$$\text{ArNO} \xrightarrow{k_1} \text{ArNHOH} \xrightarrow[k_2]{\text{ArNO}} \text{ArN}=\text{N}-\text{Ar} \begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \end{array}$$

Практичне значення має відновлення нітросполук цинковим пилом у середовищі NaOH.



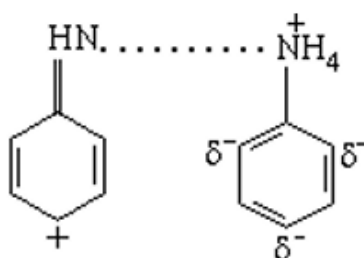
Крім цинку можна відновлювати залізом у водяному розчині аміаку, або амальгамою натрію, що одержують при електролізі NaCl на ртутному катоді.

Було вивчено, що оптимальним є проведення відновлення нітробензолу до гідразобензолу у дві стадії, проведені в різних умовах. Першу – одержання азокси- або азо- ведуть при високій концентрації лугу (~50 %) і високій температурі (~80-90 °C), другу – одержання гідразо- при меншій концентрації лугу (додають воду) і температурі (~70-75 °C). Важливий продукт – гідрозосполуку за допомогою бензидинового перегрупування перетворюють у діамін ряду біфенілу. Цей процес відбувається при підкисленні HCl і H₂SO₄ при охолодженні (~0-5 °C), і одержують 4,4'-діамінопохідне (побічним продуктом є 2,4'-діамінопохідне).

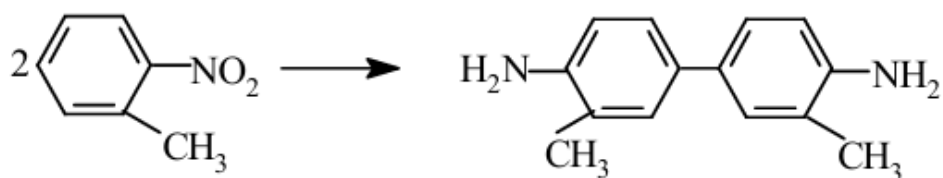


Іноді утворюються 2,2'-діамінобіфеніл (о-бензидин), N-феніл-о-фенілендіамін (о-семидін), N-феніл-п-фенілендіамін (п-семидін). На утворення цих продуктів впливає природа гідрозосполуки й умови реакції перегрупування. При перегрупуванні гідрозонафталіну частіше одержують 2,2'-діамінонафталін і не утворюються продукти типу дифеніліна. Низька температура знижує утворення дифеніліну. Бензидинове перегрупування – це внутрімолекулярний процес, оскільки С–С зв'язок утворюється раніше, ніж розрив N–N зв'язків. Швидкість перегрупування, відповідно до кінетичних досліджень, прямопропорційна квадрату концентрації кислоти, тобто спочатку гідрозосполука протонується, а потім перегрупується, що лімітує швидкість третьої стадії, тобто перетворення біспротонованої гідрозосполуки в бензидин. Двигуном процесу є електростатичне відштовхування двох близько розташованих позитивних зарядів.

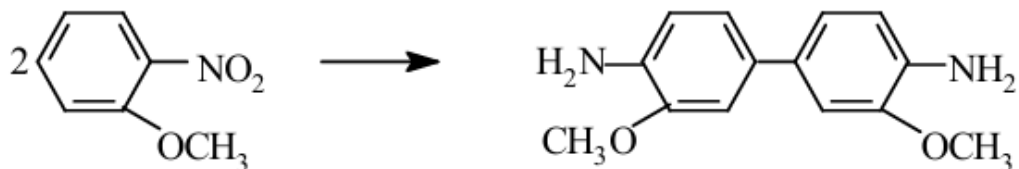
Деякі сполуки перегруповуються по однопротонному механізмі, або навіть беспротонному. У випадку однопротонного механізму – перегруповуються монопротоновані гідрозосполуки й одне кільце має позитивний заряд, що розподіляється між атомами вуглецю в о- і п-положеннях, а друге кільце нейтральне.



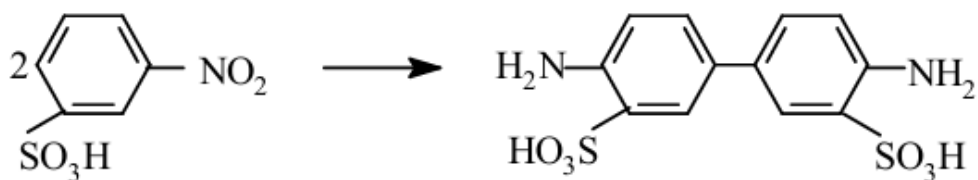
У промисловості процес відновленням цинком в лужному середовищі використовують для одержання ряду сполук періодичним методом:



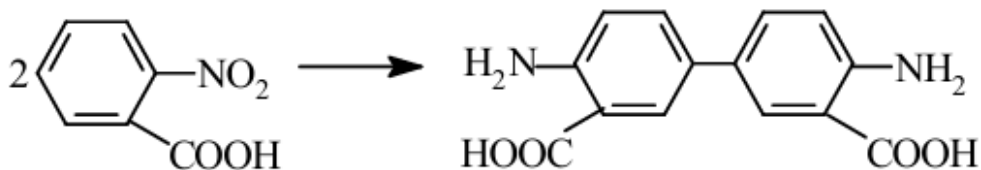
3,3'-диметилбензидин,



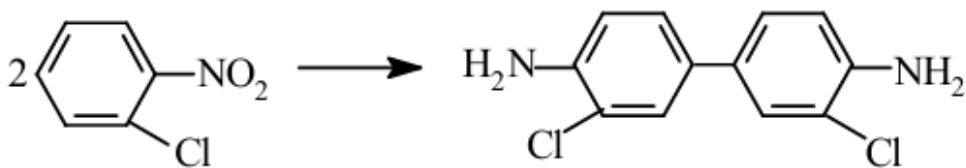
3,3'-диметоксибензидин,



бензидин-2,2'-дисульфокислота,



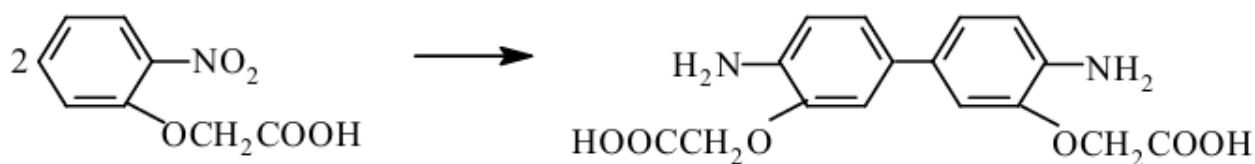
бензидин-2,2'-дикарбонова кислота,



3,3'-дихлорбензидин

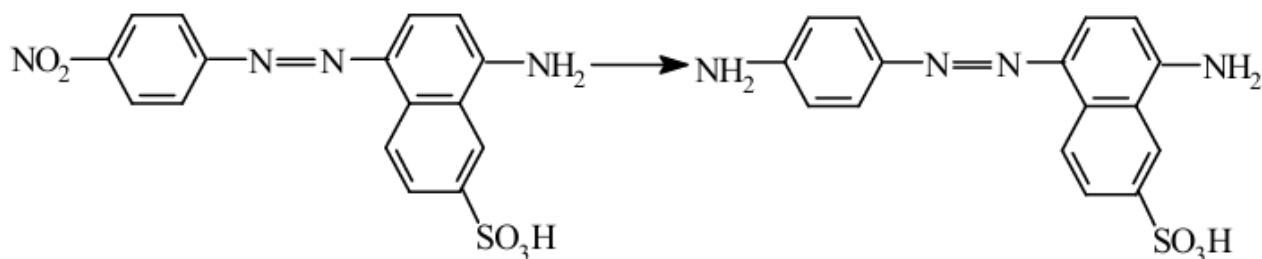
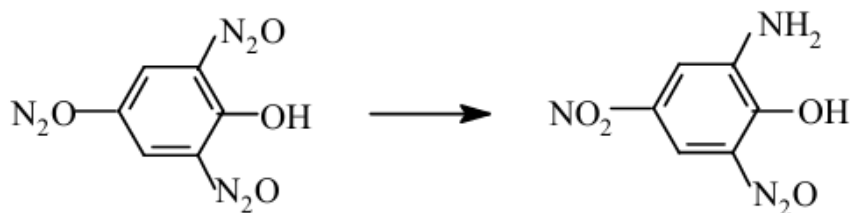
Існують перспективні методи електрохімічного відновлення нітро- до гідроксисполук. Їхня принада в невеликому переліку вихідної сировини. Цей метод використовується для одержання гідразобензола, 2,2'-диметокси-гідразобензола. З нітробензолу відновленням амальгамою натрію при електролізі NaCl із ртутним катодом, із о-нітрофеноксиоцтової кислоти отримані відповідні гідразосполуки.

Можна відновити нітросполуки амальгамою натрію до азо-, азоксисполук, цинком до гідразосполук, при цьому знизяться витрати цинку.

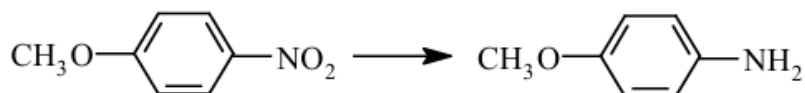


Використовуючи сульфід амонію в 1842 р. Н.Н. Зінін уперше одержав з нітробензолу анілін.

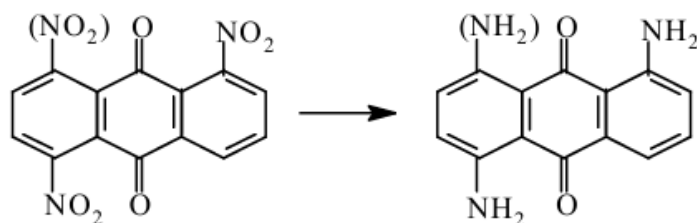
У цей час цей метод застосовують для м'якого або часткового відновлення полінітросполук або нітроазосполук,



для одержання нерозчинних у воді амінів:
п-анізидина



1,5- і 1, 8-діаміноантрахінона



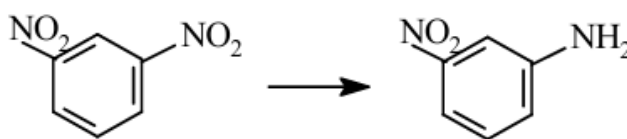
Відновлювачем служить гідросульфід натрію (NaHS). У процесі відновлення NaHS спочатку переходить в NaS_2H , що відновлює нітросполуку в 7 разів швидше, ніж NaHS, а фенілгідроксиамін в 2- 3 рази швидше, ніж нітробензол, тому наприкінці реакції в реакційній масі перебуває тільки кінцевий і вихідний продукти.

Процес відновлення сульфідами металів проводять у вигляді суспензії або емульсії й тому потрібне інтенсивне перемішування. Порядок додачі – до нагрітої суспензії нітросполуки поступово додають розчин сульфиду при темпе-

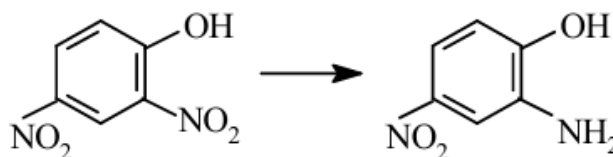
ратурі 80-90 °С, іноді при кипінні 100-120 °С і під тиском, кількість відновлювача розрахункова або невеликий надлишок.

Цим методом одержують:

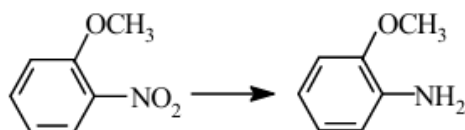
м-нітроанілін



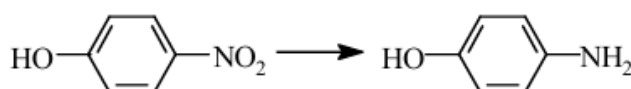
2-аміно-4-нітрофенол



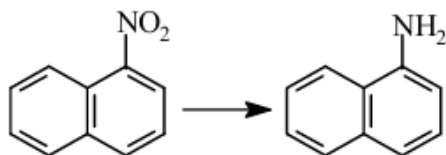
При відновлюванні мононітросполук одержують:



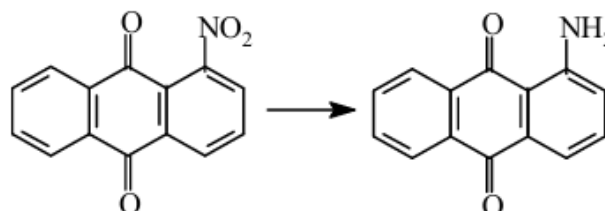
о- і п-анізидин



о- і п-амінофенол



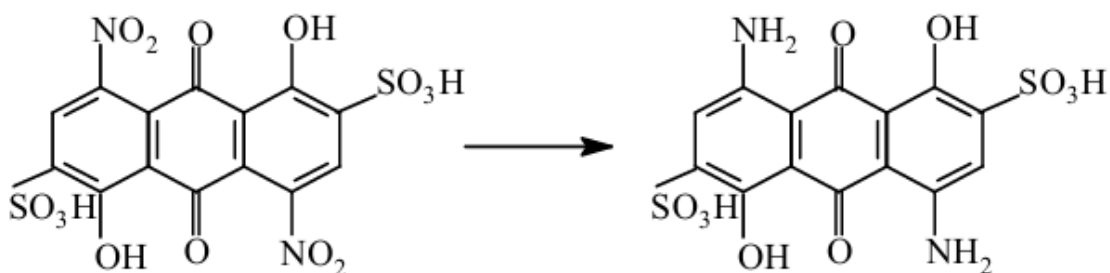
1-амінонафталін



1-аміноантрахінон

При одержанні α -нафтиламіну (1-амінонафталін) відновлювачем є Na_2S_2 , який готують розчиненням вільної сірки в розчині Na_2S і відразу використовують повільно додаючи в суміш розплавленого α -нітронафталіну й гарячої води, завантажених у реактор. Температура реакції 105-106 °С (кипіння реакційної маси). Амін, що утворився, відокремлюють від розчину солей відстоюванням при температурі 60-65°C, промивають кілька разів гарячою водою й переганяють у вакуумі. Для досягнення виходу не слід допускати накопичення в реакційній масі Na_2S_2 , тому існує безперервний метод одержання цього аміну на двухкаскадній установці, що дозволяє виключити накопичення Na_2S_2 .

Цей метод також використовують для одержання 1,5-, 1,8-діаміноантрахінонів, 4,8-діаміно-1,5-дигідроксиантрахінон-2,6-дисульфокислоти (Кислотний синій антрахіноновий 3):

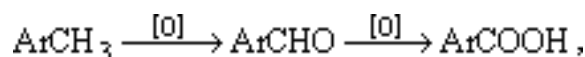


16.3.6 Технологія окислення

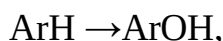
Процеси окислювання найпоширеніші в природі й технології органічних речовин реакції. Окислюванням називають реакції, які супроводжуються збільшенням ступеню окислювання, які можна розділити на дві групи:

– що протікають без зміни вуглецевої структури молекули – це перетворення ароматичних сполук, пов'язані із введенням у них атома кисню:

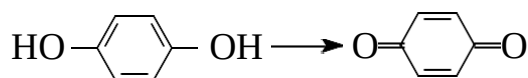
окислювання алкільних груп



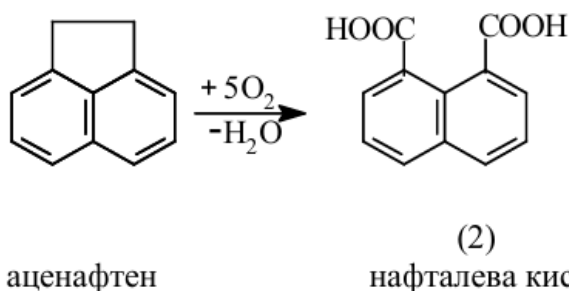
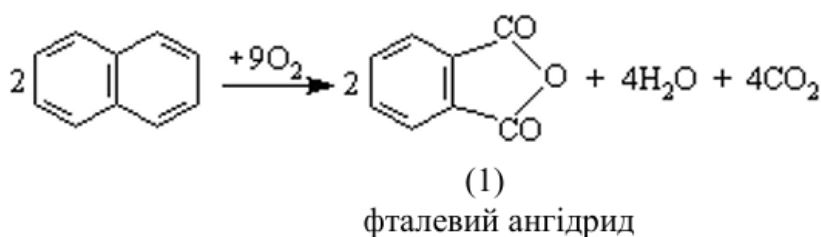
утворення гідроксигрупи



відщиплення атомів H_2



– з руйнуванням вуглець – вуглецевого зв'язку, до яких ставляться реакції, що протікають зі зменшенням числа вуглецевих атомів (1) або без такого (2)

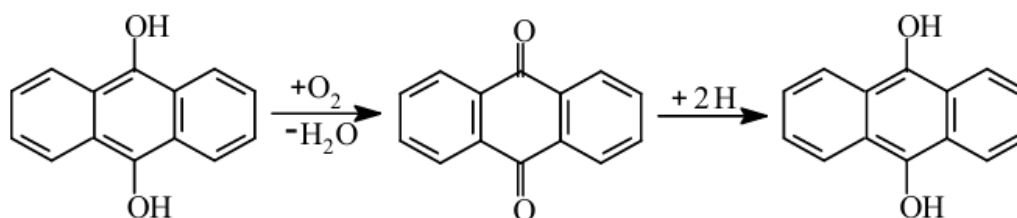


Процес окислювання обов'язково супроводжується відновленням, при цьому відбувається зміна ступеню окислювання атомів, що беруть участь в

окислювально-відновному процесі. Дотримання балансу електронів обов'язково.

Ступінь окислювання – умовний заряд, що здобуває атом за умови, що пара електронів, що утворить зв'язок його з іншим атомом, зміщена убік більше електронегативного атома.

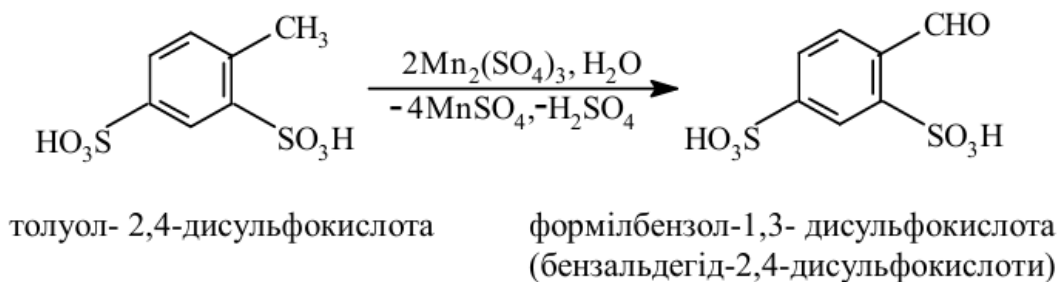
Як окислювачі використовують: біхромати Na, K, $\text{NO}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перманганат калію KMnO_4 , хлориди заліза FeCl_3 , міді CuCl_2 , оксид свинцю PbO_2 , пероксид водню H_2O_2 , HNO_3 . У технології органічних речовин і барвників іноді як м'який окислювач використовують органічні кисневмісні сполуки, наприклад, нітросполуки. Дуже перспективними є кисень повітря, озон. Реакції окислювання, як правило, необоротні, виключенням є специфічна реакція одержання лейкосполук кубових барвників у присутності лужного розчину дитіоніту натрію з наступним окислюванням повітрям до вихідної сполуки.



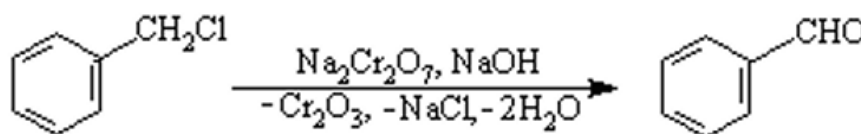
Особливе місце в технології органічних речовин приділяється окислюванню метильної групи в ароматичній сполуці. На першій стадії одержують відповідний альдегід і при подальшому окислюванні – карбонову кислоту.

Тому для одержання альдегіду необхідні більш м'які умови: окислювач – MnO_2 у водній H_2SO_4 при температурі $\approx 40^\circ\text{C}$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ у концентрованій H_2SO_4 при температурі $60\text{--}20^\circ\text{C}$.

Так, наприклад,



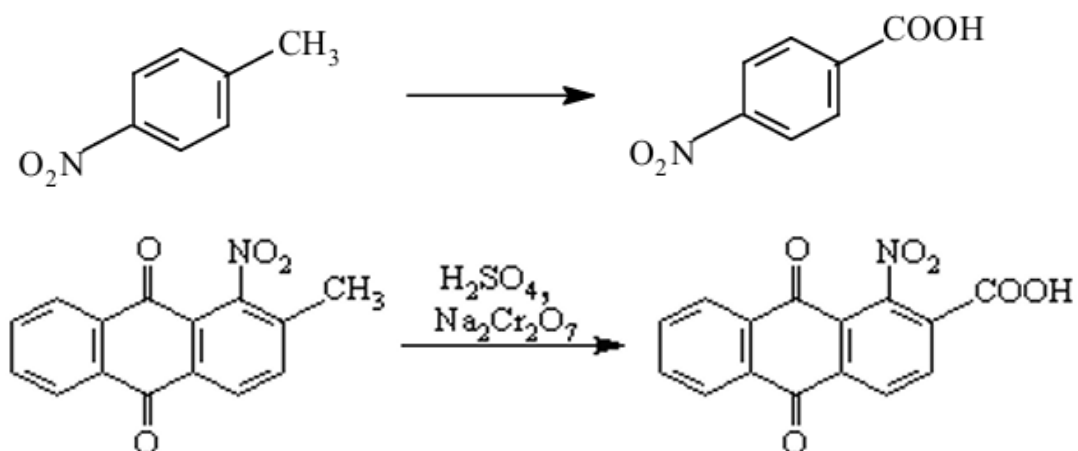
Одержують альдегід і при окислюванні хлорметильної групи, при цьому окислювачем служить біхромат K або Na у лужному середовищі.



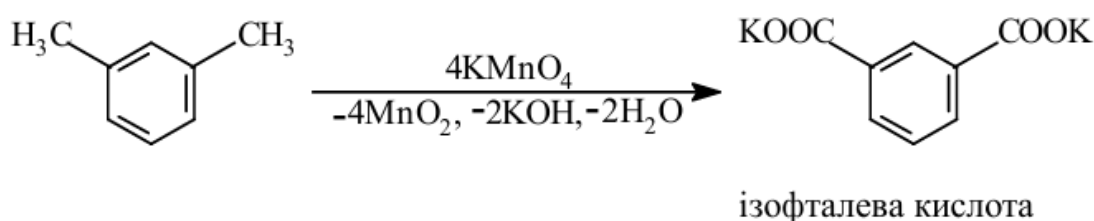
Альдегід, що утворився, відганяють із водяною парою й очищують шляхом утворення бісульфітної сполуки.

Для окислювання групи $-\text{CH}_3$ до $-\text{COOH}$ потрібні більш жорсткі умови й, насамперед, більш сильні окислювачі: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3 , кисень повітря.

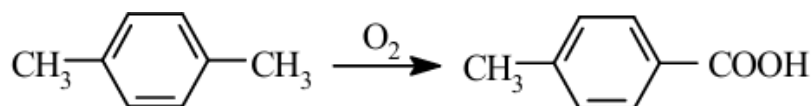
Для малотонажних виробництв застосовують $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у середовищі 20-25% H_2SO_4 .



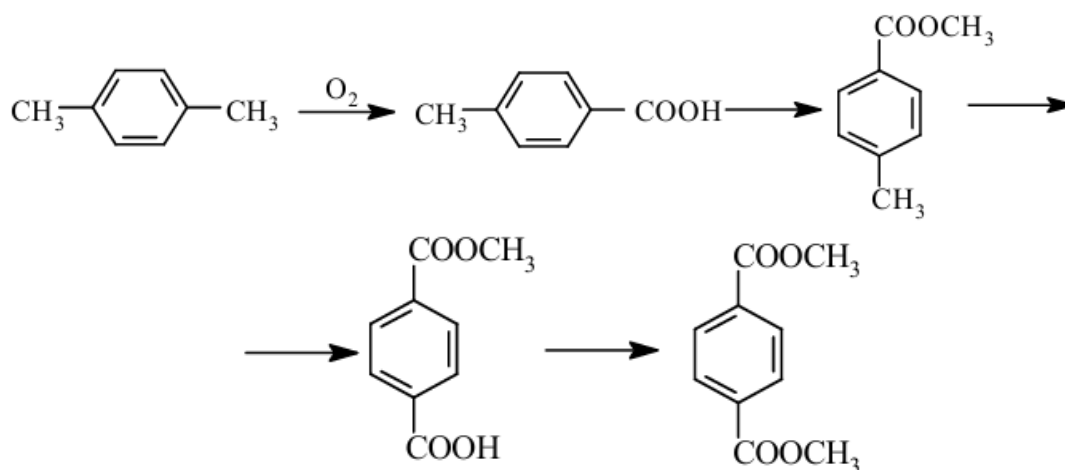
Більш рідко, через дорожнечу, застосовують перманганат KMnO_4 .



При окислюванні толуолу повітрям при тиску 0,6 МПа й температурі 160-180°C у присутності каталізатора (карбонат Mn і Co у суміші з KBr) одержують бензойну кислоту, а п-ксилол у цих же умовах окислюється тільки по одній групі $-\text{CH}_3$ з утворенням п-толуїлової кислоти.

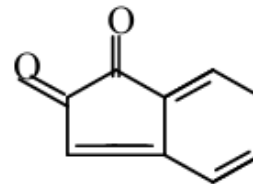
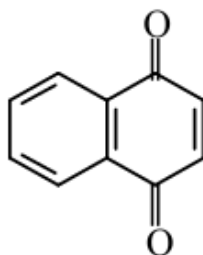
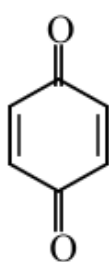


У більш жорстких умовах (260-280 °C, 7 МПа) окислюється й друга метильна група, але вихід терефталевої кислоти низький (40-60 %), що пояснюється дезактивуючим впливом першої COOH -групи. Якщо ж її в п-толуїловій кислоті перетворити в складноефірну, знявши дезактивуючу дію, то вихід терефталевої кислоти можна підвищити. Метод естерифікації був покладений в основу промислового одержання диметилтерефталату.

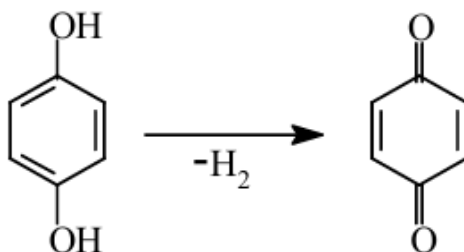


Окислювання п-ксилолу можна проводити з використанням розчинника – оцтової кислоти, каталізатора (солі Mn або Co) і KBr (промотор) киснем повітря при 125-275 °С (оптимальна 150 °С) і тиску до 4 МПа. Механізм точно не встановлений, але припускають, що в основі його лежить одноелектронний перенос через бромід-іон. Спочатку утворюється арилметиленовий радикал і потім окислювання йде по звичайній радикальній схемі.

Найпростіший хінон – п-бензохінон, а також 1,4- і 1,2 –нафтохінони



одержують частіше не окислюванням вуглеводнів (бензолу, нафталіну), а їх заміщених, так, наприклад, аніліну. Окислювачем служить хромпик. Таким методом одержують барвник аніліновий чорний. Бензохінон також одержують окислюванням гідрохінону



хромовою кислотою, MnO_2 . За аналогією нафталін окислюється $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в оцтовій кислоті до нафтохінону, вихід 50 %.

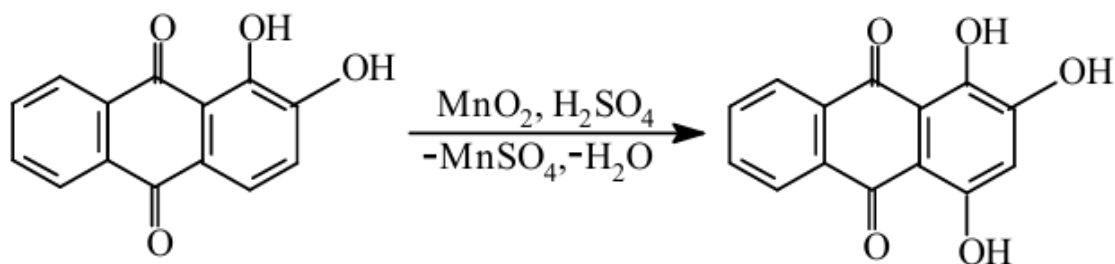
Пряме заміщення $-\text{H}$ на $-\text{OH}$ легше протікає в антрахіноні, потім у нафталіні й важко в бензолі. Однак цей метод цікавий тим, що припускає ро-

зробку одностадійного способу одержання фенолу, крезолу, нафтолів з бензолу, толуолу й нафталіну.

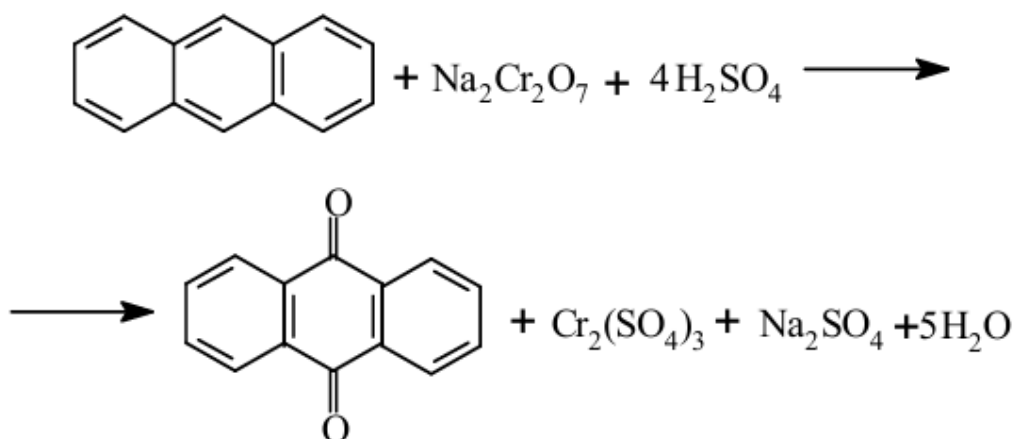
У літературі є дані по прямому гідроксилюванню бензолу до фенолу. Однак умови процесу дуже жорсткі: 400-800 °С у газовій фазі з виходом 20-50 % при ступені перетворення бензолу всього лише 5 %, при цьому утворюється велика кількість побічних продуктів. Використання гетерогенного каталізу також не дало позитивних результатів.

Рідиннофазне окислювання протікає в більш м'яких умовах з меншим числом побічних продуктів при 220 °С киснем повітря в присутності циклогексану з виходом 64 % при ступені перетворення бензолу 5 %. Підвищує вихід присутність іонів міді й заліза – 66-68 % на перетворений бензол, парофазне окислювання нафталіну дає вихід α -нафтолу 45 %, однак ці методи практичного застосування не одержали.

І лише при окислюванні похідних антрахінону мають місце промислові методи одержання оксипохідних. Окислювачем є триоксид сірки (олеум) і діоксид Mn в H_2SO_4 . При постійному додаванні MnO_2 у концентрований H_2SO_4 до розчину 1,2-дигідроксиантрахінону (алізарину) в 93 % H_2SO_4 при 10-15 °С утворюється 1,2,4-тригідроксиантрахінон (пурпурин).



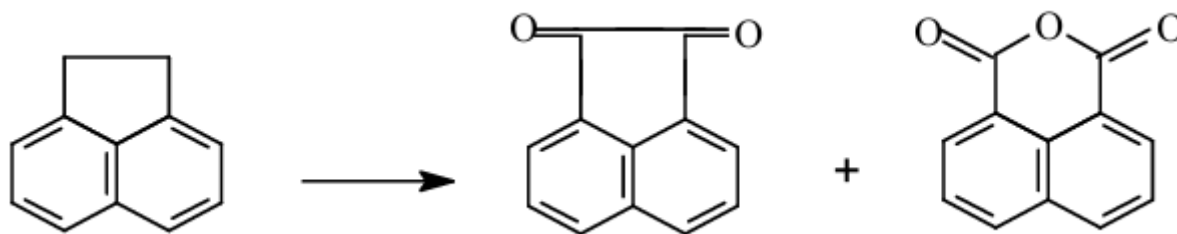
Легше всього окислюється антрацен до антрахінона хромовою кислотою в 25 % H_2SO_4 при кипінні реакційної маси



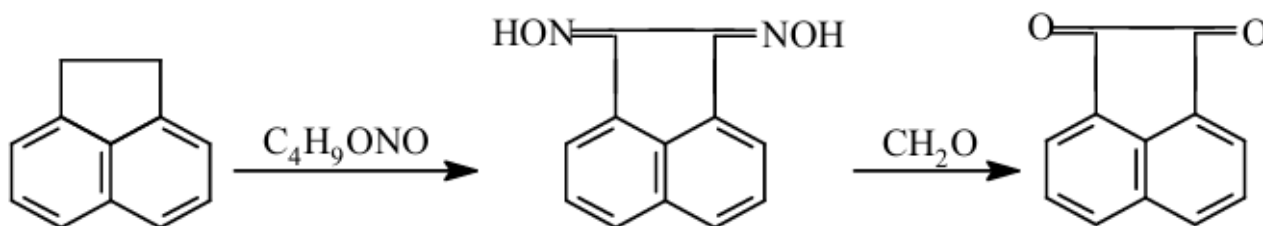
Технічний антрацен містить багато домішок, що вимагає надлишку окислювача, при цьому одержують брудний антрахінон, що вимагає додаткового очищення, утворюються великі кількості хромомістких стоків. Тому більш пер-

спективним методом є окислювання антрацену киснем повітря при 350-400 °С над каталізатором – п'ятиокисем ванадію, з виходом антрахінону 90 %.

Карбонільна група утворюється також при перетворенні групи $-\text{CH}_2$, де як окислювач застосовують KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 . При окислюванні аценафтена $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в оцтовій кислоті одержують аценафтенхінон і ангідрид нафталінди-карбонової-1,8-(нафталевої) кислоти.



Більш м'яко це окислювання протікає під дією ефірів азотистої кислоти, наприклад, бутилнітрита $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$ у спиртовому розчині хлороводневої кислоти:



Питання для самоперевірки

1. Класифікація органічних сполук.
2. Алкани. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
3. Алкени. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
4. Алкіни. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
5. Ароматичні вуглеводні. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
6. Галогенопохідні вуглеводнів. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
7. Спирти та феноли. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
8. Карбонільні сполуки та карбонові кислоти. Будова, ізомерія, номенклатура та хімічні властивості.
9. Жири та вуглеводи. Будова, номенклатура, фізичні та хімічні властивості.
10. Аміни, амінокислоти та білки. Будова, номенклатура, фізичні та хімічні властивості.
11. Хімія та технологія процесів сульфування, нітрування, галогенування, відновлення та окислення.

РОЗДІЛ II

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

17 Хімічна термодинаміка

17.1 Основні поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка вивчає закони перетворення різних видів енергії при переході енергії між тілами у формі теплоти і роботи, а також процеси, які наближають термодинамічні системи до стану рівноваги. У теперішній час термодинаміка використовується для визначення напряму, в якому будуть діяти сили у хімічних системах, а також для визначення величини цих сил. За допомогою термодинаміки можна визначити максимально можливі виходи цільових продуктів, оптимальну температуру та тиск для даної реакції, вибрати найбільш придатний розчинник і тощо. Але термодинаміка не розглядає питання про швидкість та механізм досягнення рівноважного стану, тобто термодинаміка вивчає, в основному, кінцеві, рівноважні, стани, а кінетика – проміжні.

Термодинамічна система – тіло або група тіл, які знаходяться у взаємодії, і яку можна в уяві або практично виділити із навколишнього середовища. Тіла, які перебувають за межами термодинамічної системи, утворюють навколишнє середовище.

Системи бувають: *ізолювані* і *неізолювані*. *Ізолювана* система позбавлена можливості обміну з навколишнім середовищем як речовиною, так і енергією. Серед неізолюваних розрізняють відкриті та закриті системи. Останні можуть обмінюватися з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюються речовиною. Систему називають *гомогенною*, якщо її властивості однакові у всіх частинах і вона є неперевнною. *Гетерогенні* системи складаються з двох або декількох окремих зон, які називають фазами. В цьому розділі розглядаються гомогенні системи.

Фізичні характеристики термодинамічної системи (об'єм, температура, тиск, маса, склад тощо) називаються термодинамічними властивостями. Вони поділяються на екстенсивні та інтенсивні. *Екстенсивні властивості* залежать від маси системи і характеризуються адитивністю, тобто екстенсивна властивість системи дорівнює сумі відповідних властивостей її складових частин. Екстенсивними властивостями є маса, об'єм, енергія, теплоємність. *Інтенсивні властивості* не залежать від маси системи і неадитивні. До інтенсивних властивостей належать: температура (T), тиск (P), густина (ρ), склад тощо.

Сукупність фізичних і хімічних властивостей називається *станом термодинамічної системи*. Властивості, які підлягають безпосередньому вимірюванню, називають основними параметрами стану. Інші параметри є функціями від основних (внутрішня енергія, ентальпія тощо.) Якщо змінюється стан термодинамічної системи, змінюються і ці властивості, але їх зміна залежить тільки від

початкового і кінцевого стану і не залежить від проміжних стадій, тому вони називаються *функціями стану*.

17.2 Термодинамічні процеси

Будь-яка зміна стану називається *термодинамічним процесом*. Фізичні характеристики, які описують процес називаються *функціями процесу* (наприклад, теплота, робота, електричний опір). Кількість теплоти и роботи залежить від характеру процесу.

Теплота (Q) і робота (W) – це форми передачі енергії від середовища до системи і навпаки. Теплота це передача енергії внаслідок хаотичного руху молекул. При виконанні роботи енергія передається шляхом упорядкованого руху молекул під дією сили. Направлений рух молекул може бути перетворений у хаотичний. Тоді робота переходить у теплоту.

Круговим процесом, або циклом, називається процес, у якому система здійснивши низку перетворень, повертається у вихідний стан.

Оборотні процеси - процеси, які допускають повернення системи і середовища у вихідний стан. Квазістатичний процес це процес, в якому система проходить через послідовність станів, близьких до рівноваги.

17.3 Формулювання та вираз першого закону термодинаміки для ізобарного та ізохорного процесів.

Перший закон термодинаміки це закон збереження енергії:
енергія не зникає і не виникає з нічого, а тільки переходить з одного виду в інший у еквівалентній кількості.

Особливо важливим для хімічної термодинаміки є формулювання першого закону через поняття внутрішньої енергії.

Внутрішня енергія – це кінетична енергія руху молекул та їх складових частинок та потенціальна енергія їх взаємодії за винятком кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Внутрішня енергія – екстенсивна величина, але якщо її віднести до 1 моль речовини і висловлювати у Дж/моль, вона стає інтенсивною. Абсолютну величину внутрішньої енергії визначити неможливо, але для практичних цілей достатньо знати зміну внутрішньої енергії ΔU , яка відбувається в процесі.

Внутрішня енергія є функцією стану і зміна її завжди розраховується, як різниця між величиною внутрішньої енергії у кінцевому стані (U_2) та її величиною у початковому стані (U_1):

$$\Delta U = \Delta U_{\text{кін}} - \Delta U_{\text{вих}} = U_2 - U_1 \quad (17.1)$$

Зміна внутрішньої енергії у зворотному процесі переходу від стану 2 до стану 1 повинна бути такою ж, інакше ми б отримали виграш або втрату енергії, що суперечить закону збереження енергії.

Кінетична енергія залежить від температури, а потенціальна енергія взаємодії залежить від об'єму: $U = f(T, V)$. Так що повний диференціал внутрішньої енергії складається з часткових похідних:

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad (17.2)$$

Зміна внутрішньої енергії може відбуватися за рахунок обміну теплотою і роботою з навколишнім середовищем. Домовилися вважати додатною теплоту, яку поглинає система, а від'ємною – теплоту, яку вона виділяє. Роботу вважають додатною, якщо вона виконується системою. Таким чином, із першого закону випливає: теплота Q , отримана системою ззовні, витрачається на збільшення внутрішньої енергії ΔU і на роботу, яку чинить система W , тобто

$$Q = \Delta U + W \quad (17.3)$$

Рівняння (17.3) є аналітичним виразом першого закону термодинаміки в інтегральній формі. Q і W – абсолютні значення теплоти і роботи, а не їх зміни.

Для нескінченно малих елементарних процесів маємо:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (17.4)$$

де dU – повний диференціал внутрішньої енергії, тобто зміна, яка не залежить від шляху процесу, а δQ і δW – нескінченно малі кількості теплоти і роботи, їх значення залежать від шляху процесу.

Величина δW є сумою двох робіт: роботи проти зовнішнього тиску $p dV$ і корисної роботи $\delta W'$ (усі інші види роботи за винятком роботи розширення):

$$\delta W = p dV + \delta W' \quad (17.5)$$

При відсутності корисної роботи:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (17.6)$$

В ізолюваній системі ($\delta Q = 0$; $V = \text{const}$) запас внутрішньої енергії зберігається незмінним:

$$dU = 0; \text{ і } \Delta U = 0 \quad (17.7)$$

Застосування I закону термодинаміки до деяких процесів

Для найпростіших систем, до яких належить ідеальний газ, перший закон термодинаміки можна використовувати у вигляді рівняння (17.6).

Ізохорний процес перебігає при сталому об'ємі:

$$V = \text{const}; \delta W = 0;$$

отже, в ізохорному процесі теплота, яку одержує система, витрачається тільки на зміну внутрішньої енергії:

$$\delta Q_V = dU \quad (17.8)$$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (17.9)$$

Якщо кількість тепла, отриманого системою, яка містить один моль речовини, віднести до пов'язаної з цим зміни температури, то можна одержати молярну теплоємність при сталому об'ємі C_V :

$$\lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q_V}{T_2 - T_1} = \frac{\delta Q_V}{dT_1} = C_V \quad (17.10)$$

З урахуванням (17.8) маємо

$$C_V = (\delta U / \delta T)_V \quad (17.11)$$

Якщо сталість об'єму вказана, часткову похідну за температурою можна замінити повним диференціалом:

$$C_V = dU / dT \quad (17.12)$$

З рівняння (17.12) випливає:

$$dU = C_V \cdot dT \quad (17.13)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (17.14)$$

Ізобарний процес перебігає при сталому тиску: $P = \text{const}$ і робота проти зовнішнього тиску

$$\delta W = p dV = d(PV). \quad (17.15)$$

На підставі (17.6) і (17.15) отримуємо

$$\delta Q_P = dU + p dV = d(U + PV) = dH \quad (17.16)$$

де $H = U + PV$ є також функцією стану, яка називається *ентальпією*.

Отже в ізобарному процесі теплота витрачається на зміну ентальпії:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (17.17)$$

Якщо кількість тепла, отриманого системою, яка містить один моль речовини, віднести до пов'язаної з цим зміни температури, то можна одержати молярну теплоємність при сталому тиску C_P :

$$\lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q_P}{T_2 - T_1} = \frac{\delta Q_P}{dT_1} = C_P \quad (17.18)$$

З урахуванням (17.16)

$$C_P = (\delta H / \delta T)_P \quad (17.19)$$

Для ідеального газу:

$$C_P = dH / dT \quad (17.20)$$

З рівняння (17.20) випливає:

$$dH = C_p \cdot dT \quad (17.21)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (17.22)$$

17.4 Теплоємність. Види теплоємності. Одиниці виміру

Теплоємністю системи називають кількість теплоти, необхідну для нагрівання її на 1 К. Розрізняють питому і молярну теплоємності. Питома теплоємність (c) це кількість теплоти, необхідна для нагрівання одиниці маси речовини на 1 К, а молярна теплоємність (C) це кількість теплоти, необхідна для нагрівання одного моля речовини на 1 К. У залежності від умов нагрівання чи охолодження розрізняють теплоємність при сталому об'ємі (C_V) і теплоємність при сталому тиску (C_p). Співвідношення між цими величинами для одного молю ідеального газу визначається рівнянням:

$$C_p - C_V = R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (17.23)$$

Для конденсованих речовин різницею між C_p і C_V можна зневажати.

Молярна теплоємність одноатомних газів $C_V = 3/2 \cdot RT$ і не залежить від температури.

Теплоємність рідин теж вважається незалежною від температури.

Теплоємність складних газоподібних та твердих речовин залежить від температури. Залежність теплоємності від температури висловлюється інтерполяційними рівняннями

$$C_p = a + bT + cT^2 - \text{для органічних речовин,} \quad (17.24)$$

$C_p = a + bT + c'T^{-2}$ – для неорганічних речовин, де a , b , c , c' – коефіцієнти, які наводяться у довідниках і придатні у тому інтервалу температур, для якого вони отримані.

У термодинамічних розрахунках часто використовують середню теплоємність для інтервалу температур $T_1 - T_2$:

$$\bar{C}_{p(T_1-T_2)} = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (17.25)$$

Величина середньої теплоємності залежить від інтервалу температур та області температур. У довідниках зазвичай наводяться середні теплоємності для інтервалу температур 298-373 К.

17.5 Теплові ефекти процесів. Закон Гесса

Термохімія займається експериментальним визначенням та розрахунком теплових ефектів різних процесів.

З першого закону термодинаміки випливає, що для ізохорних та ізобарних процесів (17.9) і (17.17) теплота процесу набуває властивостей функції стану, тобто *кількість тепла не залежить від проміжних стадій, а залежить тільки від природи вихідних і кінцевих речовин та їх агрегатного стану (закон Гесса)*. Рівняння (17.9) і (17.17) є математичними виразами закону Гесса.

Ізобарним тепловим ефектом реакції називають теплоту реакції, що відбувається при $p = \text{const}$, ізохорним - теплоту реакції, що відбувається при $v = \text{const}$ у герметично замкнутих ємностях.

Оскільки для ізобарного процесу

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V, \quad (17.26)$$

то для хімічної реакції, яка супроводжується зміною об'єму, маємо:

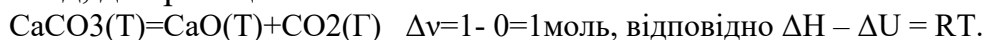
$$\Delta H = \Delta U + \Delta v RT, \quad (17.27)$$

де Δv – зміна числа молей газоподібних речовин в наслідок реакції;

$$\Delta v = \sum \nu_i(\text{прод}) - \sum \nu_i(\text{вих})$$

Для реакцій між рідкими та твердими речовинами, які не супроводжуються виділенням або поглинанням газів, $\Delta V \approx 0$ і $\Delta H = \Delta U$.

Наприклад, для реакції:



За допомогою закону Гесса можна розраховувати теплові ефекти реакцій, не провадячи безпосередніх вимірювань. Ним можна скористуватися для визначення теплових ефектів, наприклад, деяких біохімічних реакцій, які неможливо провести в лабораторних умовах. Закон Гесса використовується для визначення не лише теплових ефектів хімічних реакцій, але й теплот розчинення, утворення кристалогідратів, випаровування тощо.

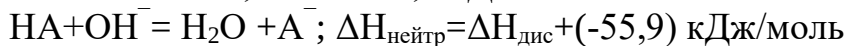
У хімічній та фармацевтичній промисловості широко застосовуються розчини. Процес розчинення кристалічних речовин складається із руйнування кристалічної решітки і утворення сольватів (гідратів). Тому теплота розчинення складається із теплоти, що витрачається на руйнування кристалічної решітки ($\Delta H > 0$) і теплоти, яка виділяється при сольватації молекул чи іонів ($\Delta H < 0$). З цієї причини теплота розчинення може бути від'ємною чи додатною величиною, а кількість її залежить від концентрації отриманого розчину. *Інтегральна теплота розчинення* це кількість теплоти, яка супроводжує розчинення 1 моль речовини у відповідній кількості чистого розчинника.

Теплотою нейтралізації називають тепловий ефект, який супроводжує нейтралізацію моля еквівалентів кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти). При нейтралізації розчинів сильних кислот сильними основами, незалежно від їх природи, виділяється однакова кількість теплоти. Це пояснюється тим, що реакція нейтралізації сильної кислоти сильною основою у водних розчинах зводиться до утворення мало дисоційованих молекул води з іонів H^+ і іонів OH^- :



Нейтралізація слабкої кислоти (основи) супроводжується дисоціацією:





Отже, теплота нейтралізації слабкої кислоти або основи складається з теплоти дисоціації і теплоти утворення одного моля води з іонів.

17.6 Формулювання та аналітичний вираз другого закону термодинаміки для оборотних та необоротних процесів

Перший закон термодинаміки не дає можливості зробити висновок відносно можливості процесу та його напрямку. Відповідь на ці питання дає другий закон термодинаміки.

Другий закон термодинаміки, як і перший, є постулатом і відображує багатовіковий людський досвід. Цей досвід свідчить, що процеси, які відбуваються у природі можуть бути самодовільними або не самодовільними. Процеси, які перебігають без витрати енергії, називаються самодовільними або природними. Такі процеси мають певну спрямованість. В ізольованій системі можуть відбуватися тільки самодовільні процеси. Всі ізольовані системи самодовільно змінюються таким чином, що зменшується їх здатність до змін, тобто вони прагнуть до рівноважного стану. Кожен з таких процесів може бути використаний для отримання корисної роботи. (Передачу тепла від більш нагрітого тіла до менш нагрітого використовують у роботі теплових машин, а роботу хімічної реакції можна використовувати для отримання електричного струму, а в живих організмах після досягнення певного віку починається самодовільний процес старіння із супроводжуючою його деградацією тканин тощо) Після здійснення самодовільного процесу система втрачає здатність виконувати корисну роботу і не може бути повернена в будьякий із попередніх станів без змін у навколишньому середовищі. Таким чином самодовільні процеси є термодинамічно необоротними.

Існують різні формулювання другого закону термодинаміки, але всі вони еквівалентні і визначають напрям самодовільних процесів. За Томпсоном, наприклад: **неможлива ніяка сукупність процесів єдиним результатом, якої було б перетворення тепла у роботу.**

Тепло можна частково перетворити у роботу за допомогою теплової машини, яка водночас частку тепла, отриманого від тепловіддатчика (нагрівача) Q_H передає теплоприймачу (холодильнику) Q_X , який має більш низьку температуру ($T_X < T_H$).

Відношення кількості виконаної роботи W до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівача, називається термодинамічним коефіцієнтом корисної дії η (к.к.д.):

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H}.$$

При розгляді циклу Карно, на якому базується робота теплової машини, було отримано:

$$\frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H} \quad (17.28)$$

Перетворення рівняння (17.28) дає:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_X}{T_X}. \quad (17.29)$$

Але теплота, яку отримує робоче тіло $Q_H > 0$, а теплота, яку робоче тіло віддає холодильнику $Q_X < 0$. Враховуючи це, маємо:

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_X}{T_X} = 0 \quad (17.30)$$

Відношення теплоти процесу до абсолютної температури, при якій відбувається процес, Q/T називається приведеною теплотою процесу. Вираз (17.30) слід розглядати як закономірність, згідно з якою сума приведених теплот оборотного термодинамічного циклу дорівнює нулеві. Для нескінченно малого термодинамічного циклу приведена теплота дорівнює $\delta Q/T$, а рівняння (17.30) приймає вигляд:

$$\frac{\delta Q_H}{T_H} + \frac{\delta Q_X}{T_X} = 0 \quad (17.31)$$

Будь-який оборотний цикл можна розділити на нескінченно велике число елементарних циклів Карно, і тоді алгебраїчна сума приведених теплот для елементарних циклів:

$$\Sigma (\delta Q/T) = 0 \quad (17.32)$$

Замінюючи суму інтегралом за замкненим контуром, що охоплює весь цикл, маємо:

$$\oint (\delta Q/T) = 0 \quad (17.33)$$

З теорії інтегралів відомо: якщо інтеграл за замкненим контуром дорівнює нулеві, то підінтегральна функція є повним диференціалом, тобто є функцією стану системи. Ця функція була введена в термодинаміку Р. Клаузіусом і названа **ентропією** (S). Отже

$$dS = (\delta Q/T) \quad (17.34)$$

Ентропія є функцією стану, тому її зміна не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи. Тоді інтегрування рівняння (17.34) дає:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int (\delta Q/T) \quad (17.35)$$

Оскільки робота необоротного процесу менша за роботу оборотного процесу, а зміна внутрішньої енергії в цих процесах однакова, то теплота необоротного процесу повинна бути меншою, ніж теплота оборотного процесу. Тоді:

$$\frac{Q_{\text{обор}}}{T} > \frac{Q_{\text{необор}}}{T} \quad \text{і} \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T} \quad (17.36)$$

Математичний вираз для оборотних і необоротних процесів можна записати у вигляді:

$$dS \geq (\delta Q/T) \quad (17.37)$$

Останнє рівняння є аналітичним виразом другого закону термодинаміки.

Ентропія – екстенсивна властивість термодинамічної системи і виражається в Дж/К.

В адіабатно-ізолюваних системах $\delta Q=0$, тоді

$$TdS \geq 0; \quad dU \geq 0; \quad \text{і} \quad \Delta S \geq 0. \quad (17.38)$$

Тобто ентропія ізолюваної системи в оборотних процесах не змінюється, а в необоротних (самодовільних) – збільшується. Збільшення ентропії є мірою необоротності процесу. Умова (17.38) є умовою здійснення процесу в ізолюваній системі.

Самодовільний процес відбувається доти, поки система не перейде у рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимального значення. Із поняття «ізолювана системи» випливає, що $\delta Q = 0$ і $\delta W = 0$, у зв'язку з чим із виразів (17.6) і (17.7) виходить $dU = 0$ і $dV = 0$. Таким чином умову рівноваги в ізолюваній системі можна висловити математично як умову максимуму ентропії при сталій внутрішній енергії і об'ємі:

$$(dS)_{U,V}=0; \quad (d^2S)_{U,V}<0. \quad (17.39)$$

Отже, другий закон термодинаміки для адіабатно-ізолюваної системи можна сформулювати як закон про збереження ентропії в оборотних процесах та її зростання у необоротних процесах.

Другий закон термодинаміки має статистичний характер, тобто зростання ентропії при самодовільних процесах носить не абсолютний характер, а вірогідний. Це означає, що збільшення ентропії при самодовільному процесі відбувається в макроскопічних ізолюваних системах, але екстраполяція цього положення на нескінченно малі або нескінченно великі системи приводить до невірних висновків.

Історія еволюції матерії показує, що в процесі еволюції відбувається самоорганізація матерії, тобто розвиток від більш простих до більш складних форм. Узагальнення і аналіз досягнень у різних галузях науки показали, що при певних умовах, матерія виявляє здатність до самоорганізації, яка проявляється в

узгоджених (кооперативних) рухах множин частинок, що призводить до утворення дисипативних (розсіяних) у часі і просторі структур.

Тривалість існування таких структур забезпечується наявністю в системі стаціонарного стану, далекого від рівноваги. Стаціонарним називається стан відкритої системи, при якому виконуються умова $dC/dt = 0$ (C - концентрація, t – час), тобто у будь-якому елементі об'єму протягом часу концентрація не змінюється. При наближенні до рівноваги властивість утворювати такі структури зменшується і поступово повністю зникає.

Упорядкування матерії можлива тільки за рахунок зростання неупорядкованості у суміжних зонах системи.

Для того щоб відбувалася самоорганізація матерії необхідно дотримання певних умов:

- система повинна бути відкритою, нерівноважною;
- стаціонарний стан повинен бути далеким від рівноваги;
- стаціонарний стан повинен бути нестійким;
- система повинна бути нелінійною;
- повинен існувати зворотній зв'язок;
- в системі повинні перебігати стохастичні (випадкові) процеси.

17.7 Критерії можливості самочинних процесів та рівноваги в закритих системах. Термодинамічні потенціали. Вільна енергія Гіббса

За зміною ентропії можна визначити напрям і межу перебігу самодовільного процесу лише в ізольованих системах. Однак у хіміко-фармацевтичній технології доводиться мати справу з іншими процесами. Критерієм, який визначає напрям самодовільного процесу в неізольованих системах, може бути корисна робота, отримана внаслідок такого процесу. Для її визначення, об'єднаємо рівняння першого (17.6) і другого закону термодинаміки (17.37), і отримаємо перше головне рівняння термодинаміки:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W' \quad (17.38)$$

З нього випливає, що

$$\delta W' \leq TdS - dU - pdV \quad (17.39)$$

Найважливішими для фармацевтичних технологій є ізотермічні процеси, які перебігають у закритих апаратах, тобто ізохорно-ізотермічні та процеси, які проводяться у відкритих апаратах при сталому тиску, тобто ізобарноізотермічні. Для ізохорно-ізотермічних процесів ($V, T = \text{const}$) з рівняння (17.39) маємо:

$$\delta W' \leq -d(U - TS) \quad (17.40)$$

Позначимо

$$U - TS = A \quad (17.41)$$

A - функція Гельмгольца або вільна енергія Гельмгольца.

З урахуванням (17.41) отримаємо

$$\delta W' \leq -dA \quad (17.42)$$

Для оборотних процесів маємо:

$$\delta W'_{\max} = -dA \quad (17.43)$$

або для скінченої зміни стану:

$$W'_{\max} = -(A_2 - A_1) = -\Delta A \quad (17.44)$$

Таким чином, *при сталих T і V корисна робота дорівнює зміні вільної енергії Гельмгольца. Енергія Гельмгольца вважається термодинамічним потенціалом (ізохорно-ізотермічний потенціал).*

Для ізобарно-ізотермічних процесів ($P, T = \text{const}$) з рівняння (17.39) маємо:

$$\delta W' < -d(U - TS + pV) \quad (17.45)$$

Позначимо

$$U - TS + pV = H - TS = G \quad (17.46)$$

G – функція Гіббса, або вільна енергія Гіббса.

Отже

$$W' \leq -dG \quad (17.47)$$

Для оборотних процесів маємо:

$$\delta W'_{\max} = -dG \quad (17.48)$$

або для скінченої зміни стану:

$$W'_{\max} = -(G_2 - G_1) = -\Delta G \quad (17.49)$$

Тобто *максимальна корисна робота в ізобарно-ізотермічних процесах дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса. Енергія Гіббса є термодинамічний потенціал (ізобарно-ізотермічний потенціал)*

Таким чином, у неізольованих системах корисна робота здійснюється за рахунок зменшення вільної енергії, тобто зменшення термодинамічного потенціалу вказує на напрям самодовільного процесу:

$$(dG)_{T,P} < 0; \quad (dA)_{T,P} < 0. \quad (17.50)$$

В стані рівноваги вільна енергія досягає мінімального значення. Отже, умовою рівноваги є мінімальне значення вільної енергії:

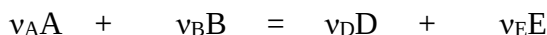
$$(dG)_{T,P} = 0; \quad (d^2G)_{T,P} > 0; \quad (17.51)$$

$$(dA)_{V,T} = 0; \quad (d^2G)_{V,T} > 0. \quad (17.52)$$

Рівноважним станом називається такий стан який не змінюється з перебігом часу за умови, що параметри стану не змінюються.

17.8 Рівновага хімічних реакцій. Константи рівноваги для газофазних і гетерогенних реакцій. Рівновага реакцій у розчинах

Для визначення умов рівноваги розглянемо оборотну реакцію у загальному вигляді:



Термодинамічна константа рівноваги величина безрозмірна. Для реакцій, які перебігають у газовій фазі, термодинамічну константу рівноваги висловлюють через рівноважні безрозмірні парціальні тиски.

$$K_a \equiv K_p = \frac{p_D^{\nu_D} p_E^{\nu_E}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \quad (17.53)$$

Практичні константи рівноваги можуть висловлюватись в одиницях тиску або концентрації. Для реакцій, що перебігають у газовій фазі, практичну константу рівноваги висловлюють як співвідношення рівноважних парціальних тисків:

$$K_c = \frac{c_D^{\nu_D} c_E^{\nu_E}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} \quad (17.54)$$

або співвідношення рівноважних концентрацій:

$$K_c = \frac{c_D^{\nu_D} c_E^{\nu_E}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} \quad (17.55)$$

Зв'язок між K_p і K_c при невисоких тисках впливає з рівняння стану ідеального газу: $p_i = n_i RT/V = c_i RT$, тобто

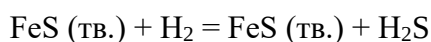
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu} \quad (17.56)$$

Зв'язок між термодинамічною K_p і практичною константою рівноваги K_p визначається рівнянням:

$$K_p = K_p \cdot (1/p^\circ)^{\Delta \nu} \quad (17.57)$$

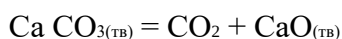
Якщо $\Delta \nu = 0$, то $K_p = K_p = K_c$.

Для гетерогенних реакцій, в яких конденсовані фази є індивідуальними речовинами, в рівняння константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (концентрації) тільки газоподібних реагентів. Концентрації (активності) твердих чи рідких речовин сталі і можуть бути включені до константи рівноваги. Наприклад, для реакції



$$K_p = P_{\text{H}_2\text{S}} / P_{\text{H}_2}$$

Для реакції



$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Константу рівноваги реакцій, які відбуваються у розчинах висловлюють через рівноважні активності. Активність компоненту реального розчину $a_i = X_i \gamma_i$, так що

$$K_a = \frac{a_D^{v_D} a_E^{v_E}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = \frac{X_D^{v_D} X_E^{v_E}}{X_A^{v_A} X_B^{v_B}} \cdot \frac{\gamma_D^{v_D} \gamma_E^{v_E}}{\gamma_A^{v_A} \gamma_B^{v_B}} \quad (17.58)$$

або

$$K_a = K_X \cdot \Pi(\gamma_i)^{v_i} \quad (17.59)$$

Найчастіше коефіцієнти активності компонентів реального розчину невідомі, і передбачити рівноважний вихід продуктів реакції не завжди вдається. Але, якщо реакція перебігає у межах концентрацій, для яких $\Pi(\gamma_i)^{v_i} = \text{const}$, можна користуватись умовною константою рівноваги

$$K' = K_a / \Pi(\gamma_i)^{v_i} = K_X \quad (17.60)$$

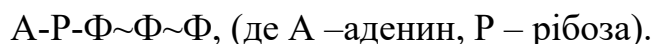
Часто користуються концентраційною константою рівноваги K_C .

17.9 Реакції в живих системах. Термодинаміка біохімічних реакцій. ТанDEMні реакції

Термодинамічні величини, які характеризують біохімічні реакції, розглядаються дещо інакше, ніж у випадку звичайних реакцій. Зазвичай зневажають тим, що реагенти існують у вигляді сумішей різних молекулярних форм, відповідних різним ступеням іонізації та комплексоутворення, і загальну концентрацію всіх форм позначають одним символом.

Головною енергетичною валютою живих систем є аденозін-5-трифосфат (АТФ) (рис. 17.1).

Функція АТФ полягає в тому, що він є сховищем енергії, яка генерується при споживанні їжі. АТФ забезпечує енергією велику кількість біохімічних процесів, включаючи її використання і транспорт. Активність АТФ ґрунтується на його здатності відщеплювати кінцеву фосфатну групу з утворенням дифосфату АДФ. В цьому процесі виділяється енергія. Для того, щоб підкреслити високоенергетичні пірофосфатні зв'язки на відміну від фосфоефірного зв'язку, який з'єднує рибозу з першою фосфатною групою, молекулу АТФ скорочено записують так:



Під енергією зв'язку тут розуміють не кількість тепла, яке поглинається при розриві зв'язку, а зменшення вільної енергії Гіббса, яке супроводжує перенос фосфатної групи.

Замість ΔG° в біохімічних реакціях використовують $\Delta G'$, яка спостерігається для фізіологічних значень рН (зазвичай, рН=7, $\text{pMg} = -\lg[\text{Mg}^{2+}] = 4$) і помірних температурах ($T=298 \text{ K}$), концентраціях реагентів $C=1 \text{ моль/л}$.

Реакцію гідролізу аденозинтрифосфату записують, наприклад, так:



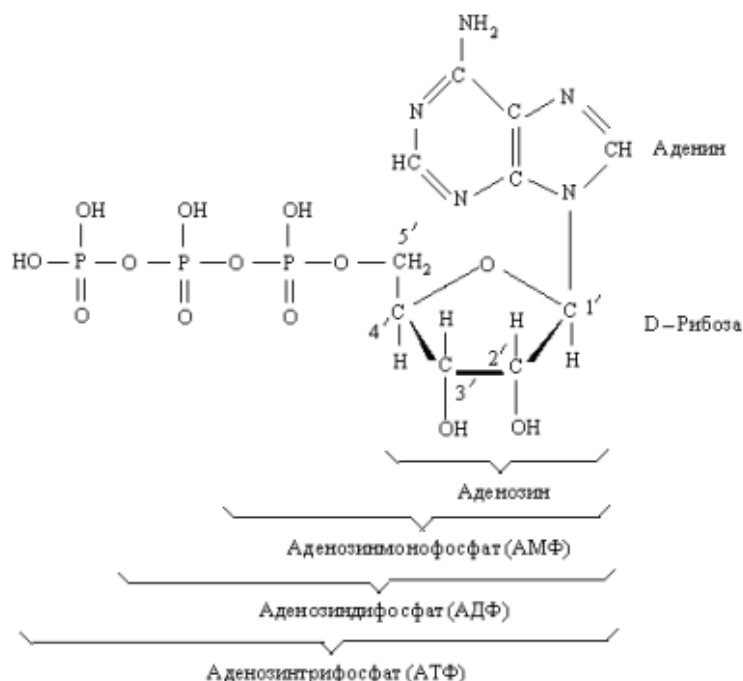


Рис. 17.1 - Структура аденозинтрифосфату (АТФ)

А константу рівноваги і зміну стандартного ізобарного потенціалу при гідролізі записують у вигляді

$$K_{\text{спостер}} = [\text{АДФ}][\text{Ф}]/[\text{АТФ}], \quad \Delta G'_{\text{спостер}} = -RT \ln K_{\text{спостер}} \quad (17.61)$$

Константу рівноваги називають спостереженою, тому що її визначають із дослідних вимірювань, у яких відносні концентрації різних іонізованих форм залишаються невідомими. Концентрація води виключається із рівняння, оскільки її можна вважати сталою у випадку розведених водних розчинів.

АТФ це сполука середньої активності, він діє як донор фосфату відносно низки акцепторів (наприклад відносно глюкози), але АДФ знов перетворюється на АТФ під дією більш сильних донорів фосфату, котрі беруть участь, наприклад, у циклі дихання. У звичайному клітинному циклі АДФ перетворюється на АТФ, а потім АТФ надає енергію, необхідну для прояву того чи іншого виду активності.

При аеробному диханні глюкоза окислюється повністю завдяки складній системі реакцій, яка приводить до такого кінцевого результату:



При окисленні глюкози функція Гіббса зменшується на 2880 кДж/моль на 1 моль глюкози. Кожна молекула АТФ відбирає від цієї кількості $\Delta G' = -30$ кДж/моль; отже, у резерв іде 1140 кДж на кожен моль спожитої глюкози, і ця енергія залишається в клітині для виконання роботи, наприклад, для біосинтезу білків. Такі реакції, у яких енергія самодовільної реакції використовується на здійснення несамодовільних реакцій, називаються тандемними.

18 Властивості твердих тіл. Фазові переходи

18.1 Термодинамічне визначення усталеності агрегатного стану

Не зважаючи на виключну різноманітність за складом оточуючого нас світу, матерії притаманні лише три агрегатних стани: газоподібний, рідкий та твердий. Агрегатні стани речовини відрізняються один від одного величиною і характером сил, які діють між частинками речовини.

За визначених умов стійкість будь-якого стану системи залежить від величини відповідного термодинамічного потенціалу. Якщо, наприклад, підтримуються сталими тиск і температура, то стійким буде стан з мінімальним значенням ізобарного потенціалу:

$$G = H - TS \quad (18.1)$$

Нехай температура задана. Тоді, якщо ентропія S велика, то ізобарний потенціал G буде малим при більшому значенні ентальпії H . Цей стан реалізується у газах: велика ентропія відповідає хаотичному розташуванню молекул газу – більшій степені “безпорядку”. Якщо ж ентропія мала, то G буде малим лише за умови, що значення H мале. Низька ентропія – висока степінь впорядкованості характерна для кристалів. Тому кристали стійкіші при малому значенні H .

Звідси витікає, що аморфні тіла, в яких частинки розташовані менш впорядковано, ніж у кристалах, знаходяться у менш стійкому стані і при переході аморфних тіл у кристалічні енергія повинна виділятися.

18.2 Кристалічний та аморфний стан твердих тіл

Кристалічний стан, характерний для великої кількості речовин, пов’язаний з впорядкованим розташуванням частинок. Це значить, що розглядаючи атоми, іони або молекули, що утворюють кристал, як тверді кульки (відволікаючись тимчасово від поведінки електронів), ми повинні так розташувати кульки, щоб повторюючи у просторі їх певне сполучення, ми б отримала кристал.

Існує два способи “щільного упакування” частинок у кристалічних решітках. Перший – гексагональний – неважко уявити собі, оточивши дану частинку (кульку) шістьма такими ж кульками і закривши її зверху і знизу трійками кульок так, щоб центральна частинка попала в заглиблення між кульками трійки. Тоді отримаємо розташування в якому частинка буде мати 12 найближчих сусідів. Повторивши операцію, тобто розташували у верхнє заглиблення трійки_центральну кульку наступної шестірки тощо, отримаємо гексагональну решітку.

Другий спосіб упакування полягає в наступному: оточимо дану кульку четвіркою інших кульок. Вони всі торкаються центральній кульки, але не торкаються один одного. Тепер закриємо це поєднання зверху і знизу вже не трійками, а четвітками кульок, і при тому так, щоб верхні і нижні кульки попали в заглиблення між кульками, які оточують центральну. Знову отримаємо 12 сусідів, причому всі вони торкаються один одного і центральній кульки. Це буде кубічна гранецентрована решітка. Справжня упаковка не завжди буває та-

кою щільною. Відомі і інші розташування частинок, наприклад, розташування за типом об'ємно-центрованого кубу (решітка хлориду цезію та інше). Сама проста решітка – кубічна, в якій атоми розташовані по кутам кубу, зустрічається дуже рідко. Характер розташування частинок (атомів, іонів, молекул) у вузлах кристалічної решітки досліджується за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу.

На відміну від газу і рідини, в яких частинки мають можливість рухатися на великі відстані, в кристалах їхній рух обмежений коливаннями. Для наочності корисно уявити собі модель, в якій кульки, що відображають частинки в кристалі, утримуються одна біля одної пружинками. Кульки можуть коливатися біля деяких центрів рівноваги. В реальних кристалах, на відміну від ідеальних, завжди є різні порушення (дефекти) правильного розташування частинок. Ці порушення дуже впливають на властивості кристалів. Їхня присутність впливає на механічну міцність, електричну провідність, хімічну активність кристалічних речовин.

Крім того, кристалічні властивості багатьох кристалічних каталізаторів залежать також від дефектів, і активні центри поверхні каталізаторів часто співпадають з дефектними ділянками.

У звичайних кристалах частинки закріплені у вузлах і можуть здійснювати тільки коливальний рух. Але в певних умовах виникають своєрідні структури, в яких частинки розміщені у більш або менш правильно розташованих площинах (шарове розташування), але у межах площини їх рух неупорядкований; можливо також, що при неупорядкованому розташуванні центрів ваги молекул видовжені вісі молекул орієнтовані у деякому напрямі. Ці стани не можна назвати хаотичними, але в той же час вони істотно відрізняються від типово кристалічних. У наш час відомо вже більш 3000 речовин, властивості яких дають підставу називати їх рідкими кристалами. Ці речовини мають великі молекули більш або менш витягнутої форми; між молекулами діють слабкі обмінні сили, що призводять до появи ознак орієнтації. Стан, в якому молекули орієнтовані ниткоподібно, називають нематичним (“немо” – грецькою нитка), а стан, для якого характерно розташування у паралельних площинах, – смектичним (“смегма” – мило). Рідкі кристали є проміжними між кристалічними і аморфними формами, і знаходяться у “мезоморфному” стані.

Рідкі кристали утворюються при розчиненні у воді ацетату холестерину, олеату калію або олеату амонію, етилового ефіру пара-азоксибензойної кислоти, різних ліпідів і таке інше. Вони відрізняються своєрідними електричними, оптичними і магнітними властивостями і, напевно, відіграють дуже важливу роль у біології. Мієлінова оболонка нерва, що складається з шарів ліпідних і білкових молекул, має структуру рідкого кристалу смектичного типу. Аналогічно побудовані всілякі структурні форми, що утворюють клітину. Всі ці форми – мітохондрії, в яких утворюється енергія, ендоплазматична мережа, рибосоми, де відбувається синтез білка, і інші – побудовані з мембран, що мають характерну смектичну будову. В них шари білкових молекул чергуються з шарами різних ліпідів. Незвичайна рухливість смектичних структур виявляється у дії волокнин м'язів, що мають будову, подібну до рідкокристалічної. Окремі

шари смектичних структур можуть ковзатися один біля одного, зберігаючи загальний тип структури. Динамічність усіх частин клітини проявиться на будь-якому рівні. Безперервний обмін відбувається і на рівні молекул, і на рівні більш складних надмолекулярних утворень. У цьому сенсі гнучкі лабільні рухливі смектичні і нематичні кристали мають великі переваги і, з цієї нагоди, стали однією з природних форм існування клітинних і субклітинних структур.

Порушення регуляції в їх утворенні веде до розладу тих чи інших функцій організму. Так, поява у крові рідких кристалів ефірів холестерину, вважається причиною розвитку ожиріння, жирових відкладень в аорті, печінці, замутнення роговиці тощо.

18.3 Рідинний стан. Сили взаємодії меж молекулами, атомами та іонами у рідинах

У рідинах відстань між молекулами набагато менша, ніж у газах, і тому сили взаємодії виявляються дуже виразно. Характер руху молекул у рідинах має своєрідні риси. У наш час ще нема зовсім закінченої теорії рідинного стану, але тим не менше загальна картина будови рідини зрозуміла. У рідинах існує “ближній порядок”. Це означає, що в середньому біля кожної молекули її сусіди розташовані не хаотично, а більш чи менш впорядковано. Про цю впорядкованість говорять результати дослідження розсіювання рентгенівських променів. На рентгенограмах рідин також спостерігається інтерференція, хоч і менш чітка, ніж у кристалах. Ця обставина послужила підставою для трактування рідини як “квазикристалу”. Допускалось, що у рідинах постійно виникають і розпадаються групи правильно орієнтованих частинок, схожі на кристали. Молекули рідини довгий час проводять у середині такої групи і тільки інколи здійснюють стрибок на відстань, що перевищує середню відстань між молекулами. Цей стрибок пов’язаний з подоланням деякого потенційного бар’єру. У проміжках між такими перескоками молекула здійснює коливальний рух.

У теперішній час вважають що і газова фаза не є безструктурною і що між газом і рідиною існує (як це і раніше вважав Ван-дер-Ваальс) безперервний перехід.

Дослід і розрахунки показують, що середня відстань між ближчими частинками в рідинах зовсім не відрізняються від відстаней у кристалі. Плавлення і нагрівання супроводжується розширенням; розширення обумовлено не збільшенням відстані між частинками, а зменшенням числа найближчих сусідів у молекулах рідини. Це число при температурах, не дуже далеких від точки плавлення, у простих рідинах набагато менше координаційного числа, характерного для кристалічної структури. Координаційне число в рідинах не постійне і коливається у межах 40%. Крайнім вираженням точки зору на рідини як на квазикристалічні структури є “решіточні” теорії, в одній з яких припускають, що молекули рідини подібно частинкам у кристалі займають певні вузли решітки, біля яких – у межах невеликої чарунки – вони можуть рухатися. Допускається, що кількість чарунок перевищує кількість частинок, тобто іншими словами, що

у рідині є вільні чарунки-дірки. Завдяки наявності пустих чарунок порядок, таким чином, порушується, і цим рідкий стан відрізняється від кристалічного, в якому ступінь упорядкованості вище.

Сили взаємодії між молекулами рідини мають електричну природу. У всіх атомах і молекулах є протони і електрони. Якщо число протонів не дорівнює числу електронів, то атом чи молекула несе некомпенсований заряд і зветься іоном. Заряджені іони створюють навколо себе електричне поле. Електричне поле можуть створювати і ті атоми або молекули, сумарний електричний заряд котрих дорівнює нулеві, але центри позитивних і негативних зарядів не збігаються. Молекули з такою будовою називають полярними; це означає, що за своєю структурою вони є невеликими диполями на відміну від молекул з неполярною структурою, у яких центри позитивних і негативних зарядів збігаються. Наявність чи відсутність диполю у молекули пов'язана із симетрією її структури. Іон може бути одночасно і диполем, якщо він містить декілька хімічно зв'язаних атомів, які несуть некомпенсований заряд.

Енергія зарядженого тіла залежить від зовнішнього електричного поля, тому на енергію іона чи диполя впливає присутність інших іонів чи диполів. В кількісному відношенні така взаємодія диполів залежить від того, постійні вони (тобто поділ заряду в них зумовлений фіксованою конфігурацією складових елементів) чи тимчасові (тобто виникли внаслідок електричної індукції). Тимчасово виникаючі диполі називають наведеними, або індукованими диполями; вони виникають в тих випадках, коли неполярний атом чи молекула опиняється у сфері дії електричного поля будь-якого іону чи диполю. Між іонами, постійними диполями і індукованими диполями завжди відбувається електричні взаємодії, які можна звести до шести різних типів: іон – іон, іон – постійний диполь, іон – індукований диполь, постійний диполь – постійний диполь, постійний диполь – індукований диполь, індукований диполь – індукований диполь. Сили взаємодії при цьому виявляються різними.

Головне полягає в тому, що потенціальна енергія притягання (відштовхування) зарядів змінюється зворотньо-пропорційно відстані між ними (у першому чи більш високому ступеню), а виникаючи при цьому електрична сила визначається швидкістю зміни потенціальної енергії з відстанню: $f = -dE/dr$, де E – енергія, а r – відстань між частинками, які взаємодіють. Якщо ми маємо справу із силою притягання, то при наближенні частинок потенціальна енергія зменшується, внаслідок чого величина dE/dr виявляється позитивною, а виникаюча сила – негативною. Якщо частинки відштовхуються, то навпаки.

Точне математичне співвідношення між потенціальною енергією притягання і відстанню між частинками залежить від типу взаємодії. У таблиці 18.1 наведено характер залежності $E(r)$ для всіх шести типів взаємодії. Останні три типи взаємодії, наведені у таблиці відомі під загальною назвою вандерваальсових взаємодій. Скраплення газів, кристалізація рідин, відхилення у властивостях газів та рідин від законів ідеальних систем зумовлені головним чином вандерваальсовими взаємодіями. Вони ж у деякій мірі визначають просторову структуру біологічних макромолекул.

Таблиця 18.1- Характер залежності потенційної енергії притягання від відстані між частинками

Взаємодія	Енергія
Іон –іон	$1/r$
Іон –постійний диполь	$1/r^2$
Іон –індукований диполь	$1/r^4$
Постійний диполь – постійний диполь	$1/r^3 - 1/r^6$
Постійний диполь – індукований диполь	$1/r^6$
Індукований диполь - індукований диполь	$1/r^6$

На дуже коротких відстанях між частинками виникають сили відштовхування, енергія яких пропорційна приблизно $1/r^{12}$. Це ілюструє рисунок 18.1 для потенціальної енергії іонів натрію і хлору у паровій фазі.

В різних структурах водневі зв'язки можуть мати різну довжину, енергію і симетрію. В органічних сполуках водневі зв'язки зазвичай асиметричні і мають енергію розриву приблизно 10 – 30 кДж/моль. На рисунку 18.2 наведено декілька прикладів водневих зв'язків, характерних для біологічних систем.

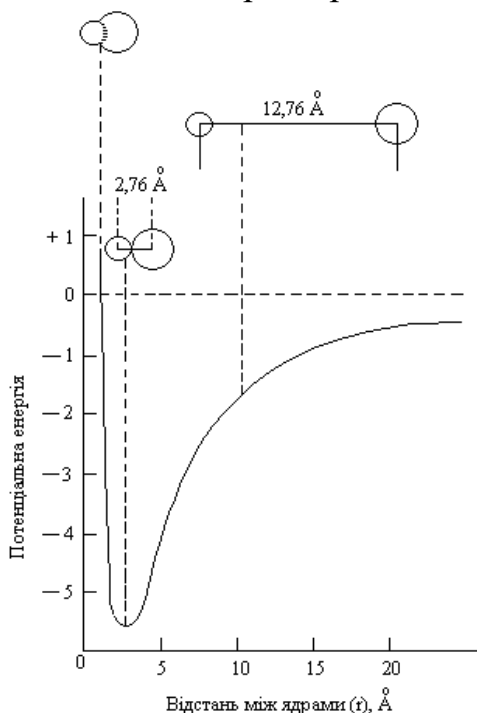


Рис. 18.1 Залежність потенціальної енергії іонів натрію і хлору в залежності від відстані між ними

Окремо слід сказати про водневий зв'язок електронегативних атомів, котрий виникає в тих випадках, коли атом водню утримує поблизу себе два електронегативних атома. У біологічних системах в ролі електронегативних атомів при утворення водневих зв'язків зазвичай виступають атоми нітрогену або кисню, але іноді також атоми вуглецю, сірки. Через утворення водневих зв'язків деякі низькомолекулярні речовини (вода, метанол) перебувають у

рідинному (а не в газоподібному) стані і мають більш високу температуру кипіння, ніж інші приблизно такої ж молекулярної маси.

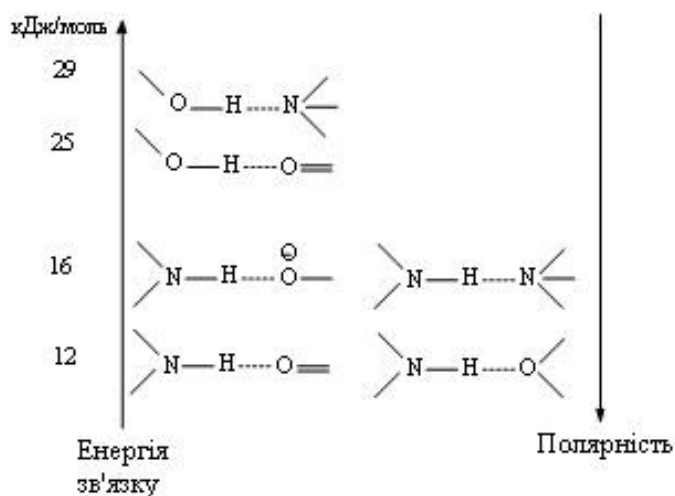


Рис. 18.2 Водневі зв'язки у біологічних системах

В біологічних системах структура стійка, якщо вона має максимально можливу кількість водневих зв'язків, незалежно від того до якого типу вони належать. Основні типи зв'язків, які беруть участь у формуванні структури білкових молекул, показані на рисунку 18.3.

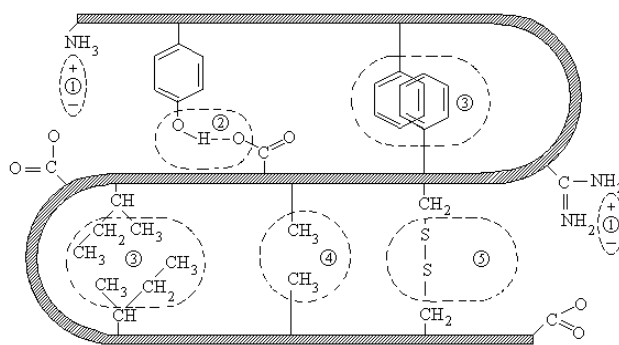


Рис. 18.3 Зв'язки, стабілізуючі просторову структуру білків

19 Теоретичні основи розчинення

19.1 Загальна характеристика розчинів. Способи висловлення концентрації розчинів

Розчини – одна з найважливіших фізико-хімічних систем і у природі і в хімічній технології. Розчинами є повітря, водоймища, гірські породи. Усі фізіологічні рідини в організмі людини, тварин і рослин є розчинами, майже всі лікарські засоби чинять лікувальну дію на організм у розчиненому стані. Син-

тез і виробництво основної маси ліків здійснюється у розчинах. Розчини використовують майже в кожному технологічному процесі.

Розчином називають однорідну суміш двох або декількох компонентів, склад якої може безперервно змінюватись у межах, визначених розчинністю.

Істинний розчин відрізняється від колоїдних і механічних сумішей тим, що останні є багатокомпонентними гетерогенними системами. Розчини можуть існувати у трьох агрегатних станах: газоподібному (суміш газів), твердому (тверді розчини) і рідкому. Найбільше практичне значення мають рідкі розчини. У рідких розчинах відрізняють розчинник - рідкий компонент, який міститься у надлишку порівняно з іншими компонентами. Зазвичай його позначають індексом 1. Решту компонентів, які містяться у розчині, називають розчиненими речовинами.

Розчини є термодинамічно стійкими системами, і властивості їх не залежать від способу отримання та умов зберігання.

Термодинамічною умовою утворення розчинів є зменшення вільної енергії Гіббса внаслідок утворення розчину: $\Delta G_{p,T} < 0$.

З молекулярно-кінетичної точки зору утворення розчинів визначається процесами дифузії, міжмолекулярної взаємодії і структурними змінами. Сукупність усіх структурних і енергетичних змін в процесі утворення розчину називають сольватацією. Якщо розчинником є вода, то сольватацію називають гідратацією. Внаслідок сольватації навколо розчиненої частинки утворюється сольватна оболонка. Первинною сольватною оболонкою називають вплив розчиненої частинки на найближчі молекули розчинника, котрі при цьому втрачають незалежність руху і переміщуються разом з цією частинкою. Вплив розчиненої частинки на більш віддалені молекули розчинника, який змінює структуру розчинника і макроскопічні властивості розчину, називають вторинною сольватною оболонкою.

Найважливішою характеристикою розчину є його концентрація. Концентрація може бути висловлена різними способами.

Молярна концентрація c_i (моль/л) - кількість розчиненої речовини в 1 л розчину. Часто використовують скорочену форму запису $M \equiv$ моль/л.

Молярність m_i (моль/кг) – кількість розчиненої речовини у 1 кг розчинника.

Молярна частка розчиненої речовини x_i – відношення кількості цієї речовини n_i до сумарної кількості всіх речовин, які входять до складу розчину, включаючи розчинник:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \text{ Завжди } \sum x_i = 1.$$

Масова частка розчиненої речовини g_i – відношення маси розчиненої речовини m_i до маси розчину m_p :

$$g_i = \frac{m_i}{m_p}.$$

Основним питанням термодинамічної теорії розчинів є встановлення залежності рівноважних властивостей розчинів від складу і властивостей його

компонентів. Це дуже складна задача молекулярної фізики та вчення про хімічний зв'язок. У теперішній час ще не існує кількісної теорії, яка давала б можливість визначити властивості розчинів будь-яких концентрацій за властивостями їх компонентів. З цієї нагоди доводиться відрізняти окремі групи розчинів, у межах яких додержуються певні закономірності у термодинамічних властивостях розчинів.

19.2 Класифікація розчинів. Термодинамічні властивості ідеальних та реальних розчинів

За термодинамічними властивостями розчини поділяють на ідеальні, гранично розбавлені та неідеальні.

У ідеальному (найпростішому) розчині енергія взаємодії між різнорідними молекулами порівнянна з енергією взаємодії між однорідними: $\epsilon_{1-1} \approx \epsilon_{1-2} \approx \epsilon_{2-2}$. Таким чином, у ідеальному розчині на відміну від ідеального газу існує взаємодія між молекулами.

Ідеальним називається розчин, утворення якого із компонентів, взятих в однаковому агрегатному стані в будь-яких співвідношеннях, не супроводжується тепловим ефектом і зміною об'єму, а зміна ентропії дорівнює зміні ентропії при змішуванні ідеальних газів:

$$\Delta H=0; \Delta V=0; \Delta S = \Delta S_{\text{ид}} = - R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (19.1)$$

Якщо компонент розчину тверда речовина, то його теплота розчинення дорівнює його теплоті плавлення:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{пл}}. \quad (19.2)$$

При розчиненні газоподібної речовини у ідеальному розчині теплота розчинення дорівнює його теплоті конденсації або його теплоті випаровування із зворотним знаком:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{конд}} = - \Delta H_{\text{вип}}. \quad (19.3)$$

Розчини, близькі за властивостями до ідеальних, дійсно існують. Вони утворюються із речовин, близьких за своєю природою: суміші ізотопів, суміші ізомерів, суміші найближчих членів гомологічних рядів.

Хімічний потенціал компоненту ідеального розчину висловлюють через його молярну частку у розчині:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \quad (19.4)$$

де μ_i^* - хімічний потенціал компоненту у чистій фазі.

Гранично розбавленим називається розчин, в якому концентрація розчиненої речовини нескінченно мала. У таких розчинах законам ідеальних розчинів підпорядковується розчинник, а розчинена речовина не підпорядковується. Тобто, для розчинника у таких розчинах можна користуватися усіма рівняннями, котрі справедливі для ідеальних розчинів.

Всі інші розчини, які не підпорядковуються термодинамічним закономірностям ідеальних і гранично розбавлених розчинів, називаються неідеальними (реальними).

Рівноважні властивості неідеальних розчинів визначають термодинамічним шляхом за допомогою емпіричного метода активності, запропонованого Льюїсом. Хімічні потенціали компонентів розчину зв'язані з їх активностями співвідношенням:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (19.5)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал.

19.3 Закон Рауля-Генрі

Закон Рауля – Генрі встановлює залежність тиску насиченої пари компоненту розчину від складу розчину і властивостей чистих компонентів.

Згідно з умовами рівноваги ($\mu_i^a = \mu_i^b$) рівними один одному мають бути не тільки хімічні потенціали кожного компонента у кожній з рівноважних фаз, але і їх зміни:

$$d\mu_i^a = d\mu_i^b \quad (19.6)$$

Хімічний потенціали компонента парової фази:

$$\mu_i^a = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i \quad (19.7)$$

В ідеальному розчині хімічний потенціал компоненту рідкої фази визначають через концентрацію

$$\mu_i^b = \mu_i^{0P} + RT \ln x_i^P \quad (19.8)$$

Після підстановки рівнянь (19.4) і (19.7) в (19.6) маємо:

$$d \ln \tilde{p}_i = d \ln x_i^P. \quad (19.9)$$

А після інтегрування матимемо:

$$\ln \tilde{p}_i = \ln x_i + \ln \text{const.}$$

або

$$\tilde{p}_i = \text{const} \cdot x_i^{\text{ж}}. \quad (19.10)$$

Для визначення сенсу константи інтегрування впровадимо $x_i = 1$. Тоді $\text{const} = \tilde{p}_{oi}$, тобто тиску насиченої пари над чистим компонентом. Отже:

$$\tilde{p}_i = \tilde{p}_{oi} \cdot x_i^{\text{ж}} \quad (19.11)$$

або після заміни відносних тисків на абсолютні:

$$p_i = p_{oi} \cdot x_i^{\text{ж}} \quad (19.12)$$

Рівняння (19.11 – 19.12) є математичним виразом закону Рауля:

Тиск насиченої пари компонента над розчином пропорційний його молярній частці у розчині.

У ідеальному розчині закону Рауля підпорядковується кожен компонент.

У гранично розбавленому розчині тільки для розчинника матимемо:

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1. \quad (19.13)$$

Якщо розчинена речовина є нелеткою, рівняння (19.13) можна перетворити з урахуванням того, що $x_1 = 1 - x_2$, де x_2 – молярна частка розчиненої речовини. Одержимо:

$$p_1 = p_{01} \cdot (1 - x_2).$$

Звідки

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2. \quad (19.14)$$

Ліва частина рівняння (19.14) є відносним зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином. Отже:

відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини дорівнює молярній частці розчиненої речовини (закон Рауля).

Для розчиненої речовини у гранично розбавленому розчині закон Рауля непридатний, але тиск насиченої пари розчиненої речовини підпорядковується закону Генрі:

$$p_2 = K_2 \cdot x_2, \quad (19.15)$$

де K_2 – коефіцієнт (стала) Генрі.

Стала Генрі визначається екстраполяцією дослідних даних:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right| \quad (19.16)$$

Хімічний потенціал компоненту неідеального розчину висловлюють через термодинамічну активність:

$$\mu_{ip} = \mu_{i0p} + RT \ln a_{ip} \quad (19.17)$$

Підстановка (19.16) замість (19.8) у рівняння (19.12) і розв'язання його дозволяє отримати для компонентів реального розчину закон Рауля у вигляді:

$$p_i = p_{oi} \cdot a_i \quad (19.18)$$

19.4 Розчинність газів у рідинах. Рівняння Сеченова

Рівняння Генрі має велике практичне значення для вивчення розчинності газів у рідинах. Якщо розчинена речовина газ, то x_2 у рівнянні (19.15) є розчинністю газу під тиском p_2 . Із рівняння Генрі випливає, що у гранично розбавлених розчинах розчинність газів пропорційна їх парціальному тиску над розчином. Із (19.15) отримуємо:

$$x_2 = (1/K_2) \cdot p_2 \quad (19.19)$$

де x_2 – молярна частка розчиненого газу;

$1/K_2$ – стала, яка залежить від температури;

p_2 – тиск газу над розчином.

Кількість розчиненого газу на практиці висловлюють не у молярних частках, а у об'ємних одиницях. Якщо об'єм газу вимірюється при температурі досліду, то рівняння Генрі має вигляд:

$$V_T = K_{\text{розч}} \cdot p_2, \quad (19.20)$$

де $K_{\text{розч}}$ – коефіцієнт розчинності, який дорівнює об'єму газу (вимірюваному при температурі досліду), котрий розчинюється в одиниці об'єму розчинника при тиску газу, рівному одиниці (1 МПа).

Якщо об'єм газу вимірюється при температурі 273 К, то рівняння Генрі приймає вигляд

$$V_0 = K_{\text{погл}} \cdot p_2 \quad (19.21)$$

де $K_{\text{погл}}$ – коефіцієнт поглинання газу, який дорівнює об'єму газу (вимірюваному при температурі 273 К), котрий розчинюється в одиниці об'єму розчинника при парціальному тиску газу, рівному одиниці (1 МПа). Між цими коефіцієнтами існує просте співвідношення:

$$K_{\text{розч}} / K_{\text{погл}} = T / 273 \quad (19.22)$$

Розчинність газів у водних розчинах електролітів зменшується внаслідок того, що іони зв'язують деяку кількість води у сольватні оболонки. І.М. Сеченовим було встановлено, що

$$\lg S = \lg S^0 - Kc, \quad (19.23)$$

де S – розчинність газу у розчині електроліту;

S^0 – розчинність газу у воді;

K – коефіцієнт, який залежить від природи електроліту;

c – концентрація електроліту у розчині.

19.5 Розчинність твердих тіл в рідинах

Рівновага твердої розчиненої речовини з розчином при певній температурі (і сталому тиску) характеризується рівністю хімічного потенціалу μ_2 розчиненої речовини у розчині і хімічного потенціалу μ_2^* чистої твердої речовини, що розчинюється:

$$\mu_2(x_2, T) = \mu_2^*(T) \quad (19.24)$$

Розчинність вимірюється концентрацією розчиненої речовини у розчині, котра знаходиться у рівновазі з цією речовиною у твердій фазі, тобто концентрацією (молярною часткою, наприклад) у насиченому розчині.

При утворенні ідеального розчину теплота розчинення дорівнює теплоті плавлення:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{пл}} \quad (19.25)$$

На підставі (19.24) і (19.25) Шредером отримано рівняння (19.26), яке описує залежність розчинності твердих тіл від температури:

$$\frac{d \ln x_2^{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2} \quad (19.26)$$

Із рівняння видно, що збільшення температури приводить до збільшення розчинності твердої речовини в ідеальному розчині, оскільки $d \ln x_2^{\text{нас}} / dT > 0$. Інтегрування рівняння у межах від 1 до x_2 і від $T_{\text{пл},2}$ до T дає

$$\ln x_2^{\text{нас}} = - \frac{\Delta H_{\text{пл},2} (T_{\text{пл},2} - T)}{RTT_{\text{пл},2}} \quad (19.27)$$

Із рівняння випливає, що розчинність твердої речовини в ідеальному розчині тим більша, чим менша її теплота плавлення і чим менша температура плавлення і не залежить від природи розчинника.

Розчинність твердої речовини у реальному розчині залежить від природи розчинника. Вплив природи розчинника і розчиненої речовини оцінюється за допомогою теплоти розчинення:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{солв}} \quad (19.28)$$

Теплота розчинення при утворенні реальних розчинів визначається експериментально. З цієї причини рівняння (18.26) має більшу практичну цінність для розрахунку розчинності твердої речовини при певній температурі T_2 , якщо вона відома для деякої температури T_1 у тому ж розчиннику.

20 Властивості розчинів неелектролітів

20.1 Колігативні властивості розведених розчинів: температура кипіння, температура замерзання розчинів нелетких речовин

Якщо розчинена речовина нелетка, тобто вона відсутня у паровій фазі, і парова фаза містить тільки пару розчинника, загальний тиск пари над розбавленим розчином визначається рівнянням (19.13) і стає меншим за тиск насиченої пари над чистим розчинником. Це ілюструє діаграма p - T (рис. 20.1). Крива ОА відображує залежність тиску насиченої пари розчинника від температури, криві ВС і DE – такі ж залежності для розчинів різних концентрацій. Наслідком зниження тиску пари над розчином нелеткої речовини є підвищення його температури кипіння. Рідина кипить при температурі, для якої тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. На рисунку 20.1 це T_0 . Але при цій температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином не дорівнює зовнішньому тиску. Тому температура кипіння розчину підвищується доки не виконується указана умова. На діаграмі це T_1 або T_2 . Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається підвищенням температури кипіння

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_1 - T_0 \quad (20.1)$$

Цю величину для ідеальних розчинів можна обчислити теоретично на підставі закону Рауля. Якщо кипіння відбувається при атмосферному тиску, для пари розчинника маємо

$$p_1 = p_{01} \cdot x_1 = 101,3 \text{ кПа} \quad (20.2)$$

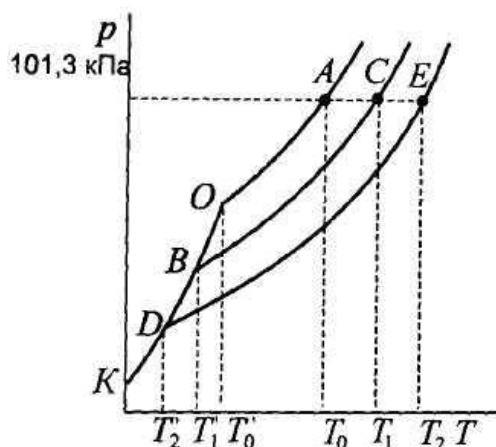


Рис. 20.1 Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розбавлених розчинів

Логарифмувавши рівняння (20.2)

$$\ln p_1 = \ln p_{01} + \ln x_1 = \ln 101,3$$

і продиференціювавши останнє за температурою, отримаємо:

$$\frac{d \ln p_{01}}{dT} = - \frac{d \ln x_1}{dT} \quad (20.3)$$

Порівнюючи рівняння (20.3) з рівнянням Клапейрона – Клаузіуса одержимо

$$- \frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2} \quad (20.4)$$

Розділимо змінні і отримаємо:

$$- d \ln x_1 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2} dT \quad (20.5)$$

Візьмемо інтеграл у межах від 1 до x_1 і від T_0 до T_1 :

$$-\ln x_1 = \frac{\Delta H_{\text{вип}} (T_1 - T_0)}{RT_1 T_0} = \frac{\Delta H_{\text{вип}} \Delta T_{\text{кип}}}{RT_1 T_0} \quad (20.6)$$

Звідки

$$\Delta T_{\text{кип}} = (RT_1 T_0 / \Delta H_{\text{вип}}) \cdot (-\ln x_1). \quad (20.7)$$

Для розбавлених розчинів $x_2 \ll x_1$, тоді

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - x_2^2/2 - x_2^3/3 - \dots \sim x_2 \text{ і } T_1 \sim T_0 \quad (20.8)$$

З урахуванням цього

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{амп}}} x_2. \quad (20.9)$$

Крім того для розбавлених розчинів $x_2 \sim n_2 / n_1$, а молярність розчину

$$M = \frac{n_2 1000}{n_1 M_1}, \quad (20.10)$$

так, що можна вважати

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{амп}} 1000} m \quad (20.11)$$

Величина

$$\frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{амп}} 1000} = K_E \quad (20.12)$$

називається *ебуліоскопічною сталою розчинника*. Величина її залежить тільки від властивостей розчинника. За фізичним змістом K_E дорівнює підвищенню температури кипіння одномолярного розчину.

З урахування (20.11) рівняння (20.10) набуває вигляду:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E m \quad (20.13)$$

Метод дослідження властивостей розчинів, оснований на визначенні температури їх кипіння, називається *ебуліоскопією*. Визначення $\Delta T_{\text{кип}}$ водноспиртових сумішей є фармакопейним методом кількісного визначення спирту у цих сумішах. Підвищення температури кипіння використовують для визначення молекулярної маси розчиненої речовини. Оскільки молярну концентрацію можна висловити як

$$m = \frac{g_2 1000}{M_2 g_1}, \quad (20.14)$$

де g_2 і g_1 – маси або масові частки відповідно розчиненої речовини і розчинника, то після підстановки (20.13) у (20.12) отримаємо рівняння для розрахунку молярної маси розчиненої речовини:

$$M_2 = \frac{g_2 1000}{g_1 \Delta T_{\text{кип}}}. \quad (20.15)$$

Якщо розчинена речовина змінює молекулярну масу у розчині в результаті дисоціації, то число розчинених частинок змінюється у i разів, внаслідок чого підвищення температури кипіння збільшується теж у i разів і дорівнює

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_e \cdot m \cdot i, \quad (20.16)$$

де i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (20.17)$$

де α - ступінь дисоціації; v - число частинок, на які розпадається електроліт внаслідок дисоціації.

20.2 Осмотичний тиск. Значення осмотичного тиску для біологічних систем. Використання у фармації

Осмоз – це процес односторонньої дифузії розчинника через напівпроникну мембрану у розчин. Це явище можна спостерігати, якщо розчин певної концентрації залити у комірку з дном, виготовленим із напівпроникної мембрани, і занурити у зовнішню посудину з чистим розчинником або розчином тієї ж речовини меншої концентрації. Такий прилад зображено на рисунку 20.2.

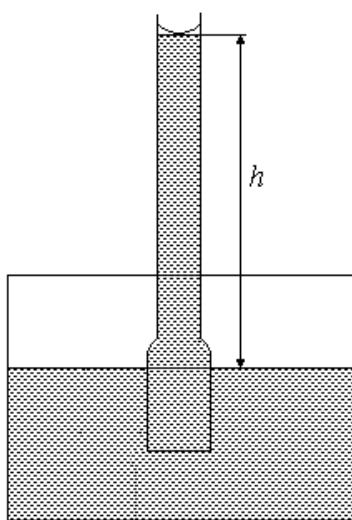


Рис. 20.2 Прилад для спостереження осмосу

Мембрана пропускає молекули розчинника і не пропускає молекул розчиненої речовини. В результаті переходу розчинника із зовнішньої посудини до внутрішньої рівень рідини у трубці поступово збільшується. Це триває доти, поки під впливом гідростатичного тиску стовпа рідини висотою h на розчин в осмотичній комірці, швидкість дифузії в обох протилежних напрямках не зрівняється, тобто не встановиться рівновага. *Тиск, який необхідно прикласти у процесі осмосу до розчину, щоб перешкодити проникненню у нього розчинника, називається осмотичним тиском π .*

Осмотичний тиск можна пояснити як наслідок зниження тиску пари над розчином нелеткої речовини порівняно з тиском пари чистого розчинника. Рівняння для осмотичного тиску легко отримати, якщо допустити, що пара розчинника поводить себе як ідеальний газ. У разі, коли розчин відділений від чистого розчинника напівпроникною мембраною, і система приведена до рівноваги шляхом збільшення загального тиску на розчин, вільна енергія Гіббса на моль розчинника повинна бути однакою по обидві сторони мембрани. Зменшення вільної енергії на моль розчинника у розчині (у порівнянні з його вільною енергією у стандартному стані) висловлюється рівнянням:

$$\Delta G = RT \ln p_1/p_{01}. \quad (20.18)$$

Збільшення тиску, який прикладено до розчину, повинно бути достатнім для того, щоб відтворити вільну енергію розчинника у розчині до вільної енергії чистого розчинника. Це збільшення при постійній температурі дається рівнянням:

$$dG = V dp \quad (20.19)$$

і оскільки рідина практично нестислива,

$$\Delta G = V \Delta p \quad (20.20)$$

Збільшення тиску у нашому випадку і є осмотичний тиск, тобто $\Delta p = \pi$. Таким чином, рівняння (20.20) можна переписати у вигляді:

$$\Delta G = V \cdot \pi, \quad (20.21)$$

де ΔG зміна вільної енергії у розрахунку на один моль;

V - молярний об'єм розчинника.

У стані рівноваги сила, прагнуча вивести систему із стану рівноваги дорівнює силі, відтворюючій рівновагу (із протилежним знаком), тобто

$$V \cdot \pi = - RT \ln p_1/p_{01}, \quad (20.22)$$

звідки

$$\pi = - (RT)/ V \ln p_1/p_{01} = (RT)/ V (- \ln x_1) \quad (20.23)$$

Як уже було показано для розбавлених розчинів $-\ln x_1 \sim x_2$, а $x_2 \sim n_2 / n_1$. Отже,

$$\pi = \frac{RTx_2}{V} = \frac{RTn_2}{Vn_1}. \quad (20.24)$$

Добуток $V n_1$ дорівнює об'єму розчинника. Для розбавленого розчину він приблизно дорівнює об'єму розчину. Враховуючи це, отримаємо

$$\pi = c RT, \quad (20.25)$$

де c – концентрація, висловлена у моль/м³.

Рівняння (20.25) було отримано Вант-Гоффом емпіричним шляхом і може бути використане тільки для розбавлених розчинів.

Явище осмосу відіграє важливу роль у живих системах як один із механізмів транспорту розчинника і розчинених речовин. Біологічні мембрани відрізняються за складом, за розміром пор, за структурою, за відношенням до розчинника. Широко відома модель біологічних мембран припускає, що вони складаються із ліпідів і білків, при чому ліпіди розташовані між білками на зразок сендвича. Ліпіди розташовані у вигляді подвійного шару, і їх полярні головки направлені до поверхні мембрани, як показано на рисунку 20.3. Гідрофобні хвости молекул ліпідів обернені у середину. З зовнішньої сторони ці шари покриті молекулами глобулярних білків.

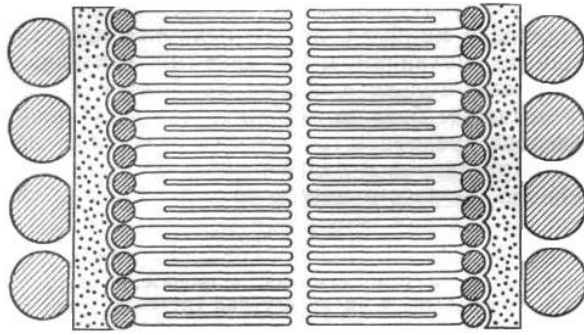


Рис. 20.3 Схема будови біологічної мембрани

Кров, лімфа і інші тканеві рідини організму людини мають осмотичний тиск приблизно $8 \cdot 10^5$ Па. Такий же осмотичний тиск має 0,9% розчин хлориду натрію, який називається *фізіологічним*. Розчини, які мають однакові осмотичні тиски, називають *ізоосмотичними* або *ізотонічними*. Ізотонічність – це одна із вимог, що ставляться для очних крапель, інфузійних розчинів. У більш розбавлених (гіпотонічних) розчинах клітини набрякають і лопаються. Наприклад, еритроцити у гіпотонічному розчині руйнуються. У гіпертонічному розчині клітини зморщуються.

Локальні зміни осмотичного тиску тканинних рідин можуть бути досить значними. Наприклад, при запаленні відбувається розпад білків, що приводить до збільшення кількості частинок у осередку запалення і значно підвищує у ньому осмотичний тиск.

Інколи у медичній практиці застосовують гіпертонічні розчини. Наприклад, при глаукомі гіпертонічний розчин, введений у вену, «відтягує» надлишок вологи з передньої камери ока. Пов'язки, змочені у гіпертонічному розчині хлориду натрію, вводять у рани. При цьому ранева рідина рухається назовні по марлі, і рана очищується від мікроорганізмів і гною.

Якщо на розчин у осмотичній комірці діє тиск, що перевищує осмотичний, розчинник переходить через мембрану у більш розбавлений розчин. Такий процес називають *зворотним осмосом*. Він застосовується для одержання надчистої води, а також для очистки стічних вод і для опріснювання морської води.

21 Властивості розчинів електролітів

21.1 Властивості розчинів слабких електролітів. Іонні рівноваги у розчинах електролітів

Електроліти – речовини, які в розчинах або розплавах здатні проводити електричний струм. Електроліти називають провідниками другого роду, електричний струм вони проводять за рахунок руху іонів.

Доказом наявності іонів у розчинах можуть служити дослідження колігативних властивостей розчинів електролітів, які виявили відхилення від законів

Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки цих відхилень було введено ізотонічний коефіцієнт

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип. експ}}}{\Delta T_{\text{кип. теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам. експ}}}{\Delta T_{\text{зам. теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}}, \quad (21.1)$$

де $\Delta T_{\text{кип. теор}}$, $\Delta T_{\text{зам. теор}}$, $\pi_{\text{теор}}$ – значення, розраховані за величинами концентрацій.

Отже, всі експериментальні значення в i разів більші за теоретичні внаслідок збільшення числа частинок порівняно з аналітичною концентрацією внаслідок дисоціації молекул. Кількісною оцінкою здатності до дисоціації є ступінь дисоціації α – відношення кількості молекул, що розпались на іони до загальної кількості розчинених молекул.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, концентрації і температури. При розведенні розчину ступінь дисоціації збільшується.

За величиною ступеня дисоціації всі електроліти розділені на сильні ($\alpha > 0,5$) та слабкі ($\alpha < 0,5$). Сильні електроліти – солі, луги, мінеральні кислоти; слабкі – деякі мінеральні кислоти, органічні кислоти і основи.

Згідно з теорією Арреніуса у розчинах слабких електролітів між іонами і недисоційованими молекулами існує рівновага. Для бінарного електроліту таку рівновагу відображає рівняння:



Практична константа рівноваги такої реакції, тобто константа дисоціації

$$K_d = \frac{c_{K^+} \cdot c_{A^-}}{c_{KA}}.$$

Якщо молярна концентрація c , а ступінь дисоціації α , то рівноважні концентрації $c_{K^+} = c_{A^-} = c\alpha$; $c_{KA} = c - c\alpha = c(1 - \alpha)$.

Так, що

$$K_d = \frac{c^2 \alpha^2}{c - c\alpha} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (21.2)$$

Експериментальні дослідження показали, що у розбавлених розчинах слабких електролітів константа дисоціації не залежить від концентрації, але в області концентрованих розчинів спостерігаються відхилення від рівняння (21.2).

21.2 Властивості розчинів сильних електролітів

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса незастосовна до розчинів сильних електролітів: ступені дисоціації сильних електролітів, одержані різними методами, не збігаються, константа дисоціації сильного електроліту змінюється з розведенням тощо.

Це є наслідком ігнорування електростатичною взаємодією між іонами. У розчинах сильних електролітів, які містять багато іонів, міжйонні взаємодії впливають на всі властивості.

Відхилення від ідеальності в розчинах сильних електролітів починаються при незначних концентраціях. Термодинамічні властивості розчинів сильних електролітів можуть бути описані рівняннями, які використовуються для слабких електролітів, якщо концентрацію в них замінити термодинамічною активністю. Так, рівняння (21.2) буде вірним для розчинів сильних електролітів при заміні концентрації активностями, а величина K_a буде називатися *термодинамічною константою дисоціації*.

$$K_a = \frac{a_{K^{z+}} \cdot a_{A^{z-}}}{a_{KA}} \quad (21.3)$$

Термодинамічна константа дисоціації електроліту не залежить від розведення, а тільки від температури.

При роботі з розчинами електролітів зазвичай користуються моляльною концентрацією. Активність кожного виду іонів можна висловити як добуток моляльності кожного виду іонів на практичний коефіцієнт активності:

$$a_{Kz+} = m_{Kz+} \cdot \gamma'_{Kz+} \quad (21.4)$$

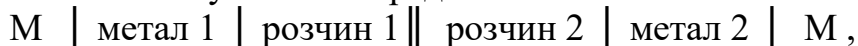
$$a_{Az-} = m_{Az-} \cdot \gamma'_{Az-} \quad (21.5)$$

Активності катіонів і аніонів можуть бути різними, але активність окремого виду іонів експериментально визначити неможливо. Тому введено поняття про *середню іонну активність іонів електроліту*.

22 Електрохімія

22.1 Електрохімічні елементи та електрорушійні сили

Електрохімічний елемент це система, у якій енергія хімічної реакції перетворюється на електричну. Така система складається з двох електродів і являє собою сукупність провідників першого роду і електролітів. Загальну схему електрохімічного елементу можна представити таким чином:



де M – металічний дріт (зазвичай у схемі елементу позначення дроту випускають).

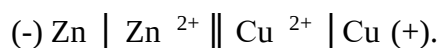
Вертикальними лініями у схемі позначаються межі поділу фаз. Двома вертикальними рисками позначається межа між двома електролітами, якщо на ній усунуто так званий дифузійний потенціал.

Елемент вважається правильно розімкненим, якщо електроди приєднуються до провідника першого роду з одного матеріалу (M).

Прикладом електрохімічного елемента може служити елемент Даніеля – Якобі:



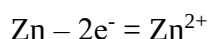
Запис можна робити також у формі:



В основі роботи будь-якого електрохімічного елемента лежать окислювально-відновні реакції, які відбуваються роздільно: на негативному електроді – окислення, на позитивному – відновлення.

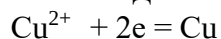
При запису електрохімічного елемента прийнято на лівому електроді записувати реакцію як окислювальну, а на правому як відновну. При цьому під поняттям електрод розуміють сукупність контактуючих фаз: метал та електроліт.

Реакція на лівому електроді в елементі Данієля – Якобі :



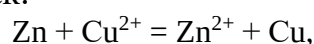
Іони цинку переходять у розчин, а електрони, що залишилися надають електроду негативний заряд.

На правому електроді відбувається реакція відновлення іонів міді (приєднання електронів), які осаджуються на мідній пластинці:

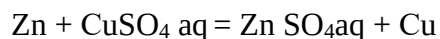


Внаслідок цього вона отримує позитивний заряд.

Сумарна електрохімічна реакція, яка відбувається в електрохімічному елементі, коротко запишеться так:



або з урахуванням аніону електроліту у розчині:



На кожній межі розподілу виникає стрибок електричного потенціалу. Крім *електродних потенціалів* φ_1 і φ_2 , які виникають на межі метал – електроліт існує *контактна різниця потенціалів* φ_K на межі зіткнення металів і так званий *дифузійний потенціал* φ_D , який виникає поблизу поверхні, поділяючої розчини.

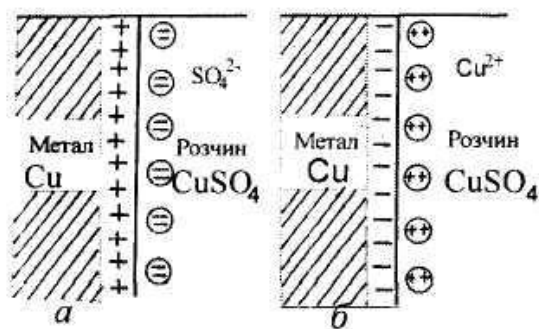
Якщо контакт розчинів здійснювати за допомогою *електролітичного містка*, тобто трубки, заповненої розчином хлориду калія, іони якого мають близьку рухомість, дифузійний потенціал зменшується так, що їм можна зневажати. Тоді *електрорушійна сила (ЕРС) правильно розімкнутого електрохімічного елемента дорівнює різниці потенціалів позитивного (правого) і негативного (лівого) електродів*:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (22.1)$$

22.2 Електродні потенціали. Стандартний електродний потенціал

Прагнення системи досягти стану рівноваги приводить до переходу частини іонів із однієї фази в іншу. Процес відбувається, доки хімічні потенціали в обох фазах не досягнуть однакової величини. Початковий напрям процесу залежить від концентрації розчину. В результаті на поверхні електроду утво-

рюється подвійний електричний шар (ПЕШ), схема якого на поверхні мідного електроду показана на рисунку 22.1.



$$а - \mu_{Cu^{2+}+роз-н} > \mu_{Cu^{2+}+мет} ; \quad б - \mu_{Cu^{2+}+роз-н} < \mu_{Cu^{2+}+мет}$$

Рис. 22.1 Схема подвійного електричного шару

Різницю потенціалів між двома точками, розміщеними в різних фазах, виміряти неможливо і, з цієї причини, абсолютне значення електродного потенціалу невідоме. На практиці користуються відносними величинами – умовними потенціалами за водневою шкалою – які становлять собою ЕРС кола, складеного із даного електроду і стандартного, потенціал якого умовно приймають рівним нулеві при всіх температурах. За стандартний прийнято водневий газовий електрод з активністю водневих іонів у розчині, рівній одиниці і тиском водню, рівному 0,1013 МПа.

Рівноважний електродний потенціал ϕ залежить від активності реагентів, які беруть участь в електродній реакції.

Стандартний електродний потенціал ϕ^0 – це потенціал при активностях реагентів, рівній одиниці. Стандартний електродний потенціал є характеристика даного електродного процесу, яка залежить від температури і природи розчинника. Величина електродного потенціалу дозволяє оцінити здатність речовини електроду до реакції відновлення. За величинами стандартних електродних потенціалів всі електроди розташовані в певній послідовності, названій ряд напруги. Окислена форма будь-якого елементу або іону (при $a=1$) буде окислювати відновлену форму такого елементу або іону (при $a=1$), стандартний потенціал якого має менш позитивне (більш негативне) значення. За таблицею стандартних електродних потенціалів неважко встановити знак електроду і характер електродних реакцій для будь-якого електрохімічного елементу. Так, в елементі Даніеля – Якобі стандартний електродний потенціал лівого електроду $\phi_{Zn,Zn^{2+}}^0 = -0,763$ В, а стандартний електродний потенціал правого електроду $\phi_{Cu^{2+},Cu}^0 = 0,337$ В. Саме це зумовлює позначену вище полюсність електродів в елементі Даніеля – Якобі і напрям реакцій, які відбуваються на електродах. Стандартна ЕРС складає

$$E^0 = \phi_{Cu^{2+},Cu}^0 - \phi_{Zn,Zn^{2+}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В} \quad (22.2)$$

Якщо електрохімічний елемент працює термодинамічно оборотно та ізотермічно, то корисна робота, яка здійснюється за рахунок перебігу реакції $W' = -\Delta G$. Ця робота відповідає перетворенню z моль еквівалентів речовини на кожному електроді, проходженню по колу zF кулонів електрики і участі z електронів в елементарній реакції.

Електрична робота дорівнює добутку величини ЕРС на заряд, що переноситься:

$$W' = zFE \quad (22.3)$$

Отже

$$\Delta G = -zFE \quad (22.4)$$

Зважаючи на те, що електрична робота отримана за рахунок хімічної реакції, зменшення енергії Гіббса в якій визначається рівнянням ізотерми ВантГоффа маємо:

$$zFE = -RT \ln K_a + RT \ln \Pi (a_i')^{v_i} \quad (22.5)$$

Звідси

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi (a_i')^{v_i} \quad (22.6)$$

де E^0 - стандартна ЕРС електрохімічного елементу, тобто zF ЕРС при активностях всіх реагентів рівній одиниці, так, що $\ln \Pi (a_i')^{v_i} = 0$. Отже, вимір ЕРС можна використовувати для визначення константи рівноваги окислювально-відновної реакції.

Зміна вільної енергії Гіббса реакції пов'язана ентальпією ΔH і ентропією ΔS співвідношенням, в основі якого лежить рівняння:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (22.7)$$

де ΔH – кількість тепла, яка супроводжує реакцію за умови необоротного її перебігу поза межами електрохімічного елементу, коли ніякої корисної роботи не здійснюється (тепловий ефект реакції); $T\Delta S$ – теплота, котра виділяється чи поглинається при оборотному перебігу реакції в електрохімічному елементі.

Якщо температурний коефіцієнт ЕРС позитивний, ентропія реакції і теплота оборотного процесу позитивні. Елемент працює з поглинанням тепла із оточуючого середовища. І, навпаки, якщо $dE / dT < 0$, робота елемента супроводжується виділенням теплоти і вона буде дорівнювати:

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right). \quad (22.8)$$

22.3 Потенціометрія. Застосування потенціометричних вимірювань для визначення констант рівноваги, визначення рН, концентрації

Потенціометрія – це фізико-хімічний метод дослідження, оснований на вимірюванні ЕРС. Він дозволяє з високою точністю визначити різні фізико-хімічні характеристики, використовуючи відносно просте обладнання.

Для будь-якого потенціометричного визначення необхідно скласти електрохімічний елемент із індикаторного електрода і електрода порівняння. Індикаторний електрод повинен відповідати ряду вимог: оборотність до іонів, які визначаються, висока селективність, стійке відтворення значення потенціалу, простота у використанні. Електрод порівняння повинен мати стійкий і відтворюваний електродний потенціал, чому найбільш відповідають електроди другого роду.

Визначення термодинамічних характеристик реакцій.

Прямі потенціометричні вимірювання використовуються для визначення термодинамічних характеристик окислювально-відновних реакцій.

Якщо початкові активності реагентів дорівнюють одиниці, то одержуємо:

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (22.9)$$

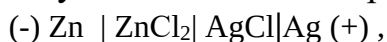
де ΔG^0 – стандартна зміна енергії Гіббса; E^0 - стандартна РС.

Із стандартної зміни енергії Гіббса вираховують константу рівноваги реакції:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a. \quad (22.10)$$

Визначення середнього іонного коефіцієнту активності розчинів електrolітів.

Хімічні елементи без переносу з електродами, оборотними відносно катіонів і аніонів досліджуваного електроліту, використовують для визначення середнього іонного коефіцієнту активності електроліту. Наприклад, для вимірювання середнього іонного коефіцієнту активності хлориду цинку у водних розчинах можна використовувати цинково-хлоросрібний електрод:



в якому відбувається реакція:



Визначення рН розчинів.

Потенціометричний метод визначення рН є найбільш точним і універсальним. Він включений в державну фармакопею.

Величина рН служить критерієм якості ряду лікарських препаратів таких груп, як алкалоїди, вітаміни, антибіотики і інші. Величина рН відіграє велику роль у ферментативних процесах, і навіть незначні відхилення від потрібних значень рН приводить до порушення роботи живих організмів і різних захворювань.

Потенціометричний метод визначення рН оснований на вимірюванні ЕРС кіл з переносом, складених із електрода, оборотного відносно іонів водню і електрода порівняння.

Індикаторним електродом може бути водневий, хінгідронний або скляний електрод, як електрод порівняння найчастіше застосовується хлоросрібний або каломельний електрод. В останній час майже всюди для вимірювання рН використовують скляний електрод. Схема електрохімічного елементу для вимірювання рН має вигляд:



ЕРС цього елемента:

$$E = \varphi_{\text{скл}} - \varphi_{\text{хс}}, \quad (22.11)$$

де

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi_{\text{скл}}^0 - 0,0592 \text{pH} \quad (22.12)$$

(при $T = 298 \text{ K}$); $\varphi_{\text{хс}}$ - електродний потенціал хлоросрібного електроду.

Після підстановки (22.11) в (22.12) отримаємо:

$$\text{pH} = \frac{1}{0,0592} (\varphi_{\text{скл}}^0 - \varphi_{\text{хс}} - E) \quad (22.13)$$

Попередньо вимірюють ЕРС елемента з використанням буферних розчинів з відомим значенням рН. За отриманими результатами будують калібрувальний графік у координатах рН – E. За величиною ЕРС контрольного розчину по графіку визначають його рН.

23 Хімічна кінетика і каталіз

23.1 Основні поняття: швидкість та константа швидкості реакції, порядок реакції. Кінетична класифікація реакцій

Хімічна кінетика – наука про швидкості і механізми хімічних реакцій а також фактори, які на них впливають.

Дослідження залежності швидкості реакції від різних факторів дає можливість інтенсифікувати технологічні процеси фармацевтичних виробництв. Вивчення впливу температури і інших чинників на швидкість розкладу біологічно активних речовин дозволяє науково обґрунтувати і визначати термін придатності лікарських препаратів, знаходити чинники, які сприяють їх стійкості. Фармакінетичні дослідження, пов'язані з визначенням швидкості засвоєння і виведення ліків в організмі, дозволяють інтерпретувати механізми їх фізіологічної дії.

Формальна кінетика вивчає залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин і умов перебігу реакції. Формальна кінетика не пояснює характер отриманих залежностей і детальний механізм процесів.

У процесі будь-якої реакції змінюється кількості реагентів. *Швидкість реакції це кількість речовини, що вступила в реакцію за одиницю часу.*

$$w_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (23.1)$$

де w_i – швидкість реакції за i -тою речовиною, моль/(м³·с) або моль/(дм³·с); c_i – концентрація i -тої речовини в даний момент часу, моль/м³, або моль/дм³; t – час, с.

Прийнято вважати швидкість реакції позитивною величиною. Якщо вона визначається за однією з вихідних речовин, то $dc_i < 0$ і у рівнянні (23.1) слід застосовувати знак мінус. Якщо ж швидкість реакції визначається за одним із кінцевих продуктів, то $dc_i > 0$, і рівняння (23.1) слід вживати із знаком плюс. Рівняння (23.1) слід доповнювати зазначенням того, концентрація якої з речовин використовувалась для визначення швидкості реакції, або застосовувати більш загальне співвідношення

$$w = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (23.2)$$

де ν_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні реакції.

В основі формальної кінетики лежить фундаментальний закон діяння мас Гульдберга і Вааге, згідно якому *швидкість хімічної реакції пропорційна концентраціям вихідних речовин в деяких степенях*. Для реакції, записаної в загальному вигляді



де A і B – вихідні речовини;

P – продукти реакції.

Згідно закону діяння мас швидкість дорівнює

$$w = k c_A^{n_A} c_B^{n_B}, \quad (23.4)$$

Рівняння (23.4) називають кінетичним рівнянням реакції. В цьому рівнянні: k – коефіцієнт пропорційності, який називається константою швидкості реакції (питомою швидкістю). *Константа швидкості дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації всіх вихідних речовин дорівнюють одиниці*; n_A , n_B – частковий кінетичний порядок реакції або порядок реакції за даною речовиною. Він показує, в якому степені концентрація речовини впливає на швидкість реакції.

Загальний порядок реакції дорівнює сумі показників ступенів концентрацій реагентів у кінетичному рівнянні реакції: $n = n_A + n_B$.

Стрілка у стехіометричному рівнянні показує, що розглядається швидкість реакції тільки в цьому напрямку.

Переважає більшість реакцій є складними, які перебігають у декілька стадій. *Сукупність стадій, з якої складається хімічний процес, відображений стехіометричним рівнянням, називають механізмом реакції.*

Швидкість реакції, висловлена кінетичним рівнянням (23.4) відповідає процесу, описаному стехіометричним рівнянням реакції. Щодо окремих стадій, то для визначення їх швидкості використовують поняття швидкості елементарної реакції або швидкості стадії. *Стадія, яка перебігає з найменшою швидкістю*

називається лімітуючою. Часто саме вона визначає швидкість всього процесу. Швидкість кожної стадії визначається швидкістю окремих елементарних хімічних актів. Елементарний акт це одиничний акт хімічної взаємодії, внаслідок якого молекули вихідних речовин перетворюються на молекули кінцевих або проміжних речовин.

Важливою характеристикою реакції є її молекулярність. Молекулярність реакції має пряме відношення до механізму реакції і визначається числом молекул, які приймають участь в елементарному хімічному акті.

На відміну від молекулярності порядок реакції є формальною характеристикою реакції, який визначається за досвідною залежністю швидкості реакції від концентрації вихідних речовин. Він збігається з молекулярністю (і сумою стехіометричних коефіцієнтів) тільки для елементарних (простих) реакцій. В складних реакціях збіг цих характеристик може бути тільки випадковим.

Для визначення швидкості реакції необхідно побудувати кінетичну криву – графічне відображення залежності концентрації будь-якого реагенту від часу. Приклад кінетичних кривих для однобічної реакції першого порядку надано на рис.23.1.

За цією залежністю можна визначити середню швидкість реакції за проміжок часу від t_1 до t_2 :

$$w = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{c_{i_2} - c_{i_1}}{t_2 - t_1} \quad (23.5)$$

Істинну швидкість реакції у момент часу t_3 знаходять за тангенсом кута нахилу дотичної до кінетичної кривої в точці t_3 :

$$w = v_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} = v_i^{-1} \operatorname{tg} \varphi_1 = v_2^{-1} \operatorname{tg} \varphi_2 \quad (23.6)$$

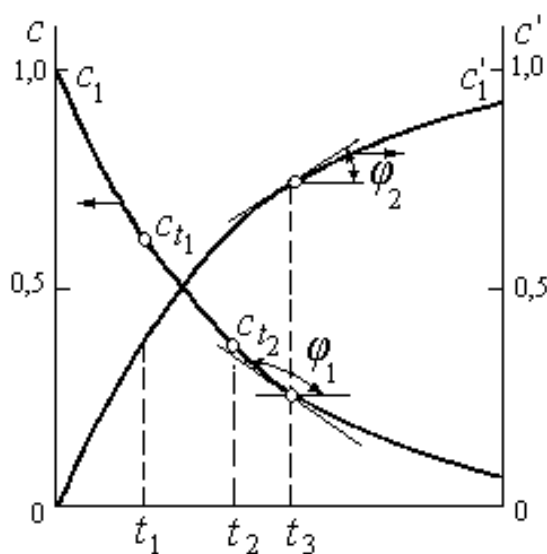


Рис. 23.1 Залежність концентрації від часу для однобічної реакції першого порядку; c_i - концентрація вихідної речовини; c'_i - концентрація продукту.

Швидкість реакції визначають експериментально хімічними або фізико-хімічними методами. Хімічні методи полягають в тому, що в процесі реакції з реакційної посудини через певні проміжки часу відбирають проби і визначають вміст речовини в них титриметричними методами. До фізико-хімічних методів належать поляриметрія, кондуктометрія, рефрактометрія, спектроскопія тощо. При використанні фізико-хімічних методів немає необхідності відбирати проби, а можна вести аналіз безперервно, вимірюючи через певні проміжки часу відповідну властивість реагуючої системи, пов'язану з концентрацією реагентів, за допомогою приладу.

Основні постулати хімічної кінетики:

- *принцип незалежності перебігу елементарних стадій*. Кожна стадія перебігає із своєю швидкістю, незалежною від інших стадій. Якщо будь-яка речовина приймає участь у декількох елементарних реакціях, то сумарна швидкість перетворення цієї речовини, визначається як алгебраїчна сума швидкостей елементарних стадій, в яких вона приймає участь.

- *принцип детальної рівноваги*. При досягненні рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції дорівнюють одна одній незалежно від механізму реакції.

З точки зору кінетики хімічні реакції класифікують за наступними ознаками:

- за складністю – прості (однотадійні одnobічні) та складні (усі інші);
- за порядком – реакції першого, другого, третього і більш високих порядків, реакції нульового порядку, реакції дробових порядків;
- за молекулярністю – мономолекулярні, бімолекулярні і трьохмолекулярні.

23.2 Кінетичні рівняння простих реакцій

Математичний опис швидкості реакції без урахування механізму реакції дає формальна кінетика.

У більшості випадків прості реакції це стадії складних хімічних процесів. Для простих реакцій молекулярність і порядок збігаються і найчастіше дорівнюють одиниці або двом.

Кінетичні рівняння незворотної реакції першого порядку

Процеси радіоактивного розпаду, внутрішньомолекулярних перетворень, зменшення концентрації органічних речовин у поверхневих водах, процеси бактеріального росту, фармакінетичні і інші процеси підкорюються кінетичним рівнянням першого порядку. Таким же рівнянням може підкорюватись кінетика формально простих реакцій (тобто складних реакцій, для яких експериментальна константа швидкості, пропорційна дійсній, визначається за тим же рівнянням).

Для елементарної реакції



швидкість реакції пропорційна концентрації вихідної речовини

$$-dC_A / dt = kC_A \quad (23.8)$$

Індекс речовини надалі для простоти опустимо. Рис. 23.2 ілюструє цю залежність.

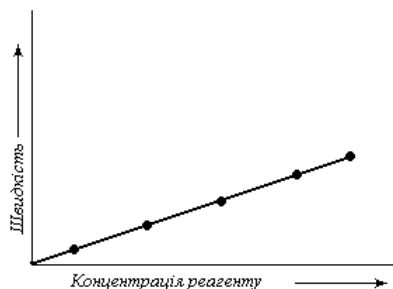


Рис. 23.2 Залежність швидкості реакції першого порядку від концентрації реагенту

Розділяємо змінні у рівнянні (23.8):

$$-dC_A / C_A = kdt \quad (23.8)$$

Інтегрування лівої частини цього рівняння проводимо у межах від c_0 - концентрації вихідної речовини у момент початку реакції до c - концентрації вихідної речовини у момент часу t від початку реакції, інтегрування правої - у межах від 0 до t .

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt.$$

Звідси одержуємо:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (23.9)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (23.10)$$

$$k = 1/t \cdot \ln (c_0/c) \quad (23.11)$$

Рівняння (23.9) описує лінійну залежність $\ln c$ від часу перебігу реакції, пряма відсікає на осі ординат відрізок, рівний $\ln c_0$, а тангенс кута нахилу прямої дорівнює константі швидкості реакції з протилежним знаком. Рис. 23.3 це ілюструє.

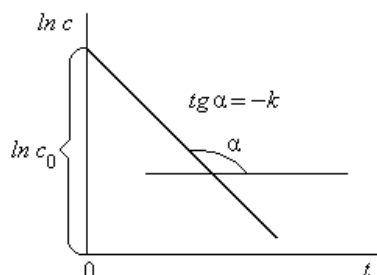


Рис. 23.3 Залежність $\ln c$ від часу перебігу реакції першого порядку.

Рівняння (23.8) показує, що залежність макроскопічних змін кількості або концентрації речовини від часу експонентна, тому що поведінка будь-якої бактерії, атома чи пари молекул, які взаємодіють, має імовірнісний характер. Існує строго визначена імовірність того, що будь-яка бактерія (атом чи пара молекул,

які взаємодіють) піддається перетворенню протягом певного періоду спостереження, і ця імовірність не залежить від попередньої історії даної системи. Константа швидкості реакції першого порядку, як це випливає з рівняння (23.11), має розмірність (час)⁻¹, наприклад, с⁻¹, хв⁻¹, год⁻¹. Величина, обернена константі швидкості реакції першого порядку, має розмірність часу і називається *середньою тривалістю життя окремої частинки*.

Для характеристики швидкості реакції поряд з константою швидкості часто користуються *часом напівперетворення* $t_{1/2}$, який дорівнює проміжку часу, протягом якого прореагує половина початкової кількості речовини, тобто $c = 0,5c_0$. Із рівняння (23.11) отримаємо для реакції першого порядку

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (23.12)$$

Отже, час напівперетворення не залежить від кількості або концентрації вихідної речовини.

Доля речовини, котра до моменту часу t ще не встигла прореагувати, визначається як

$$c/c_0 = 1 - \alpha = e^{-kt}. \quad (23.13)$$

Доля речовини, яка прореагувала, тобто ступінь перетворення

$$\alpha = (c_0 - c) / c_0 = 1 - e^{-kt}. \quad (23.14)$$

Для реакцій першого порядку доля речовини, що розпалась чи залишилась у будь-який момент часу не залежить від початкової кількості речовини.

При дослідженні кінетики реакцій першого порядку замість концентрації можна користуватися будь-якою властивістю, пропорційною концентрації, оскільки в рівняння (23.11) входить відношення концентрацій.

Кінетичне рівняння реакції другого порядку (випадок еквівалентних концентрацій)

Для елементарної реакції



швидкість реакції

$$-dC_A / dt = kC_A C_B \quad (23.15)$$

Якщо $c_A = c_B = c$, то

$$-dC / dt = kC^2 \quad (23.16)$$

Як і у попередньому випадку, інтегрування лівої частини цього рівняння проводимо у межах від c_0 до c , інтегрування правої - у межах від 0 до t .

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$

Отримаємо

$$1/c = 1/c_0 + kt \quad (23.17)$$

$$k = 1/t \cdot (c_0 - c) / c_0 c \quad (23.18)$$

$$c = c_0 / (1 + ktc_0) \quad (23.19)$$

Отже, кінетична крива спрямляється у координатах $1/c - t$ (рис. 23.4).

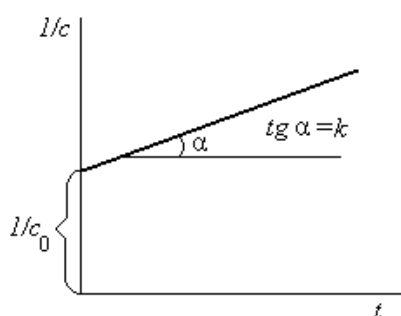


Рис. 23.4 Лінійна залежність для реакції другого порядку

Константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої. Розмірність константи швидкості реакції другого порядку (концентрація)⁻¹(час)⁻¹; наприклад, дм³/(моль·с). В реакціях другого порядку не можна замінювати концентрацію на пропорційні їй величини. Час напівперетворення визначається з (23.18) при $c = 0.5c_0$:

$$t_{1/2} = 1/(kc_0) \quad (23.20)$$

Кінетичне рівняння реакції нульового порядку .

Якщо у рівнянні швидкості відсутні члени, які містять концентрацію реагентів, то швидкість такої реакції висловлюється рівнянням нульового порядку

$$-dC / dt = k \quad (23.21)$$

Реакцію нульового порядку легко упізнати при дослідних вимірюваннях швидкості в системі з різними концентраціями реагенту – швидкість реакції не залежить від концентрації (рис.22.5) Реакція нульового порядку найбільш цікава у каталітичних процесах, коли каталізатор, взятий у визначеній кількості, може служити чинником, лімітуючим швидкість реакції. Така ситуація має місце у ферментативній кінетиці.



Рис. 23.5 Залежність швидкості реакції нульового порядку від концентрації реагенту

Як і раніше, інтегрування лівої частини цього рівняння проводимо у межах від c_0 до c , інтегрування правої - у межах від 0 до t . Це дає такі кінетичні рівняння в інтегральній формі:

$$c = c_0 - kt \quad (23.22)$$

$$k = (c_0 - c)/t \quad (23.23)$$

$$t_{1/2} = c_0/(2k) \quad (23.24)$$

Кінетична крива виявляється прямою (рис. 23.6), константа швидкості вимірюється у тих же одиницях, що і швидкість реакції, а саме моль/(м³·с) або моль/(дм³·с); час напівперетворення пропорційний початковій концентрації вихідної речовини.

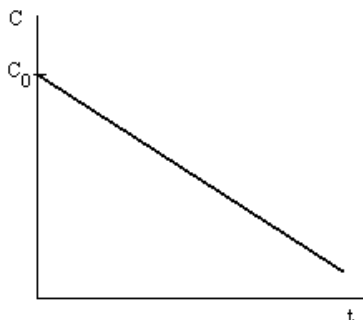


Рис. 23.6 Кінетична крива для реакції нульового порядку

Складні реакції

Більшість хімічних реакцій, в тому числі всі ферментативні реакції, перебігають через одну або декілька проміжних стадій. Теорія кінетики складних реакцій базується на принципі незалежності перебігу окремих стадій. Найпростішими ускладненнями є реакції двобічні (оборотні), паралельні, послідовні.

Оборотною називається така реакція, яка одночасно відбувається у двох протилежних напрямках. Найпростіший тип такої реакції:



Швидкість оборотної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої і зворотної реакції, кожна з яких у нашому прикладі є реакцією першого порядку, так що згідно (23.8):

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_{0,A} - c_B) - k_2c_B, \quad (23.26)$$

де dc_B/dt - швидкість реакції, висловлена через зміну концентрації речовини В;
 $c_{0,A}$ - початкова концентрація речовини А;
 $(c_{0,A} - c_B)$ і c_B - поточні концентрації речовин А і В.

У стані рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції рівні:

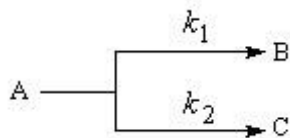
$$k_1(c_{0,A} - c'_B) = k_2 c'_B, \quad (23.27)$$

де $(c_{0,A} - c'_B)$ і c'_B - рівноважні концентрації речовин А і В.

Розв'язуючи систему рівнянь (23.22), (23.23) можна визначити швидкості прямої і зворотної реакції.

Майже всі реакції в тій чи іншій мірі оборотні, але практично оборотними називають такі реакції, в яких рівновага встановлюється при помітних кількостях вихідних речовин.

Паралельними називають такі реакції, в яких вихідна речовина одночасно реагує в двох або декількох напрямках.



Прикладом паралельних реакцій є нітрування фенолу з утворенням орто- і пара-нітрофенолу.

Якщо швидкість першої реакції $w_1 = k_1 c$, а швидкість другої – $w_2 = k_2 c$, де c для обох реакцій однакова, бо реагує одна речовина. Сумарна швидкість процесу визначається кількістю речовини А, яка прореагувала за одиницю часу і дорівнює сумі швидкостей обох реакцій. Отже,

$$-dC_A / dt = (k_1 + k_2)C_A \quad (23.28)$$

Рішення цього рівняння дозволяє визначити суму $k_1 + k_2$:

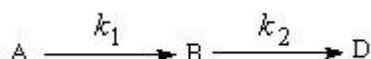
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0,A}}{c_A} \quad (23.29)$$

Для визначення k_1 відокремлено від k_2 слід скористатися додатковою умовою, а саме: у будь-який момент часу

$$k_1/k_2 = c_B / c_D \quad (23.30)$$

Вирішуючи систему рівнянь (23.29), (23.30), знаходять кожну константу.

Послідовними називають такі реакції, в яких продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії:



Це найпростіша послідовна реакція. В загальному випадку кількість стадій у послідовній реакції більша, а кожна стадія може бути не мономолекулярною, а більш складною. Розрахунок кінетики послідовних реакцій складний. Але, якщо одна із стадій має значно меншу швидкість, ніж інші, то загальна швидкість реакції визначається саме цією стадією.

23.3 Вплив температури на швидкість реакції. Рівняння Арреніуса

Швидкість будь-якої хімічної реакції збільшується при підвищенні температури, якщо при цьому не відбувається вторинної зміни реагентів чи каталізатора. Широко відоме *правило Вант-Гоффа*: при підвищенні температури на десять градусів швидкість реакції збільшується вдвічі. Це правило виконується-

ся для багатьох реакцій при звичайних температурах, але воно впливає із рівняння Арреніуса, яке надає залежність швидкості реакції від температури:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (23.31)$$

де E_a – енергія активації, Дж/моль. *Енергія активації – надлишок енергії у порівнянні із середньою енергією молекул при температурі T , котрий повинен мати один моль молекул, щоб бути здатним до реагування.*

Теоретичний виклад рівняння Арреніуса зроблено тільки для елементарних реакцій. Але досвід показує, що йому підкорюється більшість складних реакцій. Вважаючи енергію активації незалежною від температури, проінтегруємо рівняння (23.32) і отримаємо

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (23.32)$$

або

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (23.33)$$

де k_0 – константа інтегрування, передекспоненціальний множник. Рівняння (23.32), (23.33) називають рівняннями Арреніуса в інтегральній формі. Якщо рівняння (23.33) виконується, залежність $\ln k - 1/T$ лінійна (рис. 23.7), а кутовий коефіцієнт $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/RT$. Звідси визначають енергію активації: $E_a = \operatorname{tg} \alpha \cdot (-R)$.

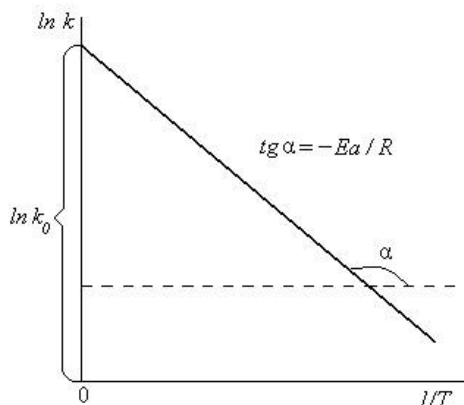


Рис. 23.7 Графічне визначення енергії активації та передекспоненціального множника

Енергію активації і передекспоненціальний множник можна розрахувати і аналітично. Для цього запишемо рівняння (23.33) для двох температур T_1 і T_2 і віднімемо перше рівняння із другого:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (23.34)$$

Звідси

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (23.35)$$

Для визначення передекспоненціального множника можна скористатися рівнянням (23.33):

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E_a}{RT} \quad (23.36)$$

Температурним коефіцієнтом константи швидкості реакції називається відношення констант швидкості реакції, узятих при двох температурах з різницею у 10 К, тобто:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (23.37)$$

Із рівняння (23.34) випливає, що

$$\ln \gamma = \frac{10E_a}{RT(T+10)} \quad (23.38)$$

Якщо температури відрізняються не на 10 К, то

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^n, \quad (23.39)$$

де $n = (T_2 - T_1) / 10$.

На правилі Вант-Гоффа ґрунтується метод «прискороного старіння ліків», який застосовують для визначення термінів придатності лікарських засобів. Він дозволяє скоротити час, необхідний для визначення терміну придатності ліків, і визначити оптимальну температуру їх зберігання.

Препарат витримують при підвищеній температурі T певний час t_T і знаходять кількість препарату m , яка розклалася. Середня швидкість розкладання

$$w_T = m/t_T = k_T \cdot c_0. \quad (23.40)$$

Якщо початкова концентрація c_0 і кількість m при стандартній температурі такі самі, як і при температурі T , то:

$$w_{298} = m/t_{298} = k_{298} \cdot c_0. \quad (23.41)$$

Із (23.40) і (23.41) одержують:

$$t_{298} = t_T \cdot k_T / k_{298} \quad (23.42)$$

Досліди проводять в таких умовах, щоб $T = 298 + n \cdot 10$, а γ приймають рівним 2. Тоді, враховуючи (23.29), одержують кінцевий вираз для терміну зберігання препарату при 298 К:

$$t_{298} = 2^n \cdot t_T. \quad (23.43)$$

23.4 Каталіз. Ферментативний каталіз

Каталіз слід розглядати як засіб здійснення хімічних реакцій у природі і технології. Каталізом називають явище, яке полягає у зміні швидкості реакції під впливом речовин каталізаторів, які багаторазово вступають у проміжну взаємодію з вихідними речовинами і регенеруються в кінці циклу взаємодій. Швидкість біохімічних процесів регулюється біологічними каталізаторами –

ферментами. Більшість хімічних виробництв також використовують каталітичні процеси. Каталізатори застосовують у виробництві лікарських речовин: фенацетину, гваяколу, аміназину тощо.

Каталізатори мають ряд загальних характерних особливостей:

- Каталізатор не впливає на загальну стехіометрію реакції, він витрачається на одній стадії і регенерується на іншій.

- Каталізатор не впливає на константу рівноваги і не змінює вихід продуктів реакції, а прискорює досягнення рівноваги.

- Каталізатор зменшує енергію активації однієї або декількох стадій, завдяки чому збільшується швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

- Каталізатори характеризуються активністю, яка дорівнює різниці між швидкістю каталітичної і некаталітичної реакції: $a = W_{\text{кат}} - W_0 \approx W_{\text{кат}}$

Дія каталізатору пов'язана зі зміною енергії активації однієї або декількох стадій.

Іншою характеристикою каталізатору є селективність (вибірковість). Селективність можна характеризувати відношенням швидкості утворення цільового продукту до швидкості витрати вихідної речовини.

Розрізняють каталіз гомогенний, коли каталізатор і реагенти утворюють одну фазу, і гетерогенний, якщо каталізатор утворює окрему фазу.

Механізм гомогенного каталізу пояснюється теорією проміжних сполук, згідно з якою каталізатор утворює з однією із реагуючих речовин нестійку проміжну сполуку. На другій стадії проміжна сполука реагує з іншими реагентами, причому каталізатор вивільняється у незмінному вигляді: $A + K \leftrightarrow AK$



Енергетичні бар'єри на кожній з цих стадій менші, ніж для некаталітичної реакції, тому вони відбуваються із більшою швидкістю, ніж некаталітична реакція. Швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації каталізатора.

Існують такі типи гомогенного каталізу: гомогенний газозфазний, кислотно-основний, окисно-відновний, ферментативний.

Ферменти (ензими) – це білки, які каталізують біохімічні реакції. У молекулі ферменту каталітичні функції виконують відносно невеликі ділянки молекули, які називають активними центрами. Активний центр це суворо орієнтований у просторі ансамбль функціональних груп білку, які орієнтують молекули реагуючої речовини (субстрату) у певне положення. Активний центр подібний матриці, до якої може увійти тільки молекула певної будови. Ферменти відрізняються від небіологічних каталізаторів великою активністю і високою селективністю. Деякі ферменти каталізують тільки єдину реакцію. Прикладом може бути фумараза, яка прискорює гідратацію фумарату з перетворенням його на L-малат.

Уяву про механізм ферментативного каталізу допомогли скласти кінетичні дослідження. Вони показали, що при невеликих концентраціях субстрату швидкість реакції пропорційна концентрації субстрату, тобто реакція перебігає у відповідності до кінетичного рівняння першого порядку (рис. 23.10), а при

високих концентраціях перестає залежати від концентрації, і в таких умовах реакція відбувається у відповідності до рівняння нульового порядку.

Це давало підставу для припущення, що фермент утворює проміжну сполуку або комплекс з субстратом. При високих концентраціях субстрату весь фермент може зв'язуватись у ензим-субстратний комплекс ES, і швидкість реакції може досягати максимуму.

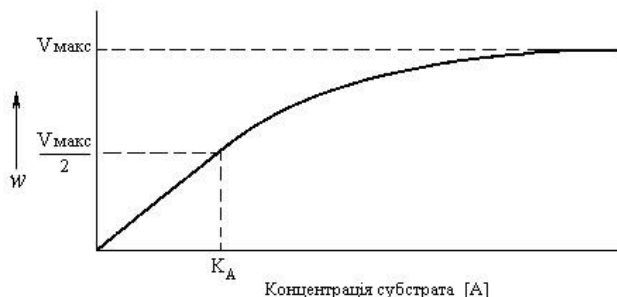


Рис. 23.10 Залежність швидкості стаціонарної ферментативної реакції w від концентрації субстрата $[S]$ при постійній концентрації ферменту

Аналіз кінетичних кривих, отриманих для ферментативної реакції виявив *сталість концентрації проміжної сполуки $[ES]$* і швидкості утворення кінцевого продукту після початкового *індукційного періоду* (вліво від вертикальної пунктирної лінії). Кут нахилу залежності $[P]$ від часу приблизно сталий. Ця область перебігу реакції називається *стаціонарним станом*.

Чим більший надлишок субстрату порівняно з ферментом $[S]_0 \gg [E]_0$, тим коротше індукційний період, в якому не виконується умова стаціонарності.

Все це дозволило дійти висновку, що в реакціях, які прискорюються ферментами, стадія утворення ензим-субстратного комплексу швидко досягає рівноваги, а розпад комплексу є лімітуючою стадією. Так що механізм реакції можна представити такою схемою:



де E – активний центр ферменту.

Питання для самоперевірки

1. Основні поняття хімічної термодинаміки
2. Основні закони термодинаміки.
3. Теплові ефекти процесів. Закон Гесса.
4. Рівновага хімічних реакцій. Константи рівноваги для газофазних і гетерогенних реакцій. Рівновага реакцій у розчинах.
5. Властивості твердих тіл. Фазові переходи.
6. Теоретичні основи розчинення.
7. Властивості розчинів неелектролітів та електролітів.
8. Електродні потенціали. Стандартний електродний потенціал.
9. Хімічна кінетика. Кінетичні рівняння простих реакцій.
10. Вплив температури на швидкість реакції. Рівняння Арреніуса.
11. Каталіз. Ферментативний каталіз.

РОЗДІЛ III

КОЛОЇДНА ХІМІЯ

24 Фізико-хімія поверхневих явищ

Поверхневі явища це процеси, які пов'язані з особливими властивостями поверхневого шару – перехідної області між двома стичними фазами.

Міжфазні поверхні існують тільки у гетерогенних системах, де є рідка або тверда фаза. Саме ці фази визначають форму і будову поверхневого шару. До таких систем, зокрема, належать рослинний і тваринний світ, ґрунт, водойми, тощо. Будь-яке тіло обмежено поверхнею, на якій можуть відбуватися поверхневі явища, однак більш за все поверхневі явища виявляються у подріблених тілах, де велика частка речовини перебуває у поверхневому шарі. Усі об'єкти колоїдної хімії, які будуть розглядатися далі детально, є гетерогенними системами з великими міжфазними поверхнями. Поверхневі явища лежать в основі методів приготування колоїдних систем. Різноманітні явища, які відбуваються на межі поділу фаз - змочування, адгезія, адсорбція та інші мають велике значення для прогресу хімічних і біологічних наук, сільського господарства, фармації і медицини. Їх вивчення необхідне для виробництва, очищення, вибору умов збереження лікарських засобів та лікарських форм, для з'ясування механізмів життєво важливих біохімічних реакцій, у тому числі явищ, які відбуваються у живих організмах при введенні лікарських речовин.

24.1 Термодинаміка поверхневого шару. Поверхневий натяг

Виникнення поверхневих явищ зумовлено силами міжмолекулярної взаємодії. Енергетичний стан молекул, розташованих біля геометричної межі поділу, відрізняється від тих, що знаходяться в об'ємі фази. На рисунку 24.1 схематично зображена геометрична поверхня поділу рідина – газ. Будь-яка молекула в об'ємі фази (а) притягується усіма оточуючими молекулами, розміщеними на відстані приблизно 1 нм, яка відповідає радіусу сфери дії молекулярних сил. Внаслідок симетричного розташування частинок сили притягання між ними урівноважуються, і їх рівнодіюча дорівнює нулеві. Для молекул, розташованих поблизу поверхні (в, с, д) у несиметричному полі сил міжмолекулярної взаємодії, рівнодіюча не рівна нулеві і направлена перпендикулярно до поверхні поділу фаз. Ця сила, віднесена до одиниці площі поверхні поділу, називається *внутрішнім тиском*. Молекули, розташовані поблизу поверхні поділу, завжди перебувають під дією цієї сили, яка намагається втягнути їх усередину фази. Цим пояснюється прагнення рідин зменшити поверхню до мінімальної, і тому у відсутності гравітаційного поля крапля рідини має сферичну форму. Отже, молекули (атоми) на поверхні мають більшу енергію, ніж молекули усередині фази. Поверхневу енергію оцінюють як надлишок енергії, що приходить на одиницю поверхні.

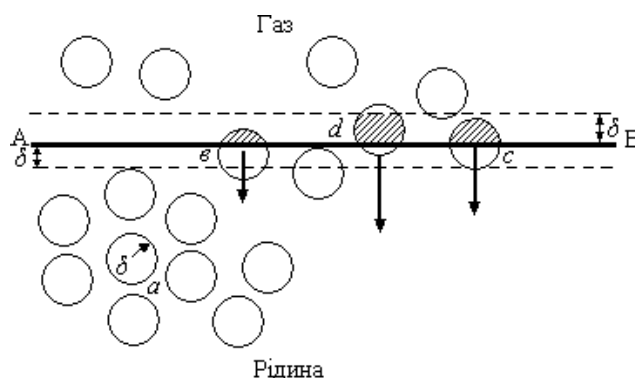


Рис. 24.1 Модель геометричної поверхні поділу рідина - газ

Область товщиною $\delta = \delta_p + \delta_r$, розділяючу дві фази називають *поверхневим шаром*. Тобто, поверхневий шар – це неоднорідний тонкий шар, який розділяє дві об'ємні фази, у межах якого властивості змінюються на відстанях, порівнянних з розмірами молекул. Поверхневий шар на міжфазних межах одну частину має в одній фазі, а другу в іншій. В середині шару, знаходиться поділяюча поверхня ss' – геометрична поверхня, яка відтворює його форму (рис. 24.2а).

Поверхневий шар характеризується наступними геометричними параметрами.

Питома поверхня це є відношення площі поверхні $s_{1,2}$ між фазами 1 і 2, до об'єму будь-якої з фаз:

$$s_{\text{пит}} = \frac{s_{1,2}}{V} \quad (24.1)$$

Кривизна поверхні H визначається похідною від площі поверхні за об'ємом:

$$H = 1/2 \cdot ds/dV \quad (24.2)$$

Кривизна для сферичної частинки радіусом r

$$H = 1/r \quad (24.3)$$

для нитки циліндричної форми довжиною l маємо:

$$s = 2\pi r l; V = \pi r^2 l; H = (1/2r)$$

Для частинок неправильної форми

$$H = 1/2(1/r_1 + 1/r_2),$$

де r_1 і r_2 – радіуси окружностей, отриманих при проходженні через поверхню і нормаль до неї в даній точці двох перпендикулярних площин.

Кривизна може бути позитивною і негативною. Якщо центр окружності знаходиться в середині тіла, кривизна якого визначається, то вона позитивна,

якщо центр окружності за межами цього тіла, то кривизна негативна.

Ефективна товщина поверхневого шару – невизначена відстань по обидві сторони від поділяючої поверхні, в межах, якої властивості відрізняються від властивостей об'ємних фаз. Практично це декілька молекулярних діаметрів при температурах, менших за критичну $T_{кр}$.

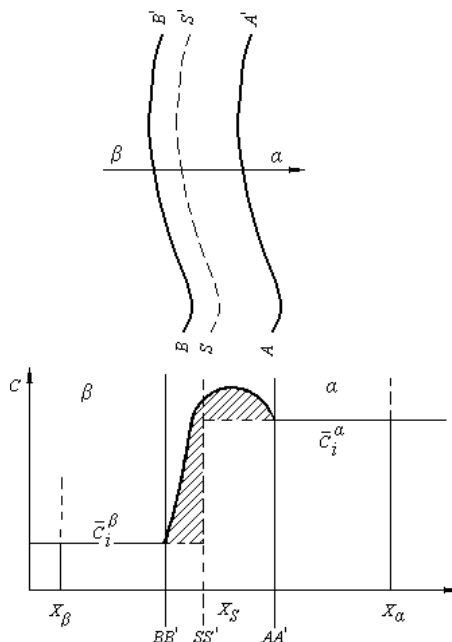


Рис. 24.2 Поверхневий шар між двома об'ємними фазами (а) і зміна концентрації у поверхневому шарі для реальної та ідеалізованої системи (б).

Уявлення про поверхневий шар як про фазовий шар малої товщини дозволяє характеризувати поверхню поділу фаз за допомогою тих же термодинамічних параметрів, що використовуються для опису об'ємних фаз.

Щоб не визначати межі поверхневого шару Гіббс запропонував усі зміни термодинамічних параметрів у поверхневому шарі порівняно з параметрами об'ємної фази відносити до поділяючої поверхні, яка не має об'єму чи товщини (метод надлишкових величин). Відповідно до методу надлишкових величин, надлишок будь-якої екстенсивної величини розраховується як різниця між величиною в реальній гетерогенній системі і ідеалізованій гетерогенній системі, де є тільки об'ємні фази і поділяюча поверхня. Об'ємні фази вважаються однорідними впритул до поділяючої поверхні (ідеалізована система). Це можна показати на розрахунку надлишку кількості речовини за допомогою рис. 24.2б. На ньому представлена двофазна система з виділеним елементом об'єму товщиною від x_α до x_β і сталою площею перетину s . Поверхневий шар поширюється від BB' до AA' . По осі ординат відкладено інтенсивну характеристику, а саме концентрацію i -того компоненту c_i . Таким чином, надлишок i -того компоненту можна розрахувати

$$n_i^s = \int_{x_\beta}^{x_\alpha} c_i^s dx - (c_i^\alpha (x_s - x_\alpha) + c_i^\beta (x_\beta - x_s)) s \quad (24.4)$$

Надлишкова кількість молей компонентів використовується для визначення складу поверхневого шару (індекс s є позначкою поверхневого шару).

Якщо надлишок i -того компоненту в поверхневому шарі віднести до одиниці площі поверхні, ми отримаємо питому величину, котра має сенс надлишкової концентрації або густини надлишку маси у поверхневому шарі (у моль/м²). Вона дорівнює заштрихованій площі на рисунку 24.2 і називається гіббсовською адсорбцією Γ_i :

$$\Gamma_i = n_i^s / S \quad (24.5)$$

У випадку однокомпонентних систем параметр Γ_i називають автоадсорбцією; він характеризує зміну густини речовини у поверхневому шарі.

Надлишок речовини на поверхневому шарі визначає надлишок енергії, котрий можна обчислити аналогічно:

$$U^s = U - (U^\alpha + U^\beta) \quad (24.6)$$

Загальна кількість внутрішньої енергії гетерогенної системи складається із кількості її в усіх об'ємних фазах та надлишку у поверхневих шарах.

$$U = \sum_s U + \sum_\alpha U \quad (24.7)$$

Такі ж вирази можна надати для будь-якої термодинамічної функції. Перевага метода надлишкових величин полягає у відсутності необхідності уточнення меж поверхневого шару. При відсуванні межі ВВ'вліво, а межі АА' вправо (рис. 24.2б) значення n_i^s і Γ_i залишаються незмінними, як і значення U^s тощо.

Розглянемо тепер застосування основних термодинамічних рівнянь до поверхневого шару. Механічна робота щодо поверхневого шару постійної товщини δ полягає тільки у зміні його площі s :

$$dW = \sigma \cdot ds \quad (24.8)$$

де σ – коефіцієнт пропорційності, обумовлений відношенням роботи, витраченої на зміну площі до цієї зміни:

$$\sigma = dW / ds \quad (24.9)$$

За умови $\delta = \text{const}$ вираз (24.9) можна надати через скінченні різниці

$$\sigma = \Delta W / \Delta s \quad (24.10)$$

Тобто, σ – це робота утворення одиниці поверхні.

Поверхневий шар може піддаватися впливу температури та складу. Тому для визначення його стану необхідно крім площі s задавати ще два незалежних параметри. Якщо цими параметрами будуть ентропія S^s і склад n_i^s , ми отримаємо об'єднане рівняння першого і другого закону термодинаміки

$$dU^s = T^s ds^s - p^s dV^s + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (24.11)$$

Для поверхневого шару:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (24.12)$$

Слід вказати на різницю у знаках для складових, які висловлюють механічну роботу у рівняннях (24.11) і (24.12). Вона пов'язана з тим, що робота, яка здійснюється над системою, викликає в об'ємних фазах зменшення об'єму V , а у поверхневому шарі збільшення поверхні s .

Загальний вираз для зміни енергії будь-якої гетерогенної системи, враховуючий і об'ємні фази і поверхневі шари можна отримати на підставі рівнянь (24.11) і (24.12):

$$dU^a = \sum_{\alpha} T^{\alpha} dS^{\alpha} - \sum p^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum T^s dS^s + \sigma ds + \sum_s \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (24.13)$$

Термодинамічний сенс поверхневого натягу випливає із об'єднаного рівняння першого і другого закону термодинаміки для гетерогенної системи (24.13). За сталих значеннях S, V, n_i^s маємо:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} \quad (24.14)$$

Таким чином, поверхневий натяг є часткова похідна від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею міжфазної поверхні за умови сталих відповідних параметрів. Поверхневий натяг є фактором інтенсивності поверхневої енергії, енергією, що приходить на одиницю поверхні, і тому одиницею його виміру у Міжнародній Системі одиниць є

$$\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м/м}^2 = \text{Н/м}.$$

Оскільки поверхневий натяг пов'язаний з роботою, витрачуваною на розрив міжмолекулярних зв'язків, то ними він і зумовлений. Чим сильніші міжмолекулярні зв'язки в речовині, тим більший її поверхневий натяг на межі з газовою фазою. Звідси випливає, що у неполярних рідин поверхневий натяг менший, ніж у полярних. У таблиці 24.1 наведено декілька прикладів значення поверхневого натягу.

Поверхневий натяг на межі поділу рідини і газу, або двох рідин, що не змішуються, визначають експериментально. Пряме визначення поверхневого натягу твердих тіл неможливе, тому його оцінюють опосереднено.

З підвищенням температури поверхневий натяг знижується (для чистих рідин зазвичай лінійно) до нуля при критичній температурі, а температурні коефіцієнти поверхневого натягу лежать у межах від $-0,1$ до $-0,2$ мДж/м²·К.

Терміном «поверхневий натяг» користуються для характеристики межі поділу рідина – газ та тверде тіло – газ. Для поверхні поділу конденсованих фаз (наприклад, між двома рідинами) користуються терміном *міжфазний натяг*. Міжфазний натяг можна розраховувати за правилом Антонова:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (24.15)$$

де σ_1 і σ_2 - поверхневі натяги рідин 1 і 2 в умовах взаємної насиченості.

Таблиця 24.1 - Поверхневий натяг деяких речовин на межі з повітрям при температурі 0°C

Речовина	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Вода	72,7
Гліцерин	63,4
Сеча	66,0
Жовч	48
Сироватка крові людини (при 38°C)	46 - 48
Оцтова кислота	27,8
Етанол	22,8
Гексан	18,4

Поверхневий натяг вельми чутливий до наявності домішок і залежить від густини електричного заряду поверхні. Нарешті, поверхневий натяг дуже малих крапель (у межах нанорозмірів) менший, ніж натяг великих крапель.

Наявність у межфазних шарів надлишкової вільної енергії приводить до різноманітних *поверхневих явищ*. Їх можна розділити на дві групи. До першої групи відносять явища, пов'язані із зміною форми поверхні поділу (змочування, адгезія, капілярні явища). До другої групи відносять явища, пов'язані із зміною складу поверхневого шару, тобто адсорбцію.

Доля поверхневих молекул збільшується (а з цим зростає і роль поверхневих явищ) у системах із значною питомою поверхнею. Питома поверхня тіла визначається як частка (відношення) площі його поверхні $s_{1,2}$ між фазами 1 і 2, віднесена до одиниці об'єму (24.1) Це співвідношення визначає питому поверхню і дисперсної системи. Зазвичай при визначенні питомої поверхні дисперсної системи її відносять до об'єму дисперсної фази. Формула (24.1) придатна для систем з частинками однакових і різних розмірів.

Молекули поверхневого шару мають надлишкову вільну енергією, що обумовлює термодинамічну нестійкість високодисперсних систем.

24.2 Змочування, адгезія, розтікання рідин. Капілярні явища

Когезія та адгезія

Взаємодія молекул, атомів чи іонів усередині фази називається *когезією* (зчепленням, злипанням). Для рідин і багатьох твердих тіл сили когезії є силами міжмолекулярної взаємодії. Розрив міжмолекулярних зв'язків приводить до формування поверхні, здатної утворювати ван-дер-ваальсові та водневі зв'язки з молекулами, які потрапляють на цю поверхню.

Кількісно когезію можна оцінювати за допомогою енергії кристалічної решітки, або теплоти випаровування чи температури кипіння. Але найбільш застосовною кількісною характеристикою стала запропонована Гаркінсом *робота когезії*, яка визначається витратою енергії на оборотний ізотермічний розрив тіла по перерізу тіла, площа якого дорівнює 1 м². Через те, що при розриві утворюються дві нові поверхні з площею, яка дорівнює 2 м² (рис. 24.3а), робота

когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу на межі з газом:

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{р-г}} \quad (24.16)$$

Наприклад, для води при 0°C

$$W_{\text{ког}} = 2 \cdot 71,95 = 143,9 \text{ мДж/м}^2,$$

а для етанолу

$$W_{\text{ког}} = 2 \cdot 22,8 = 45,6 \text{ мДж/м}^2.$$

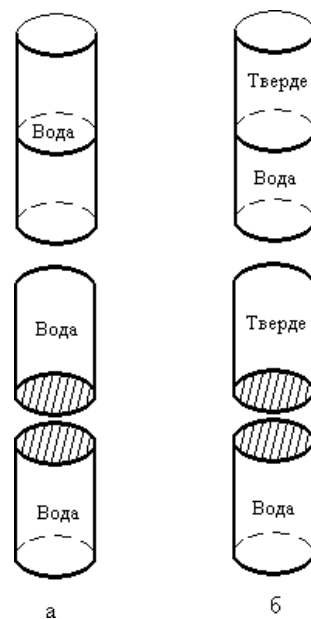


Рис. 24.3 Схеми, які ілюструють когезію (а) та адгезію (б)

Якщо розділити гетерогенну систему, наприклад вода – тверда речовина (рис. 24.3б) по поверхні поділу вода – тверде, утворюються дві нові поверхні: вода – повітря та тверде – повітря. Витрачена на це енергія дорівнює сумі поверхневих натягів на відповідних межах поділу. Одночасно зникає поверхня поділу вода – тверде, і система має вигоду енергії, рівний поверхневому натягу на межі вода – тверде. Робота, витрачена на подолання сил зчеплення між поверхнями конденсованих тіл різної природи, віднесена до одиниці поверхні, називається *роботою адгезії* (прилипання).

$$W_{\text{ад}} = \sigma_{\text{т-г}} + \sigma_{\text{р-г}} - \sigma_{\text{т-р}} \quad (24.17)$$

Це рівняння Дюпре. Воно відображує закон збереження енергії при адгезії.

Відрізняють адгезію між двома рідинами, між рідиною і твердим тілом, між двома твердиними тілами. Адгезія є результатом прагнення системи до зменшення поверхневої енергії, і тому здійснюється самодовільно.

Змочування

Це поверхнєве явище, яке полягає у взаємодії рідини з твердою поверхнею або с іншою рідиною при наявності одночасного контакту трьох фаз, що не змішуються, однією з яких є повітря. Ступінь змочування кількісно характеризують рівноважним кутом, який нанесена краплина рідини утворює з твердою поверхнею. Його визначають як *кут між поверхнею твердого тіла і дотичною у точці дотику трьох фаз* (рис. 23.4) і називають *крайовим кутом або кутом змочування* (θ), тобто, крайовий кут утворений дотичними до міжфазних поверхонь, які обмежують змочувальну рідину.

1 – рідина; 2 – газ, 3 – тверде тіло

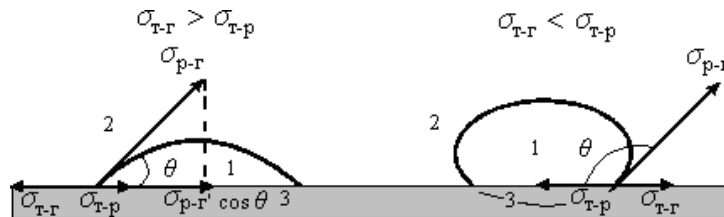


Рис. 24.4 Змочування і крайовий кут змочування

Крайовий кут завжди вимірюють з боку рідини (або полярної рідини у випадку вибіркового змочування). Він може змінюватися у межах від 0 до 180°.

Оскільки поверхневий натяг розглядається як енергія, що приходить на одиницю площі, або як сила, діюча на одиницю довжини, то усі розглянуті складові поверхневої енергії можна висловити за допомогою векторів сил. При утворенні крайового кута θ всі три сили повинні урівноважуватись. Умову рівноваги можна записати так:

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-р} + \sigma_{р-г} \cdot \cos \theta,$$

або

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{м-г} - \sigma_{м-р}}{\sigma_{р-г}} \quad (24.18)$$

де $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{р-г}$, $\sigma_{т-р}$ - поверхневі натяги відповідно на межах тверде тіло – газ, рідина – газ і тверде тіло – рідина.

Одержане співвідношення називається *рівнянням Юнга*. Величину $\cos \theta$, яка характеризує здатність рідини змочувати поверхню, називають *змочуваністю*. Чим менший кут θ і відповідно більший $\cos \theta$, тим краще змочується поверхня. Якщо кут θ тупий, тобто $\cos \theta < 0$, говорять, що поверхня не змочується даною рідиною. Таким чином, межею між змочуваністю і незмочуваністю є кут $\theta = 90^\circ$ (або $\cos \theta = 0$). Змочуваність водою деяких твердих тіл характеризується такими крайовими кутами: кварц – 0°, тальк – 69°, парафін – 106°, фторопласт – 108°. З іншого боку різні рідини неоднаково змочують одну і ту ж

поверхню. Якщо між нанесеними на поверхню водою і неполярним вуглеводнем крайовий кут менш, ніж 90° з боку води, поверхню називають *гідрофільною* або *олеофобною*. Якщо ж крайовий кут менш, ніж 90° з боку неполярного вуглеводню, то поверхню називають або *олеофільною* або *гідрофобною*.

Через труднощі виміру поверхневого натягу на межі тверде тіло – газ і тверде тіло – рідина рівняння Юнга не використовують для передбачення змочуваності. Але поєднання рівняння Юнга і рівняння Дюпре дозволяє отримати корисні співвідношення:

$$\cos\theta = \frac{W_{ад} - \sigma_{p-g}}{\sigma_{p-g}} \quad (24.19)$$

Або, приймаючи до уваги співвідношення (23.16),

$$\cos\theta = \frac{2W_{ад} - W_{ког}}{W_{ког}} \quad (24.20)$$

Із рівняння (24.20) видно, що поверхня змочується тим краще, чим менші сили когезії і чим більші сили адгезії.

Для роботи адгезії, поєднуючи (24.17) і (24.18) можна отримати рівняння.

$$W_{ад} = \sigma_{p-g} \cdot (1 + \cos\theta), \quad (24.21)$$

яке дозволяє висловити умову змочування в термінах роботи, а саме умовою змочування є:

$$W_{Ад} > 0,5W_{ког}. \quad (24.22)$$

Якщо $W_{Ад} \geq W_{ког}$ відбувається необмежене розтікання. Критерієм розтікання може служити коефіцієнт розтікання (коефіцієнт Гаркінса):

$$f = W_{Ад} - W_{ког}. \quad (24.23)$$

Якщо $f > 0$, то рідина розтікається по поверхні.

Згідно з другим законом термодинаміки, змочування є самодовільним процесом, оскільки він супроводжується зменшенням поверхневої енергії, отже при змочуванні повинно виділятися тепло. Теплота змочування може бути критерієм змочування у тих випадках, коли неможливо експериментально визначити кут θ , наприклад при змочуванні рідиною порошків.

Це має велике значення для медицини, технології ліків та інших галузей виробництва. Для визначення гідрофільності порошків за методом П.О. Ребіндера використовують відношення теплоти змочування їх водою q_1 до теплоти змочування бензолом q_2 . Гідрофільними є поверхні, для яких $q_1/q_2 > 0$.

Капілярні явища

При змочуванні відбувається викривлення поверхні, яке змінює властивості поверхневого шару. Існування надлишку вільної енергії на викривлених по-

верхнях приводить до так званих *капілярних явищ*, пов'язаних з тим, що тиск у двох об'ємних фазах, розділених викривленою поверхнею, виявляється різним у стані рівноваги. Це явище особливо істотне для мікрогетерогенних систем, які характеризуються великою кривизною

Кривизна приводить до зміни площі і положення міжфазної поверхні. Якщо дві об'ємні фази α і β , розділені сферичною поверхнею (рис. 24.5), знаходяться у стані рівноваги при $T = \text{const}$, наприклад, пухирець газу (α) у рідкому середовищі (β), або крапля рідини (α) у фазі пари (β), і переносу речовини із фази в фазу не відбувається, тобто $dn_i = 0$, то згідно з рівнянням (24.13)

$$dF = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma ds \quad (24.24)$$

У стані рівноваги при сталому загальному об'ємі і температурі, $dF = 0$. З урахуванням, що $dV^\alpha = -dV^\beta$ із рівняння (24.24) знайдемо:

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \sigma \cdot ds/dV^\alpha \quad (24.25)$$

де Δp – різниця тисків; ds/dV^α – кривизна поверхні.

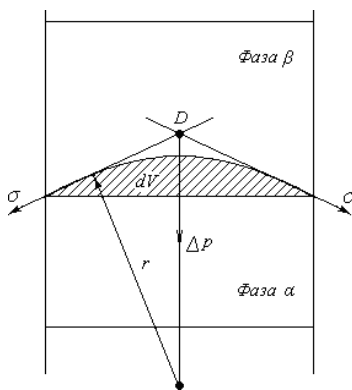


Рис. 24.5 Ілюстрація впливу кривизни міжфазної поверхні на внутрішній тиск рідких фаз.

Рівняння (24.25) в загальному вигляді відтворює вплив кривизни поверхні на внутрішній тиск фаз, з нього випливає, що фази, розділені викривленою поверхнею, можуть знаходитися у рівновазі тільки при різних тисках усередині фаз: $p^\alpha > p^\beta$. Враховуючи, що $V^\alpha = 4/3\pi r^3$ і $s = 4\pi r^2$, де r – радіус кривизни, отримаємо:

$$ds/dV^\alpha = 2\sigma/r \quad (24.26)$$

Підстановка співвідношення (24.26) в (24.27) дає рівняння Лапласа:

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = 2\sigma/r \quad (24.27)$$

Різницю $p^\alpha - p^\beta = \Delta p$ називають *капілярним тиском*.

Оцінимо величину капілярного тиску для краплі води з радіусом $r = 10^{-7}$ м, рівноважної з парою:

$$\Delta p = 2 \cdot 73 \cdot 10^{-3} / 10^{-7} \approx 15 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Необхідно пам'ятати, що незалежно від агрегатного стану фаз, у стані рівноваги тиск з *увігнутої* сторони завжди більший, ніж з *випуклої*. Рівняння (24.27) дає підставу для експериментального виміру поверхневого натягу на межі рідина - газ σ_{p-g} методом максимального тиску пухирця. Для ізотермічного процесу утворення кривизни в однокомпонентній двофазній (α і β) системі, ґрунтуючись на основних рівняннях термодинаміки і враховуючи рівняння Лапласа (24.27), отримаємо такий вираз для зміни хімічного потенціалу

$$d\mu = V_m dp = V_m d(2\sigma/r), \quad (24.28)$$

де V_m – молярний об'єм рідини.

Якщо вважати молярний об'єм рідини незмінним в процесі утворення кривизни, то проінтегрувавши рівняння (24.28) від плоскої поверхні ($r = \infty$) до викривленої (з радіусом r), будемо мати

$$\mu^r - \mu^0 = (2\sigma V_m) / r,$$

де μ^0 – значення хімічного потенціалу над плоскою поверхнею.

З урахуванням того, що в умовах рівноваги $\mu^{r,p} = \mu^{r,p}$ одержимо важливе співвідношення, називане рівнянням Томсона (Кельвіна)

$$RT \ln \frac{p^r}{p^s} = \pm \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (24.29)$$

Як висновок із закону Томсона впливає явище ізотермічної перегонки, яке полягає у випаровуванні дрібних крапель і конденсації пари на краплях більшого розміру та плоских поверхнях.

Над увігнутим меніском навпаки тиск пари p^r менший, ніж p^0 . Одним з важливих наслідків існування капілярного тиску є *підняття (опускання) рідини у капілярах*.

Кривизна виникає внаслідок взаємодії рідини із стінками судин (адгезія, змочування). Особливості поведінки рідини у капілярних судинах залежить від того, змочує чи ні рідина стінки судини.

На рисунку (24.6а) зображено капіляр, внутрішня поверхня якого гідрофілізована і змочується, так що поверхня рідини має негативну кривизну, тому додатковий тиск Лапласа прагне розтягнути рідину (тиск направлений до центру кривизни) і піднімає її в капілярі. Кривизна поверхні рідини в другому капілярі (рис. 24.6б) позитивна, додатковий тиск направлений усередину рідини, внаслідок чого рідина опускається. У стані рівноваги лапласовський тиск дорівнює гідростатичному тиску стовпчика рідин висотою h .

$$\Delta p = \pm 2\sigma/r = (\rho - \rho_0)gh, \quad (24.30)$$

де ρ – густина рідини;

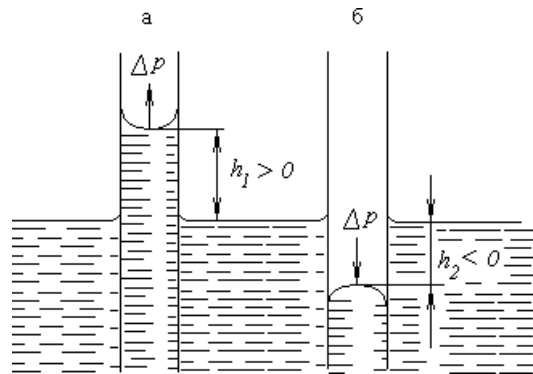
ρ_0 – густина газової фази;

g – прискорення вільного падіння; r – радіус меніску.

Щоб висоту капілярного підняття зв'язати з характеристикою змочування,

радіус меніску слід висловити через кут змочування і радіус капіляру r_0 . На рисунку (24.7) видно, що $r_0 = r \cdot \cos \theta$. Тоді висоту капілярного підняття можна висловити у вигляді формули Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0(\rho - \rho_0)g} \quad (24.31)$$



а – $\cos \theta > 0$; б – $\cos \theta < 0$

Рис. 24.6 Капілярне підняття рідини.

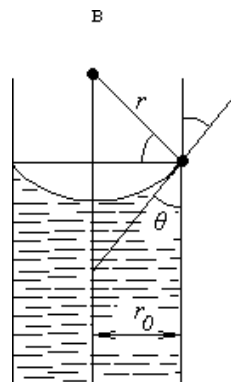


Рис. 24.7 Зв'язок радіусу кривизни меніску r з радіусом капіляру r_0 .

При відсутності змочування $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$, рівень рідини опускається на величину h .

Малий крайовий кут для води і нищих вуглеводнів на стінці скляного капіляру дає підставу зважати його рівним нулеві (з похибкою у розрахунку висоти h , меншою, ніж 1,5%). Такий розрахунок, наприклад, для води ($\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $\rho = 1000$ кг/м³) показує, що в капілярах радіуса $r_0 = 1$ мкм вона піднімається на висоту

$$h = \frac{2 \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 9,81 \cdot 10^3} \approx 15 \text{ м}$$

Вимір висоти капілярного підняття – один із методів виміру поверхневого натягу на межі рідина – газ.

Капілярним підняттям рідин пояснюється низка відомих явищ і процесів: просочення бумаж, тканин, підйом води із гранту по стовбурах рослин, процеси кровообігу по кровоносним судинам.

24.3 Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса та його аналіз

Види адсорбції та її кількісні характеристики

Прагнення поверхневої енергії до самодовільного зменшення проявляється, як було показано, у зменшенні міжфазної поверхні або поверхневого натягу. До явищ, які відбуваються внаслідок самодовільного зменшення поверхневого натягу, відноситься адсорбція. *Адсорбція це процес самодовільного перерозподілу компонентів системи між об'ємом фази і поверхневим шаром.* При адсорбції у багатоконпонентних системах внаслідок перерозподілу у поверхневий шар потрапляє той компонент, котрий зменшує поверхневий чи міжфазний натяг. В однокомпонентній системі при формуванні поверхневого шару відбувається зміна його структури (згущення, ущільнення), котру називають *автоадсорбцією*.

З точки зору термодинаміки адсорбція є самодовільним процесом вирівнювання хімічних потенціалів в об'ємі системи і в поверхневому шарі, який відбувається внаслідок прагнення до мінімуму вільної енергії Гіббса усієї системи.

Адсорбція може бути і результатом хімічної взаємодії компонента з поверхнею речовини (хемосорбція).

Адсорбція явище розповсюджене у природі, вона відіграє важливу роль у процесах життєдіяльності рослинних і тваринних організмів і людини. Велике значення має адсорбція для колоїдної хімії, гетерогенного каталізу, фармації.

Більш щільну фазу (яка визначає форму поверхні, на якій відбувається адсорбція) називають *адсорбентом*. Адсорбент може бути твердим і рідким. Речовина, яка перерозподіляється, зазвичай знаходиться і газоподібній або рідкій фазі і називається *адсорбтивом (адсорбатом)*. Зворотний процес переходу речовини із поверхневого шару у об'єм фази називають *десорбцією*.

В залежності від агрегатного стану суміжних фаз, котрий надає певної особливості явищу адсорбції, розрізняють адсорбцію на межі рідкий розчин – газ, адсорбцію газів на твердих адсорбентах, адсорбцію розчинених речовин на межі твердий адсорбент – рідина.

Кількість адсорбованої речовини визначають експериментально, вимірюючи тиск або концентрацію адсорбтива до і після адсорбції.

Для кількісної характеристики адсорбції використовують:

- надлишок речовини у поверхневому шарі, віднесений до одиниці площі поверхні (гіббсовська адсорбція) Γ (моль/м²) або одиниці маси адсорбенту (моль/кг).

- кількість адсорбтиву, що міститься в об'ємі адсорбційного шару і припадає на одиницю поверхні адсорбенту A (моль/м²) або одиниці маси адсорбенту a (моль/кг).

Значення A не збігається із величиною гіббсовської адсорбції Γ , тому що воно дорівнює загальній кількості адсорбтиву у поверхневому шарі, а Γ – надлишок порівняно з об'ємом фази. Але, якщо кількість адсорбтиву в об'ємі набагато менша, ніж у поверхневому шарі, то можна вважати $A \approx \Gamma$.

Внаслідок адсорбції відбувається насичення частини незбалансованих сил взаємного притягання, яке приводить при $p = \text{const}$ до зменшення енергії Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$), а при $V = \text{const}$ до зменшення енергії Гельмгольца ($\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$). Якщо взяти до уваги, що адсорбовані молекули утримуються поверхнею, а не рухаються вільно, то це означає, адсорбція супроводжується зниженням ентропії ($\Delta S < 0$). Звідси випливає, що $\Delta H < 0$, тобто адсорбція є екзотермічним процесом.

Теплота адсорбції є важливою термодинамічною характеристикою процесу адсорбції. Вона може бути мірою інтенсивності сил взаємодії молекул адсорбтиву з поверхнею абсорбенту.

Виклад фундаментального адсорбційного рівняння Гіббса і його аналіз

Скориставшись об'єднаним рівнянням першого і другого закону термодинаміки для поверхневого шару:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum \mu_i^s dn_i^s \quad (24.32)$$

і враховуючи, що це диференціальне рівняння однорідне і першого порядку відносно екстенсивних величин, які стоять під знаком диференціалу, його можна інтегрувати при сталих значеннях інтенсивних величин і отримати

$$U^s = T^s S^s + \sigma s + \sum \mu_i^s n_i^s \quad (24.33)$$

Розглядаючи тепер будь-які можливі зміни стану, одержимо вираз для повного диференціалу:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum \mu_i^s dn_i^s + S^s dT + s d\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s \quad (24.34)$$

Оскільки рівняння (24.32) і (24.34) відображають одне і теж, то вони сумісні тільки за умови:

$$S^s dT + s d\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (24.35)$$

Для ізотермічних процесів у двохкомпонентних системах маємо:

$$s d\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (24.36)$$

або, розділивши на s , отримаємо:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (24.37)$$

(індекс 1 – розчинник, 2 – розчинена речовина).

Отримане рівняння (24.37) має рішення тільки за умови, якщо переважає адсорбція одного з компонентів, наприклад $\Gamma_1 = 0$. Тоді

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (24.38)$$

Враховуючи, що $d\mu_2 = RT \cdot d \ln a_2$, маємо

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2} \quad (24.39)$$

$$\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right) \quad (24.40)$$

Рівняння (24.40) це одне з фундаментальних рівнянь колоїдної хімії – адсорбційне рівняння Гіббса у загальному вигляді. Для розбавлених розчинів $a \approx c$, де c – рівноважна концентрація розчиненої речовини у об'ємі розчину, і рівняння зазвичай застосовують у менш строгій формі:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) \quad (24.41)$$

Рівняння Гіббса справедливе для будь-яких меж поділу фаз. Для розрахунку адсорбції за рівнянням (24.41) необхідно знати похідну $d\sigma/dc$, яку знаходять із експериментально отриманої залежності $\sigma = f(c)$. Але на сьогодні не існує надійних прямих методів вимірювання поверхневого натягу на межі твердих тіл з газом або розчином, тому рівняння Гіббса практично застосовується для розрахунку адсорбції тільки на поверхні рідина – газ.

З рівняння Гіббса випливає, що при $-d\sigma/dc > 0$ (тобто, поверхневий натяг зменшується із збільшенням концентрації розчиненої речовини) адсорбція позитивна ($\Gamma > 0$), тобто, речовина накопичується у поверхневому шарі. При $-d\sigma/dc < 0$ речовина накопичується у об'ємі фази, адсорбція негативна тобто, $\Gamma < 0$. Якщо $-d\sigma/dc = 0$, то $\Gamma = 0$, адсорбція не відбувається. Таким чином, причиною адсорбції є здатність розчинених речовин зменшувати поверхневий натяг.

24.4 Поверхнева активність. Залежність її від природи поверхнево-активних речовин (ПАР) та концентрації.

Величина $-d\sigma/dc$ може служити характеристикою поведінки речовини при адсорбції. Щоб усунути вплив концентрації на похідну і надати цій величині властивості характеристичної сталої, беруть її граничне значення при $c \rightarrow 0$; (на рисунку 24.7 це відповідає тангенсу кута φ_0):

$$g = - (d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} \quad (24.42)$$

Цю величину називають *поверхневою активністю*. Поверхнева активність є важливою адсорбційною характеристикою речовин, яка визначає їх властивості і галузь використання. Одиницею вимірювання поверхневої активності для неелектролітів є Дж·м/моль або Н·м²/моль. Фізичний сенс поверхневої активності полягає у тому, що вона є силою, яка утримує речовину на поверхні, розрахованою на одиницю гіббсовської адсорбції.

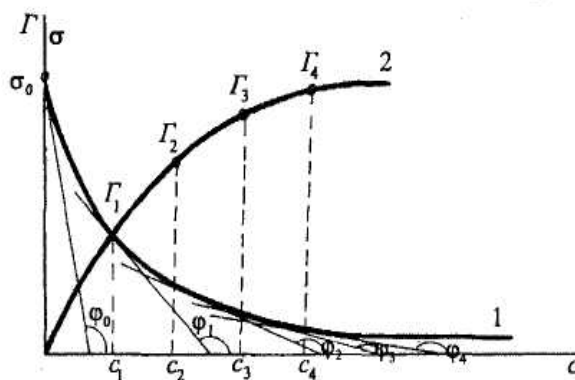
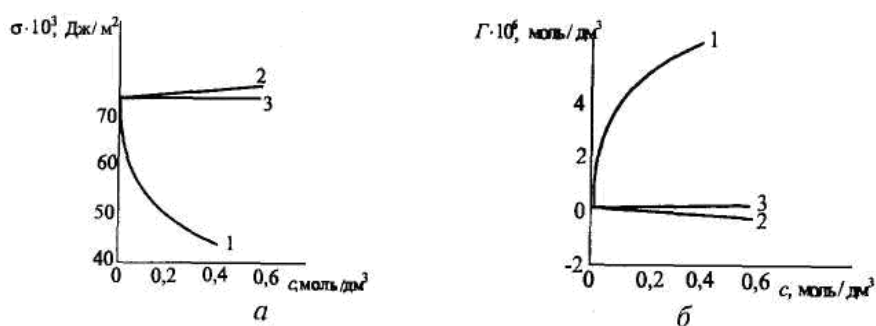


Рис. 24.7 Ізотерма поверхневого натягу (1) та ізотерма адсорбції (2)

Поверхнева активність застосовується і для визначення величини адсорбції. Для розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(c)$ необхідно по ізотермі поверхневого натягу $\sigma = f(c)$, побудованій за експериментально отриманими значеннями поверхневого натягу для розчинів різних концентрацій визначити величини поверхневої активності. Схема графічного розрахунку показана на рисунку 24.7. В декількох точках кривої $\sigma = f(c)$, що відповідають концентраціям c_1, c_2, c_3 тощо, проводять дотичні і визначають тангенси кута нахилу ϕ їх до осі абсцис, які дорівнюють значенням похідних $-d\sigma/dc$. Підставляючи їх у рівняння Гіббса, одержують величини $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ тощо, за якими будують ізотерму адсорбції.

Поверхнева активність, як і гіббсовська адсорбція, може бути позитивною і негативною. Абсолютне значення і її знак залежать як від природи адсорбованої речовини, так і розчинника. Якщо по мірі збільшення концентрації розчиненої речовини поверхневий натяг на межі поділу фаз зменшується, то речовину називають *поверхнево-активною (ПАР)*. Речовини, які збільшують поверхневий натяг, називають *поверхнево-інактивними*. Це пояснюється тим, що енергія взаємодії таких молекул з молекулами розчинника більша, ніж енергія взаємодії молекул розчинника між собою. Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до межі поділу вода – повітря є неорганічні електроліти, які добре розчинюються у воді і сильно гідратуються. Збільшення поверхневого натягу при цьому невелике. Існують також індиферентні речовини, які не змінюють поверхневий натяг розчинника. На рисунку 24.8 показана залежність поверхневого натягу (а) і адсорбції (б) від концентрації для речовин різних типів.

Термін «поверхнево-активні речовини» (ПАР) зазвичай застосовують до специфічних речовин, які мають велику поверхневу активність відносно води, що пояснюється особливістю будови їх молекул. Молекули ПАР мають *дифільну* будову: містять неполярну частину і полярну. Неполярна частина це аліфатичний або ароматичний радикал. Полярна частина – будь-яка функціональна група із значним дипольним моментом: - COOH, - OH, -O-, -NH₂, - SO₂OH тощо. Схема будови такої дифільної молекули зображена на рисунку 24.9.



1 – поверхнево-активна речовина; 2 - поверхнево-інактивна речовина; 3 - індиферентна речовина

Рис. 24.8 Залежність поверхневого натягу (а) і гіббсовської адсорбції від концентрації розчиненої речовини для речовин різних типів

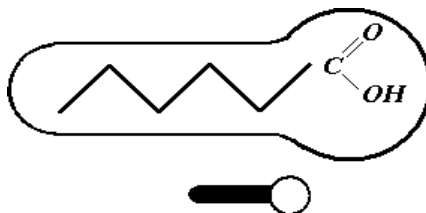


Рис. 24.9 Схема будови дифільної молекули ПАР

Така будова забезпечує малу розчинність у воді і малий поверхневий натяг. Вуглеводні радикали виштовхуються із води на поверхню, а полярна група втягується у воду. Зменшення вільної поверхневої енергії обмежує розміри поверхневого шару товщиною в одну молекулу – утворюється *мономолекулярний шар*. Поверхневий натяг води зменшується з 73 приблизно до 30 мДж/м², наближаючись до поверхневого натягу чистої рідкої ПАР. Це означає, що у поверхневому шарі концентрація ПАР у десятки тисяч разів перевищує концентрацію ПАР у об'ємі фази. Ця особливість дозволяє зневажати різницю між величиною адсорбції A і величиною гіббсовської адсорбції Γ , тобто $A \approx \Gamma$. В решті решт, утворюється насичений адсорбційний шар, у якому вся поверхня води вкрита вуглеводними ланцюжками (рис. 24.10).

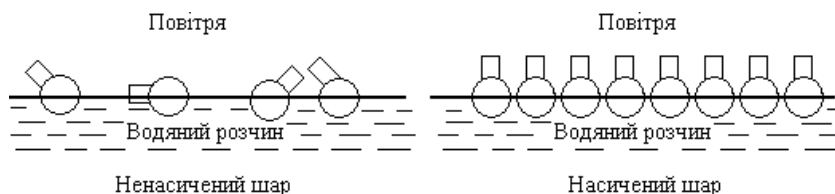


Рис. 24.10 Розташування молекул ПАР в адсорбційному шарі

Поверхнева активність залежить від природи поверхнево-активної речовини; при цьому важлива збалансованість молекули так званий гідрофільно – ліпофільний баланс (ГЛБ): сильно полярна група повинна урівноважуватись

довгим радикалом, а слабо полярна група – коротким радикалом. У межах гомологічного ряду, згідно з правилом Дюкло - Траубе, збільшення довжини вуглеводного радикалу на одну CH_2 -групу збільшує поверхневу активність у 3 - 3,5 рази.

Типові ПАР містять від 12 до 20 вуглецевих атомів у радикалах. Поверхнева активність залежить і від поверхневого натягу чистого розчинника. Чим більший поверхневий натяг розчинника, тим більший ефект його зниження виявляють ПАР.

При малих концентраціях ПАР зниження поверхневого натягу пропорційне концентрації

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \equiv -(\sigma - \sigma_0) = (-d\sigma/dc) \cdot c = g \cdot c \quad (24.43)$$

де σ_0 і σ - поверхневий натяг розчинника і розчину відповідно; c – концентрація розчину ПАР.

Адсорбція в таких умовах теж пропорційна концентрації:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) = \frac{g}{RT} c \quad (24.44)$$

При збільшенні концентрації пропорційність перестає додержуватися. У цій області концентрацій можна скористатися емпіричним рівнянням Б. А. Шишковського:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(bc + 1), \quad (24.45)$$

де a і b – емпіричні сталі. Причому $a = RT\Gamma_{\max}$ є константою гомологічного ряду. Коефіцієнт b називають питомою капілярною сталою, він визначає крутість залежності $\Gamma = f(c)$ і має певне значення для кожного члену гомологічного ряду.

$$b = \frac{g}{a} = \frac{g}{RT\Gamma_{\max}} \quad (24.46)$$

Продиференціювавши рівняння Шишковського (24.45) за концентрацією, отримаємо

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\Gamma_{\max} \frac{b}{bc + 1} \quad (24.47)$$

Підставляючи останній вираз у рівняння Гіббса одержимо ще одну форму рівняння ізотерми адсорбції

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bc}{bc + 1} \quad (24.48)$$

Якщо позначити b через K отримаємо відоме в теорії адсорбційних про-

цесів рівняння Легмюра, одержане автором на підставі молекулярно-кінетичних уявлень, а не законів термодинаміки:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{Kc + 1} \quad (24.49)$$

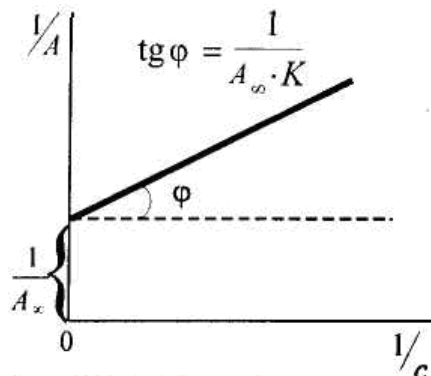


Рис. 24.11 Лінійна форма ізотерми адсорбції Легмюра.

Для визначення констант $\Gamma_{\max}$ і K рівняння Легмюра перетворюють на лінійну залежність, наприклад, у вигляді:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot c \quad (24.50)$$

і будують залежність $c/\Gamma = f(c)$, зображену на рисунку (24.11), за якою легко знайти значення констант.

Із одержаних таким чином констант можна визначити реальні розміри молекули ПАР.

24.5 Хімічна структура та класифікація ПАР

Відмітною ознакою структури молекул ПАР є наявність у молекул гідрофільної і олеофільної частини. За здатністю до дисоціації у водних розчинах ПАР розділяють на *іоногенні* та *неіоногенні*. У свою чергу іоногенні ПАР розділяють на аніонні, катіонні і амфолітні (амфотерні).

Аніонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. Саме такі ПАР складають більшу частину світового виробництва усіх ПАР. До їх складу належать:

- а) карбонові кислоти та їх солі (мила) загальної формули RCOOM (де М - метал). Наприклад, стеарат натрію $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, олеат натрію $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$;
- б) алкілсульфати ROSO_2OM ;
- в) алкіларилсульфонати RArSO_2OM .

У кислих середовищах солі карбонових кислот переходять у малодисоційовані і малорозчинні кислоти, а у присутності деяких катіонів (кальцій, магній) утворюють нерозчинні солі, що знижує ефективність їх дії як ПАР, особливо погіршує їх миючу дію. Більшу перевагу стосовно цього мають

алкілсульфонати і алкілсульфати, котрі є солями сильних кислот, і тому можуть застосовуватись у кислих і сольових розчинах.

Катіонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіону. До них відносять:

а) солі первинних, вторинних і третинних аліфатичних і ароматичних амінів;

б) солі алкілзаміщених амонієвих основ.

Катіонні ПАР погано розкладаються у природних умовах і найбільш токсичні серед ПАР; їх часто застосовують як бактерицидні, фунгіцидні, дезінфікуючі засоби.

Амфолітні ПАР мають дві функціональні групи, одна з яких має кислий, а друга основний характер, наприклад, карбоксильну і аміногрупу. В залежності від рН середовища амфолітні ПАР виявляють аніонактивні або катіонактивні властивості. Характерні приклади – амінокислоти, білки та інші природні ПАР.

Неіоногенні ПАР не дисоціюють у розчинах на іони. Методи їх отримання ґрунтуються на реакції приєднання етиленоксиду до спиртів, карбонових кислот, алкілфенолів і інших сполук. Наприклад, $\text{RO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$; $\text{RCOO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$.

Змінюючи довжину поліоксиетиленового ланцюга, можна регулювати їхні колоїдно-хімічні властивості. Ці ПАР можна застосовувати у будь-яких середовищах.

До недоліків неіоногенних ПАР, у складі яких міститься ароматичний радикал, слід віднести повільне розкладання і як наслідок накопичення у навколишньому середовищі.

24.6 Дія та застосування ПАР

Поведінка ПАР у розчинах залежить від природи розчинника. В залежності від поведінки у воді ПАР розділяють на істинно розчинні і колоїдні.

До перших відносять дифільні органічні сполуки з невеликим вуглеводневим радикалом. Ці речовини застосовуються як змочувателі, спінювачі, диспергатори - речовини, які полегшують утворення нової поверхні.

Колоїдні ПАР відрізняються високою поверхневою активністю і здатністю при певній концентрації, яка зветься *критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)*, самодовільно створювати асоціати дифільних молекул, відповідним чином орієнтованих – так звані *міцели ПАР*, внаслідок чого утворюється термодинамічно усталені гетерогенні дисперсні системи. Рівноважні переходи, які відбуваються в системі, можна зобразити схемою:

Молекулярний Міцелярна Структурована Тверде
розчин ↔ система ↔ міцелярна система ↔ тіло

Міцели ПАР, на відміну від міцел ліофобних золів, термодинамічно стабільні і не змінюються, доки під дією певних чинників не зсунеться рівновага в системі.

Поверхнево-активні речовини зайняли важливе місце у виробництві м'яких лікарських форм як стабілізатори і солюбілізатори. Застосування їх для медичних цілей висуває ряд вимог:

- відсутність токсичності;
- стійкість проти впливу мікроорганізмів і в процесі зберігання, відсутність запаху, смаку і забарвлення;
- доступність і можливість одержання з вітчизняною сировини;
- ефективна стабілізуюча, солюбілізуюча, змочувальна і миюча здатність.

З аніонактивних ПАР у фармації застосовують мила. Мила служать емульгаторами, солюбілізаторами, стабілізаторами мазей і кремів. Катіонактивні ПАР використовують у фармації як бактерицидні, фунгіцидні і дезінфікуючі засоби.

Широко застосовуються у фармацевтичній практиці малорозчинні в оліях неіоногенні ПАР, утворені на основі одноатомних спиртів аліфатичного ряду: додецилового $C_{12}H_{25}OH$, тетрадецилового $C_{14}H_{29}OH$, октадецилового $C_{18}H_{37}OH$. Вони є ефективними емульгаторами емульсій II роду (тобто олія/вода).

Особливої уваги заслуговують жирощукри (складні естери сахарози й одноосновних вищих карбонових кислот). Вони не подразнюють слизові оболонки, не викликають печіння очей, їх використовують для утворення кишково розчинних покриттів на таблетках з метою захисту їх від впливу шлункового соку. Таким чином, застосування ПАР має істотне значення для фармацевтичної промисловості.

За фізико-хімічним впливом на поверхню поділу фаз і дисперсну систему ПАР поділяють на такі групи:

- а) ПАР, що адсорбуються на межі рідина – газ: змочувателі, піноутворювачі, піногасники.
- б) ПАР, що адсорбуються на межі поділу конденсованих фаз рідина – рідина чи рідина - тверде: регулятори вибіркового змочування, флотоагенти, інгібітори корозії, адсорбційні знижувачі твердості, стабілізатори мастил.
- в) ПАР, молекули яких мають різну хімічну природу, але розвинуту просторову будову, здатні утворювати желеподібні структури (білки, полівініловий спирт). Вони використовуються для стабілізації концентрованих суспензій (паст), емульсій, пін.
- г) ПАР з явно виявленою миючою дією - детергенти.

25 Природа, класифікація, одержання та очищення колоїдних систем

25.1 Загальні ознаки та властивості дисперсного стану

Колоїдні системи – це такі системи, в яких розподіляється одна речовина в іншій, при цьому окремі частинки становлять собою агрегати, що складаються з багатьох молекул.

Складними колоїдними системами є рослинні та тваринні організми, а життєві процеси мають колоїдно-хімічний характер. У фармації для необхідно-

го впливу біологічно активної речовини на осередок ураження, як лікарські форми, застосовують емульсії, мазі, пасти, порошки тощо. Тому вивчення властивостей таких систем і способів їх одержання дає можливість визначити раціональну технологію їх виготовлення, умови зберігання, запропонувати можливий механізм терапевтичної дії.

Складовими колоїдних (дисперсних) систем є дисперсна фаза і дисперсійне середовище

Дисперсна фаза – це речовина, яка розподілена і роздроблена.

Дисперсійне середовище – це речовина, в якій диспергована дисперсна фаза.

Основними особливостями колоїдних систем є гетерогенність і дисперсність. Гетерогенність це якісна ознака таких систем. Дисперсність кількісна ознака, яка характеризує ступень роздрібненості чи величину міжфазної поверхні, хоча зміна дисперсності може привести до зміни багатьох якісних характеристик.

Дисперсні системи з однаковими за розмірами частинками називаються монодисперсними, а з неоднаковими – полідисперсними.

Для кількісної характеристики дисперсності використовують декілька показників:

- середній (d), мінімальний (d_{min}), і максимальний (d_{max}) розмір (діаметр) дисперсних частинок;

- питома поверхня дисперсної фази ($s_{пит}$) - відношення площі поверхні s частинки до її об'єму V , або маси m : $s_{пит} = s / V$ або $s'_{пит} / m$. У першому випадку питому поверхню вимірюють у m^{-1} , в другому – у m^2/kg . Отже, питома поверхня – це сумарна поверхня всіх частинок, загальний об'єм яких складає $1m^3$, або загальна маса – $1 kg$. Для дисперсних частинок сферичної або кубічної форми з ребром довжиною d питома поверхня

$$s_{пит} = 6 / d; \quad s'_{пит} = 6 / \rho d. \quad (25.1)$$

- дисперсність (D) - величина, зворотна розміру частинки:

$$D = 1 / a, \quad (25.2)$$

де a – лінійний розмір частинки. Дисперсність вимірюють у m^{-1} .

В загальному вигляді:

$$s_{пит} = k/a = kD \quad (25.3)$$

де k – коефіцієнт, залежний від форми частинок.

Реальні колоїдні системи полідисперсні. Для них питому поверхню розраховують за формулою:

$$s_{пит} = \frac{\int_{a_{min}}^{a_{max}} kda}{V} \quad (25.4)$$

25.2 Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи вельми різноманітні, їх класифікують за різними ознака-

ми.

Класифікація за дисперсністю

В залежності від середнього розміру d дисперсних частинок виділяють три групи дисперсних систем:

- ультрамікрогетерогенні, або колоїднодисперсні, або наносистеми, $d = 10^{-9} - 10^{-7}$ м;
- мікрогетерогенні $d = 10^{-7} - 10^{-4}$ м;
- грубодисперсні $d > 10^{-4}$ м.

Класифікація за агрегатним станом

За агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища всі дисперсні системи можна розділити на вісім типів, представлених в таблиці 25.1. Дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем мають назву *аерозолі*, з рідким – *ліозолі*. У свою чергу ліозолі розділяють на *гідрозолі* та *органозолі*.

Таблиця 25.1- Типи дисперсних систем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення системи	Приклади
Рідина	Газ	Р / Г	Аерозоль (туман, аерозолі рідких ліків)
Тверде тіло	Газ	Т / Г	Аерозоль (дим, пил, порошки, аерозолі твердих ліків)
Газ	Рідина	Г / Р	Ліозоль (піни, газові емульсії)
Рідина	Рідина	Р / Р	Ліозоль (емульсії, лікарські емульсії)
Тверде тіло	Рідина	Т / Р	Ліозоль, суспензії
Газ	Тверде тіло	Г / Т	Тверді піни, пемза, пористі матеріали, мембрани
Рідина	Тверде тіло	Р / Т	Капілярні системи, гелі
Тверде тіло	Тверде тіло	Т / Т	Композиційні матеріали, сплави, мінерали

Класифікація за структурою

За цією ознакою дисперсні системи розділяють на *вільнодисперсні* і *зв'язнодисперсні*. До вільнодисперсних належать безструктурні системи (суспензії, емульсії, золі), в яких частинки дисперсної фази не пов'язані в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщуватися під впливом теплового руху або сили тяжіння. У зв'язнодисперсних системах частинки утворюють просторову структуру і не можуть вільно переміщуватися. До таких систем належать гелі, капілярно-пористі тіла, мембрани, драглі.

Класифікація за міжфазною взаємодією

В залежності від характеру взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем розрізняють системи *ліофільні* та *ліофобні*. Сухий залишок ліофільних систем здатний спонтанно диспергуватися в дисперсійному середовищу. До таких систем належать розчини ПАР, високомолекулярних сполук і мікроемульсії. В ліофобних системах самодовільне диспергування не відбувається. До них належать типові колоїдні розчини з яскраво вираженою гетерогенністю.

Класифікація за структурою

За цією ознакою дисперсні системи розділяють на *вільнодисперсні* і *зв'язнодисперсні*. До вільнодисперсних належать безструктурні системи (суспензії, емульсії, золі), в яких частинки дисперсної фази не пов'язані в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщуватися під впливом теплового руху або сили тяжіння. У зв'язнодисперсних системах частинки утворюють просторову структуру і не можуть вільно переміщуватися. До таких систем належать гелі, капіляро-пористі тіла, мембрани, драглі.

Класифікація за міжфазною взаємодією

В залежності від характеру взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем розрізняють системи *ліофільні* та *ліофобні*. Сухий залишок ліофільних систем здатний спонтанно диспергуватися в дисперсійному середовищу. До таких систем належать розчини ПАР, високомолекулярних сполук і мікроемульсії. В ліофобних системах самодовільне диспергування не відбувається. До них належать типові колоїдні розчини з яскраво вираженою гетерогенністю.

25.3 Одержання колоїдних систем

Дисперсні системи можна одержати двома способами: подрібненням твердих чи рідких речовин у відповідному середовищі або утворенням частинок дисперсної фази з окремих молекул, атомів або іонів. Відповідно до цього існують *диспергаційні* і *конденсаційні* методи одержання дисперсних систем.

У світовому виробництві різних речовин і матеріалів процеси диспергування і конденсації посідають одне із головних місць. Мільярди тон сировини і продуктів одержують у вільнодисперсному стані щорічно. Це зумовлено особливостями речовини у дисперсному стані, котрі забезпечують зручність дозування, фасовки, транспортування, зростання швидкості хімічних реакцій і процесів розчинення, адсорбції, екстракції, тощо, дають можливість одержувати однорідні матеріали при складанні сумішей. За останні роки стрімко зріс випуск аерозольних, емульсійних, пастоподібних продуктів: кремів, паст, мастил, парфумів, лікарських препаратів, засобів захисту рослин.

Отримання колоїдних систем вимагає малої розчинності дисперсної фази у дисперсійному середовищі. Крім того, в процесі отримання слід вирішити такі задачі:

- розподілити дисперсні частинки у дисперсійному середовищі до необхідної концентрації;
- стабілізувати дисперсну систему, щоб зберегти її структуру і властивості протягом певного часу;
- провести очистку дисперсної системи від різних домішок.

Слід зазначити, що утворення дисперсних систем супроводжується виникненням нової поверхні, тобто збільшенням питомої поверхні речовин і матеріалів у тисячі разів. Тому одержання дисперсних систем потребує витрати енергії.

Диспергування – це подрібнення, при якому утворюється гетерогенна система з великою питомою поверхнею. Для руйнування твердого тіла чи рідини і отримання нової поверхні необхідно подолати когезійні сили, які зумовлюють цілісність певного об'єму твердого тіла чи рідини. Тверде тіло під дією зовнішніх сил спочатку деформується, а потім руйнується. Отже роботу, необхідну для диспергування, можна поділити на дві складових: роботу об'ємного деформування $W_{\text{деф}}$ та роботу утворення нової поверхні $W_{\text{пов}}$. Згідно з рівнянням Ребіндера:

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{пов}} = k \cdot V + \sigma \cdot \Delta s, \quad (25.5)$$

де k – коефіцієнт, котрий дорівнює роботі об'ємного деформування одиниці об'єму твердого тіла;

V - об'єм тіла;

σ – поверхневий натяг;

Δs – збільшення поверхні, або площа утвореної поверхні.

Робота об'ємного деформування пропорційна об'єму тіла, а робота утворення нової поверхні пропорційна його початковій поверхні, так що рівняння Ребіндера можна надати як:

$$W = k_1 \cdot d^3 + k_2 \cdot \sigma \cdot d^2, \quad (25.6)$$

де k_1, k_2 – коефіцієнти пропорційності; d – лінійний розмір.

Із співвідношення (25.6) випливає, що при великих розмірах тіла можна зневажати роботою утворення поверхні, а при малих значеннях d можна зневажати роботою об'ємного деформування.

Для зменшення витрат енергії на подрібнення матеріалів застосовують мокре диспергування з додаванням ПАР - адсорбційних знижувачів твердості, які, утворюючи на поверхні мікротріщин двохмірну газоподібну плівку, сприяють подрібненню матеріалу і водночас стабілізують дисперсний стан.

Для диспергування широко застосовують механічні апарати: дробарки, кульові млини, ступки, вальці, струшувачі, ультразвукові та вібраційні апарати. Для отримання емульсій рідини інтенсивно перемішують, або піддають дії ультразвуку чи вібрацій. Для одержання монодисперсних емульсій рідину дис-

першої фази протискують крізь отвори необхідного діаметру під великим тиском у дисперсійне середовище.

До диспергаційних методів умовно можна віднести і *пептизацію* – хімічне диспергування. Пептизація – це перехід у колоїдний розчин осадів, утворених при коагуляції. Свіжий осад можна перевести у золь внаслідок промивання його розчинником, оскільки видаляються речовини, які сприяли агрегації частинок, і останні переходять у розчин. Можна осад обробити розчином електроліту або розчином ПАР.

Однак диспергаційні методи не можуть використовуватися для одержання нанодисперсних систем. Такі системи можуть бути одержані тільки за допомогою коденсаційних методів.

Конденсаційні методи базуються на процесах виникнення нової фази з молекулярно диспергованої речовини – молекул, іонів чи атомів у гомогенній фазі.

Утворення гетерогенної системи із гомогенної потребує пересичення гомогенної фази, тобто переводу її у метастабільний стан для попередньої компенсації надлишку вільної енергії Гіббса, необхідного для побудови поверхні розділу фаз.

Ступінь пересичення для пари і розчину висловлюється співвідношеннями

$$\gamma = p/p_s \text{ та } \gamma = c/c_s \quad (25.7)$$

де p – тиск пересиченої пари;

p_s – рівноважний тиск насиченої пари над плоскою поверхнею рідини; c – концентрація речовини у пересиченому розчині;

c_s – рівноважна розчинність відносно макрокристалів.

Початку утворення нової фази, тобто виникненню центрів конденсації, відповідає певна критична ступінь пересичення, яка залежить від природи речовин і наявності ядер конденсації у системі. Надлишок енергії Гіббса, необхідний для утворення зародків нової фази критичного розміру в умовах відсутності готової поверхні розділу фаз, дорівнює третині поверхневої енергії зародка: $\Delta G_{кр} = 1/3 \sigma \cdot s_{кр}$.

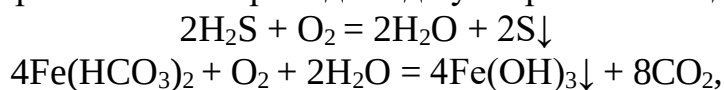
Утворення нової фази складається з двох послідовних стадій: утворення зародків, тобто мінімального скупчення нової фази, яке знаходиться у рівновазі із середовищем, і ріст зародків. Швидкість обох стадій залежить від природи компонентів системи і ступеню пересичення. Тому варіюючи швидкістю першої і другої стадії можна отримати високодисперсні або грубо дисперсні системи.

Для отримання високодисперсних систем необхідно, щоб швидкість утворення зародків V_1 перевищувала швидкість їх росту V_2 . Це можливо при невеликих ступенях пересичення. Із сильно пересичених розчинів теж можуть утворюватися високодисперсні системи, але концентрація в них частинок дисперсної фази велика, тому утворюється зв'язнодисперсна система – гель. При проміжних ступенях пересичення має місце низька швидкість утворення зародків і висока швидкість їх росту, що приводить до утворення невеликої кількості крупних частинок, тобто утворюються грубо дисперсні системи. Зазвичай при малій розчинності речовини утворюються високодисперсні системи. Збільшен-

ня розчинності або збільшення часу утворення системи приводить до отримання грубодисперсної полідисперсної системи. Інша можливість регулювання дисперсності полягає у застосуванні в процесі отримання дисперсної системи ПАР, які адсорбуються на поверхні зародків і перешкоджають їх росту. Додавання деяких речовин взагалі може запобігти гомогенному утворенню зародків.

Конденсаційні методи можна поділити на фізичні та хімічні. Найважливіші *фізичні* методи отримання дисперсних систем – конденсація пари та заміна розчинника. Найбільш наглядним прикладом конденсації з пари є утворення туману. При зниженні температури або тиску система може стати пересиченою, і в ній виникає нова фаза. При заміні розчинника змінюється склад середовища. Це викликає пересичення, що приводить до агрегації молекул з утворенням частинок нової фази. Методом заміни розчинника отримують золі сірки, фосфору, каніфолі, ацетилцелюлози і інших органічних речовин, вливаючи спиртові чи ацетонові розчини цих речовин у воду.

Методи *хімічної конденсації*, ґрунтуються на виділення із пересиченого розчину мало розчинної сполуки, яка утворилася в результаті хімічної реакції. Будь-яка хімічна реакція, яка приводить до утворення нової фази, може стати джерелом отримання колоїдної системи. Безліч реакцій окислення, дисоціації, подвійного обміну приводять до утворення дисперсних систем. В природі розповсюджені реакції окислення гідрогенсульфіду або окислення і гідролізу гідрокарбонату заліза, розчинених у гідротермальних водах, які відбуваються при виході їх у поверхневі зони і приводять до утворення колоїдних систем.



В процесі синтезу дисперсної системи необхідно передбачити надлишок одної з речовин, який може бути використаний як стабілізатор.

Колоїдні розчини у біотехнології і фармації

У медичній практиці найчастіше застосовують колоїдні розчини іхтіолу, коларголу, протарголу. До золів належать також опалесцентні і мутні мікстури з настоянками або рідкими екстрактами. Переведення окремих колоїдних препаратів у розчин значно прискорюється при попередньому їх розтиранню з частиною розчинника (мокре диспергування). Якщо колоїдний препарат, прописаний у розчині разом з електролітом, то в першу чергу слід додавати до розчинника колоїдний препарат, оскільки пептизація його у розчині електроліту триває довше.

Фільтрувати колоїдні розчини крізь папір не слід, оскільки папір при змочуванні водою набуває негативного електричного заряду і адсорбує деякі речовини, а домішки солей феруму та інших металів, що містяться в розчині, можуть викликати коагуляцію. Концентрація колоїдного розчину зменшується після його фільтрації крізь звичайний фільтрувальний папір тим більше, чим більше час фільтрування. Колоїдні розчини у випадку необхідності проціджують тільки крізь крупнопористий фільтрувальний матеріал (вату, марлю) або крізь скляний фільтр №2. Щоб зменшити втрати речовини, проціджування слід проводити швидко.

Більшість мікстур є колоїдними розчинами або тонкими суспензіями. Опалесцентні мікстури одержують при змішуванні водних розчинів або інших водних рідин з настоянками і екстрактами, а мутні мікстури – при змішуванні водних рідин із спиртовими настоянками, які містять етерні олії, і рідкими екстрактами. Настоянки і екстракти додають до водних рідин в останню чергу і малими порціями. При зворотному порядку змішування може виділитися осад в результаті укрупнення екстрактивних речовин, які містяться в настоянках і рідких екстрактах.

Опалесцентні і мутні мікстури не фільтрують і не проціджують. В аптеках відпускають такі мікстури з етикеткою «Перед вживанням збовтувати».

В аптекарській практиці при виготовленні суспензій застосовують тільки механічний спосіб диспергування у рідкому середовищі. Диспергування твердих речовин у рідинах відбувається тим легше, чим більша енергія (теплота) змочування. Гідрофільні речовини (біла глина) легше піддаються диспергуванню у воді, а гідрофобні (камфора, терпінгідрат) у неполярних рідинах. Якщо до складу суспензії входять сироп, гліцерин, слиз та інші рідини, що підвищують в'язкість дисперсійного середовища, то спочатку розтирання проводять у цих рідинах, а потім уже додають інші прописані у рецепті рідини.

26 Стійкість та коагуляція дисперсних систем

26.1 Причини утворення подвійного електричного шару на поверхні колоїдних частинок

Виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на міжфазних поверхнях є результатом взаємодії дотичних фаз. Прагнення гетерогенної системи до зменшення поверхневої енергії викликає певну орієнтацію полярних молекул і іонів у поверхневому шарі, внаслідок чого фази отримують заряди протилежного знаку але однакової величини. В результаті на поверхні виникає подвійний електричний шар, який обумовлює різні електрокінетичні явища.

Розрізняють такі механізми виникнення подвійного електричного шару.

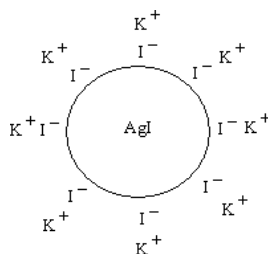


Рис. 26.1 Утворення подвійного електричного шару за механізмом адсорбції потенціаловизначальних іонів

ПЕШ може утворюватися внаслідок вибіркової адсорбції одного з іонів електроліту, який міститься в розчині. Наприклад при утворенні золю AgI внаслідок реакції між AgNO_3 і KI на мікрокристаликах AgI адсорбуються іони, які

добудовують його кристалічну решітку. Це іони, які входять до її складу (Ag^+ , I^-), або ізоморфні (Cl^- , Br^-). Якщо дисперсна фаза утворилася у надлишку нітрату срібла, то адсорбуватися будуть іони срібла, і тверда частинка заряджається позитивно. Надлишкові іони NO_3^- притягуються до адсорбованих іонів Ag^+ внаслідок кулонівської взаємодії. Таким чином утворюється подвійний електричний шар.

ПЕШ може утворюватися внаслідок дисоціації поверхневих молекул. Наприклад, поверхневі молекули SiO_2 взаємодіють з дисперсійним середовищем, утворюючи полікремніову кислоту, котра може частково дисоціювати. Іони H^+ переходять у воду, але внаслідок електростатичного притягання силікатними іонами утворюють ПЕШ.

Ще одним способом утворення ПЕШ є орієнтація полярних молекул на межфазній поверхні. Наприклад, мила, які застосовуються як стабілізатори емульсій першого роду, орієнтовані таким чином, що вуглеводневі радикали направлені до дисперсної фази, а полярні групи до води.

26.2 Будова подвійного електричного шару. Товщина ПЕШ. Термодинамічний та електрокінетичний потенціал

Основи сучасної теорії будови подвійного електричного шару були розроблені О. Штерном. Згідно з цією теорією вважають, що подвійний електричний шар складається з іонів, які міцно зв'язані з частинкою дисперсної фази. Знак заряду цих іонів визначає знак заряду поверхні частинки. Тому їх називають *потенціаловизначальними* іонами. Вони формують перший шар ПЕШ, котрий знаходиться безпосередньо на твердій поверхні. Потенціаловизначальними іонами можуть бути іони, які входять до складу кристалічної решітки або ізоморфні з ними іони. *Щільність поверхневого заряду* визначається кількістю потенціаловизначальних іонів на одиниці площі поверхні та їх зарядом. У рідкому дисперсійному середовищі міститься еквівалентна кількість іонів протилежного знаку. Ці іони називаються *протиіонами*. Формування шару протиіонів визначається не тільки електростатичною взаємодією, але й адсорбцією. Адсорбційні сили діють на невеликих відстанях, а протиіони мають певний розмір. Тому частина іонів міститься на молекулярній відстані (δ) від поверхні. Цю частину зовнішньої обкладки називають *адсорбційним шаром* або шаром Гельмгольца. Товщина його дорівнює діаметру протиіона (рис. 26.2).

Інша частина протиіонів, необхідна для компенсації заряду потенціаловизначальних іонів, утворює *дифузну* частину ПЕШ або шар Гуї – Чепмена. Товщина дифузної частини ПЕШ, або просто товщина дифузного шару, залежить від концентрації електроліту, з якого побудований ПЕШ, і заряду іонів. Вона визначається таким рівнянням:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon R T}{2 F^2 I}} = k \sqrt{\frac{\epsilon T}{\sum c_{0i} z_i^2}} \quad (26.1)$$

де ϵ – відносна діелектрична проникність середовища;

ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

F – число Фарадея; $F = 96485$ Кл/моль;

$I = 1/2 \sum c_{0i} z_i^2$ – іонна сила розчину, висловлена за теорією Дебая – Гюккеля (c_{0i} – концентрація іонів i -того виду, моль/м³; z_i – заряд i -того виду іонів);

k – коефіцієнт, який містить фізичні константи; $k = 8,89 \cdot 10^{-11}$.

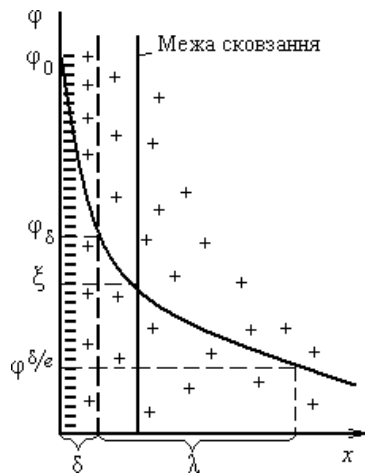


Рис. 26.2 Подвійний електричний шар і зміна в ньому потенціалу

Товщина дифузної частини ПЕШ за рівнянням (26.1) обчислюється у метрах.

Введення у розчин багатозарядних іонів зменшує товщину дифузного шару. Підвищення температури сприяє підвищенню енергії теплового руху іонів і збільшенню товщини дифузного шару.

Між протиіонами дифузного шару і іншими іонами у дисперсійному середовищі здійснюється постійний обмін.

Подвійний електричний шар за складом і будовою відрізняється від рідинної фази. Він є самоорганізованою впорядкованою структурою – потенціаловизначальні іони і протиіони у площині найбільшого наближення розташовані у певному порядку. Ця здатність до самоорганізації має дуже велике значення для утворення і функціонування біологічних структур (клітин, мембран тощо).

При розгляді будови ПЕШ його вважають плоским, оскільки товщина ПЕШ набагато менша, ніж розміри частинок дисперсної фази. Це припущення дозволяє при розрахунках використовувати прості співвідношення, придатні для плоского конденсатора.

Стрибок потенціалу, який утворюється на поверхні поділу фаз ϕ_0 , за умови, що електрохімічна рівновага досягнута і перехід іонів із однієї фази в іншу припиняється, називають термодинамічним потенціалом (тобто, якщо відстань від поверхні поділу фаз $x = 0$, то $\phi = \phi_0$). По мірі збільшення відстані від поверхні x електричний потенціал зменшується. У глибині розчину, де концентрація всіх іонів досягає свого значення c_0 в об'ємі розчину, потенціал дорівнює нулеві (якщо $x = \infty$, $\phi = 0$). На рисунку 26.2 показано, що падіння потенціалу з відстанню від межі поділу фаз вглиб дисперсійного середовища складається з падіння потенціалу ϕ_δ в дифузній частині ПЕШ і різниці потенціалів $\phi_0 - \phi_\delta$.

На відстані площині максимального наближення $x = \delta$ потенціал $\varphi = \varphi_\delta$. Відстань $x = \Delta$ відповідає положенню межі сковзання, яка виникає при відносному русі дисперсної фази і дисперсійного середовища, наприклад, під впливом електричного поля. Внаслідок адгезії до поверхні твердої частинки прилипає шар рідини, товщина якого (Δ) перевищує молекулярні (іонні) розміри (δ). Межа сковзання – це межа між нерухомою, зв'язаною з поверхнею, і рухомою частинами подвійного шару, тобто межа між частинкою, здатною до руху в електричному полі і оточуючою рідиною. Електричний потенціал, який відповідає межі сковзання, називається *електрокінетичним потенціалом* (ζ -потенціалом), тобто, при $x = \Delta$, $\varphi = \zeta$. Електрокінетичний потенціал визначається за експериментальними даними.

26.3 Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал. Перезарядка дисперсних частинок. Електрокінетичні явища

Будова ПЕШ дозволяє прогнозувати вплив електролітів на властивості ПЕШ. Зокрема, величина електрокінетичного потенціалу залежить від товщини подвійного електричного шару, а це означає - від температури, діелектричної проникності середовища та концентрації електролітів (рівняння 26.1). Щодо дії електроліти. то їх поділяють на дві групи.

Індиферентні електроліти не містять іонів, які входять до складу твердої частинки чи ізоморфних іонів і не можуть добудовувати кристалічну решітку дисперсної фази. Такі електроліти зменшують ефективну товщину ПЕШ, що супроводжується зменшенням електрокінетичного потенціалу, в той час як величина термодинамічного потенціалу φ_0 залишається незмінною. Коли дифузійний шар під впливом збільшення концентрації стискується до товщини δ і ζ -потенціал стає рівним нулеві, то система переходить в ізоелектричний стан.

Вплив індиферентного електроліту на ζ -потенціал залежить не тільки від концентрації, але й від адсорбційної здатності іонів, які мають заряд, протилежний заряду твердої поверхні. Збільшення радіусу таких іонів призводить до зменшення їх гідратації та збільшення поляризованості. Особливо великий вплив на ζ -потенціал виявляють одновалентні органічні катіони (основних фарбників та алкалоїдів). Вони легко поляризуються, що зумовлює їх входження в адсорбційний шар, внаслідок чого ζ -потенціал знижується.

Якщо індиферентний електроліт містить багатовалентний іон, або водневий іон, він може не тільки дуже знизити величину ζ -потенціалу, але викликати зміну його знаку, в той час, як стрибок потенціалу на межі поділу фаз зберігає свою величину і знак. На рисунку 26.3 зображена схема, яка пояснює зміну знаку електрокінетичного потенціалу.

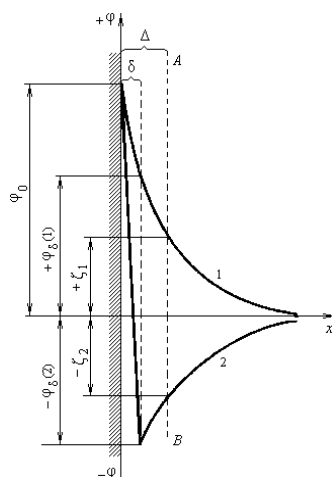


Рис. 26.3 Зміна потенціалу ПЕШ в залежності від відстані від зарядженої поверхні у вихідній системі (1) та при перезарядці під впливом багатовалентних іонів (2)

Неіндиферентні електроліти містять іони, які здатні достроювати кристалічну решітку твердої фази. Тут можливі два варіанти впливу.

Якщо іони неіндиферентного електроліту мають однаковий знак з потенціаловизначальними іонами (наприклад, таким електролітом щодо частинки, зображеної на рис. 26.1, може бути KI), то при невеликій концентрації неіндиферентного електроліту відбувається збільшення термодинамічного потенціалу φ_0 , а з ним і ζ -потенціалу; подальше зростання концентрації приводить до стискування дифузної частини ПЕШ, і зменшення ζ -потенціалу.

Під впливом неіндиферентного електроліту, може відбуватися перезарядка колоїдної частинки із зміною знака ζ -потенціалу і термодинамічного потенціалу (рис. 26.4). Це можливо, якщо такий електроліт містить іон, здатний достроювати кристалічну решітку твердої фази, має знак заряду, однаковий з протіоном (наприклад, таким електролітом щодо частинки, зображеної на рисунку 26.1, може бути AgNO_3).

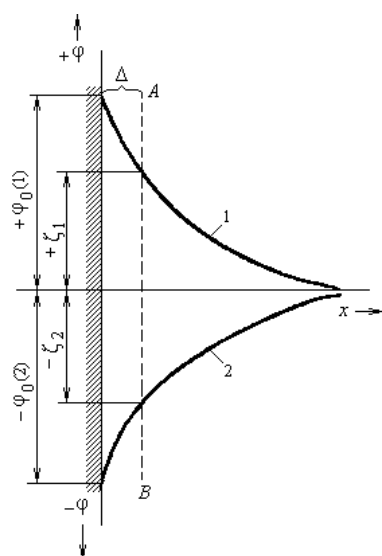


Рис. 26.4 Зміна φ_0 , і ζ -потенціалів при перезарядці під впливом неіндиферентного електроліту.

При розведенні колоїдного розчину ζ -потенціал збільшується доки десорбція потенціаловизначальних іонів не приведе до зниження ϕ_0 і відповідно ζ -потенціалу. Такий самий вплив чинить і підвищення температури.

Наявність електричного заряду на поверхні частинок дисперсної фази обумовлює існування *електрокінетичних* явищ, які полягають у відносному русі дисперсної фази та дисперсійного середовища під впливом постійної різниці потенціалів, або навпаки, у виникненні різниці потенціалів внаслідок руху дисперсних частинок або рідини. До електрокінетичних явищ першого роду відносять електрофорез та електроосмос. *Електрофорез* – направлений під дією постійної різниці потенціалів рух частинок дисперсної фази у нерухомому дисперсійному середовищу. *Електроосмос* – рух рідини відносно твердої поверхні пористих мембран.

Механізм електрофорезу полягає в тому, що під дією статичного електричного поля подвійний електричний шар розривається по межі скочування, частинка набуває заряду і рухається до протилежно зарядженого електрода. Протиіони дифузного шару рухаються у протилежний бік, хоч одночасно з електрофорезом цей процес спостерігати не вдається.

Швидкість електрофорезу залежить від величини електрокінетичного потенціалу і визначається рівнянням Гельмгольца – Смолуховського:

$$u = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta E}{\eta} \quad (26.2)$$

де u – лінійна швидкість руху фаз;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

E – напруженість електричного поля;

η – в'язкість дисперсійного середовища.

Швидкість руху дисперсної фази в електричному полі з напруженістю $E=1$ в/м називається *електрофоретичною рухомістю* $u_0 = u / E$.

Експериментально електрофорез досліджують шляхом спостерігання за переміщенням окремих частинок у електричному полі за допомогою мікроскопа, або за зміщенням межі поділу колоїдний розчин – дисперсійне середовище (метод рухомої межі).

Дослідження електрофорезу дають можливість визначити величину ζ -потенціалу. З рівняння Гельмгольца – Смолуховського випливає, що

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \quad (26.3)$$

Однім із основних застосувань електрофорезу є визначення фракційного складу, розділення і аналіз природних білків, амінокислот, ензимів, вірусів, бактерій, формених елементів крові, латексів. У теперішній час електрофорез є фармакопейним методом визначення ступеня чистоти антибіотиків, вітамінів та інших лікарських речовин, за його допомогою лікувальні препарати вводять

у організм людини. Електрофореграми плазми крові успішно використовуються для діагностики захворювань і контролю за їх перебігом.

Електрофорез застосовують для нанесення захисних покриттів на провідні матеріали, для очистки промислових газових викидів від цінних речовин та шкідливих димів і пилу за допомогою електрофільтрів.

Механізм електроосмосу пояснюється тим, що на внутрішній поверхні капілярів мембран внаслідок поверхневої дисоціації утворюється подвійний електричний шар. Під дією електричного поля дифузний шар протіонів по межі сковзання рухається паралельно нерухомому адсорбційному шару до електрода відповідного знаку. При цьому з ним рухається і певна частина дисперсійного середовища, зв'язана у сольватних оболонках іонів. Швидкість руху дисперсійного середовища також залежить від величини електрокінетичного потенціалу. Це дозволяє дослідження електроосмосу застосовувати для визначення величини ζ -потенціалу на основі рівняння Гельмгольца – Смолуховського:

$$\zeta = \frac{\eta v \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 I} \quad (26.4)$$

де κ – питома електрична провідність середовища;

v – об'ємна швидкість руху середовища;

I – сила струму.

Основні застосування електроосмосу пов'язані із зневожуванням і осушкою різних пористих матеріалів, а також із просоченням пористих матеріалів розчинами речовин, що поліпшують якість цих матеріалів.

До електрокінетичних явищ другого роду відносять *потенціал осідання* – виникнення різниці потенціалів внаслідок направленої руху дисперсних частинок у нерухомій рідині, і *потенціал протікання* – виникнення різниці потенціалів внаслідок направленої руху рідини відносно нерухомої твердої поверхні. Ці явища теж зумовлені наявністю ПЕШ на межі поділу фаз.

26.4 Будова міцели

Теорія подвійного електричного шару дозволила визначити будову частинок дисперсної фази колоїдної системи. Колоїдний розчин складається з міцел та інтерміцелярої рідини. *Міцела* – це структурна одиниця колоїдної речовини, *інтерміцелярна рідина* – це дисперсійне середовище, що розділяє міцели і містить електроліти, неелектроліти і поверхнево-активні речовини.

Міцела – це найменша кількість колоїдної речовини, здатна до самостійного існування, яка визначає властивості колоїдної системи.

Внутрішню частину міцели складає *полімолекулярний агрегат* основної речовини (рис. 26.5).

Агрегат разом з потенціаловизначальними іонами складає *ядро міцели*. Ядро разом з адсорбційним шаром утворює *частинку* або *гранулу*, яка оточена дифузійним шаром. Міцела на відміну від гранули електронеутральна.

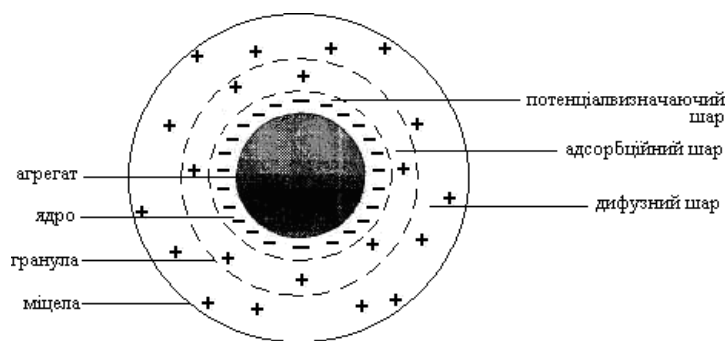
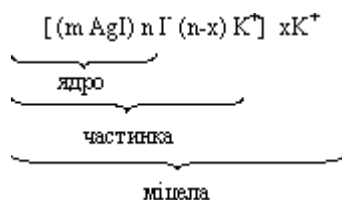


Рис. 26.5 Схема будови міцели

Склад міцели висловлюють формулою. Наприклад, склад міцели іодиду срібла, утвореного у надлишку іодиду калію (рис. 26.1), відображується формулою



де m – кількість молекул іодиду срібла;

n – кількість потенціаловизначальних іонів іоду;

$(n-x)$ – кількість протіонів калію в адсорбційному шарі;

x – кількість іонів калію у дифузному шарі.

Заряд гранули x^- зумовлений надлишком іонів іоду у кількості x порівняно з кількістю іонів калію. Слід пам'ятати, що міцела нестабільне утворення і може зазнавати різних змін. Так, при додаванні індиферентного електроліту дифузна частина ПЕШ стискується, радіус міцели зменшується, притіони дифузної частини переходять в адсорбційний шар. Міцела здатна перейти до ізоелектричного стану. В такому стані формула міцели матиме вигляд:



Крім того, при додаванні неіндиферентних електролітів може відбуватися перезарядка колоїдної частинки. Наприклад, це можливо при додаванні надлишку AgNO_3 до золю AgJ , стабілізованого KJ .

27 Суспензії та емульсії

27.1 Особливості мікрогетерогенних систем

До мікрогетерогенних належать системи, частинки дисперсної фази у яких мають розмір у межах $10^{-7} - 10^{-5}$ м. Такі системи мають багато спільного з колоїдними системами, але відрізняються деякими особливостями, серед яких, перш за все, слід вказати на молекулярно-кінетичні і оптичні властивості.

До мікрогетерогенних систем належать суспензії і емульсії – системи з рідинним дисперсійним середовищем, аерозолі і порошки, а також піни.

27.2 Суспензії. Добування та використання суспензій у біотехнології

Суспензіями називаються мікрогетерогенні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою. Розмір частинок суспензій складає 10^{-6} – 10^{-4} м. Вони мають надзвичайне важливе значення у природі і техніці. До них належать ґрунти, цементні та вапняні розчини, масляні фарби та кольорові лаки тощо. Завдяки адсорбційним властивостям суспензії широко використовуються як каталізатори у гетерогенному каталізі.

Суспензії, як і ліофобні золі, можна одержати методами диспергування і конденсації. Але практично майже завжди суспензії отримують диспергуванням нерозчинних твердих речовин у рідкому середовищі або скаламучуванням в цьому середовищі попередньо одержаного порошку.

За молекулярно-кінетичними і оптичними властивостями суспензії дуже відрізняються від ліофобних золів. В зв'язку з низькою дисперсністю броунівський рух у них виявляється дуже слабо, а явища дифузії і осмосу їм не властиві. Світло проходячи крізь суспензії не розсіюється, а відбивається, тому вони каламутні на відміну від ліофобних золів, для яких характерна опалесценція.

Седиментаційна стійкість суспензій дуже мала внаслідок великого розміру частинок. Дисперсна фаза цілком випадає в осад за порівняно короткий час. Агрегативна стійкість суспензій зумовлюється тими ж факторами, що й стійкість лізолів: електростатичними, адсорбційно-сольватним і структурно-механічним.

Утворення подвійних електричних шарів може відбуватися, як і в золях, в результаті вибіркової адсорбції або поверхневої дисоціації. Електричний потенціал частинок можна визначити електрофоретичним методом, причому він має величину такого ж порядку, як і ζ -потенціал типових золів.

Якщо на поверхні частинок суспензії адсорбуються молекули розчинника, утворюючи сольватний шар товщиною у один-два молекулярних діаметри, то такі сольватовані суспензії агрегативно стійкі без стабілізатора.

Стабілізують суспензії за допомогою високомолекулярних речовин. Захисний шар цих речовин забезпечує гідратацію частинок, крім того, довгі ланцюги макромолекул охоплюють частинки, утворюючи структурні решітки.

При підвищенні концентрації дисперсної фази агрегативно стійкої суспензії до гранично можливої величини утворюються високонцентровані суспензії – пасти. Майже все дисперсійне середовище у пастах зв'язане у сольватних плівках, які розділяють частинки. В зв'язку з відсутністю вільної рідини пасти мають велику в'язкість, деяку міцність, крім цього, в них можуть утворюватися просторові структури, здатні до тиксотропії і *синерезису* – самодовільного зменшення розмірів тіла із одночасним виділенням із нього дисперсійного середовища. Причина синерезису полягає у збільшенні числа контактів між частинками.

27.3 Сировина для суспензій у біотехнології та фармації. Диспергатори

В аптекарській практиці суспензії застосовують тоді, коли тверда лікар-

ська речовина не розчинюється у воді. У суспензії лікарська речовина має більш високу ступінь дисперсності, ніж у порошку, і у зв'язку з цим, швидше і повніше виявляє свою лікарську дію. Суспензія повинна бути досить стійкою. Це означає, що частинки повинні осідати настільки повільно, щоб при прийомі мікстури можна було б досить точно продозувати. Для підвищення стійкості слід застосовувати диспергатори відносно високої в'язкості, а речовину дисперсної фази піддавати тонкому здрібнюванню і розмелу. Диспергаторами найчастіше є вода, етиловий спирт, гліцерин, мінеральні жирні масла. Підвищення в'язкості досягають додаванням у суспензії гелів, загустителів і тиксотропних засобів. Для здрібнювання застосовують колоїдні млини або дезінтегратори. З цією ж метою суспензії стабілізують желатозою, камедями, метилцелюлозою та ін. Пасту широко використовуються для лікування захворювань шкіри, у стоматології, косметичі (граміцидінова паста, іхтіол, паста Теймурова, рідка пудра, грим, губна помада, лак для ногтей).

Найбільш широке застосування отримали зубні пасту. Усі зубні пасту поділяються на дві групи: гігієнічні та лікувально-профілактичні. Пасту першої групи рекомендуються тим, у кого здорові зуби, відсутні причин для виникнення хвороб зубів і хто регулярно відвідує стоматолога.

Призначенням паст другої групи є не тільки очищення поверхні зубів, але й пригнічення мікрофлори, що викликає карієс і пародонтит, ремінералізація зубної емалі, зменшення запальних явищ при захворюваннях парадонту, а також відбілювання зубної емалі. Виділяють протикаріозні пасту, що містять кальцій, і фторовмісні пасту, а також пасту з протизапальною дією (з додаванням екстрактів м'яти, шавлія, ромашки тощо); відбілюючі пасту містять бікарбонат натрію, який має абразивну дію. Застосовувати такі пасту рекомендують 1-2 рази на тиждень.

Основні компоненти зубних паст:

- абразивні речовини;
- детергенти (ПАР): лаурілсульфат натрію, лаурілсаркозинат;
- розріджувачі: гліцерин, поліетиленгліколь
- зв'язуючі речовини: гідроколоїди, крохмаль, пектин тощо;
- різні добавки: екстракти рослин, солі, запашні компоненти.

Ефективною добавкою є *триклозан*, який має протимікробні властивості. Суміш карбаміду, ксиліту та бікарбонату натрію нейтралізує дію молочної кислоти, яка виробляється з зубного нальоту шляхом ферментації вуглеводів, що містяться у харчових продуктах і напоях.

27.4 Пігменти: неорганічні та органічні

Суспензії, які використовуються для косметичних цілей, складаються із гідрофільного або ліпофільного середовища, а дисперсною фазою є органічні або неорганічні пігменти. Вони не розчинюються у воді, мінеральних розчинниках і інших сполучних речовинах суспензій.

До неорганічних білих пігментів належать:

- крейда (карбонат кальцію) — тонкий, пухкий, мікрокристалічний

порошок, практично нерозчинний у воді;

- карбонат магнезії ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – легкий, білосніжний, нерозчинний у воді порошок;
- каолін ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- монтморилоніт ($\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO}) \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$);
- цинкові білила (ZnO) – пухкий аморфний порошок, має в'язку і проти-запальну дію;
- титанові білила (TiO_2) – білий інертний аморфний порошок, розчинюється у воді, має гарні адгезивні і в'язкі властивості.

Неорганічні кольорові пігменти:

- оксиди заліза (III) і заліза (II) в залежності від технології одержання і подальшої переробки можуть здобувати різноманітні кольори від світло-червоного до темно-коричневого; існують жовті і сірі пігменти, а на основі Fe_3O_4 одержують пігменти чорного кольору;
- ультрамарини – це силікати алюмінію, які містять сірку; на їх основі можна отримати різні пігменти, але найбільш розповсюдженим пігментом цієї групи є «ультрамариновий синій»;
- кольорові блискучі пігменти виготовляються із меленої слюди з додаванням оксиду титану (IV) або різних оксидів заліза.

Органічні білі пігменти:

- перламутр «Фішзілбер» - срібlistий натуральний пігмент, який отримують із риб'ячої луски; його перламутровий блиск залежить від вмісту гуаніну, котрий міститься у складі нуклеїнової кислоти, а також від виду риб.

Органічні кольорові пігменти:

- кольорові лаки

Кольоровими лаками називають пігменти, які отримують шляхом осадження барвників, розчинних у воді, на різні нерозчинні у воді мінеральні субстрати (носії). Після осадження барвники фіксуються на носіях хімічним шляхом, в результаті чого система «барвник - субстрат» стає нерозчинною у воді і інших розчинниках. Як субстрати кольорових лаків використовують: гідроклорид алюмінію, глину, сульфат барію, гіпс, цинкові білила тощо.

Кольорові лаки мають більш насичений колір і більш стабільні у порівнянні з іншими пігментами навіть без фіксуючих засобів.

27.5 Емульсії. Загальні властивості. Класифікація

Емульсіями називають вільно дисперсні системи, в яких дисперсійне середовище і дисперсна фаза рідкі. Умовою утворення емульсії є взаємна нерозчинність рідин, тому ці рідини повинні дуже відрізнятися за своєю полярністю. Найбільше значення мають емульсії, в яких одна з фаз – вода. Другу фазу утворює неполярна чи мало полярна рідина, яку, незалежно від природи, називають маслом. Дисперсність емульсій змінюється у великих межах – від краплин розміром 10^{-7} м до таких, які можна побачити неозброєним оком.

Емульсіями у фармації прийнято називати препарати, які приймаються виключно усередину. Рідкі мазі у вигляді емульсій називають *лініментами*, хо-

ча за своїми властивостями і технологією виготовлення вони не відрізняються від емульсій. Крім цього деякі мазі, які містять у своєму складі воду, гідраргірум та інші подібні речовини, за своїми фізико-хімічними властивостями відносяться до емульсій, хоча вони і не рідкі.

Відмітною особливістю не надмірно концентрованих емульсій є сферична форма частинок (крапель). Зазвичай це грубодисперсні системи.

Емульсії класифікують за полярністю фаз і за концентрацією дисперсної фази. У відповідності з першою класифікацією розрізняють два типи емульсій:

- *прямі (емульсії першого роду)*, які складаються з полярного дисперсійного середовища (вода) і неполярної дисперсної фази (масло); їх позначають м/в;

- *зворотні (емульсії другого роду)*, у яких дисперсійне середовище неполярне (масло), а дисперсійна фаза полярна (вода), їх позначають в/м.

Тип емульсії легко встановити за властивостями дисперсійного середовища. Якщо емульсія не змочує гідрофобну поверхню, розбавляється водою, забарвлюється водорозчинним барвником (наприклад, синім метиленовим) і виявляє значну електричну провідність, то це емульсія типу м/в. Навпаки, якщо емульсія змочує гідрофобну поверхню, розбавляється маслом, забарвлюється маслорозчинним барвником (наприклад, суданом III) і не виявляє помітної електричної провідності, то це емульсія типу в/м.

Згідно з другою класифікацією емульсії розділяються на *розбавлені* – з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1% від об'єму емульсії; *концентровані* – з концентрацією від 0,1 до 74% об'єму; *висококонцентровані* – із вмістом дисперсної фази більшим ніж 74% об'єму. 74% - це максимальна концентрація, коли в емульсії існують недеформовані сферичні краплини. При більшій концентрації відбувається деформування краплин, вони набувають форми багатогранників (поліедрів), розділених тонкими плівками дисперсійного середовища (рис. 27.1).

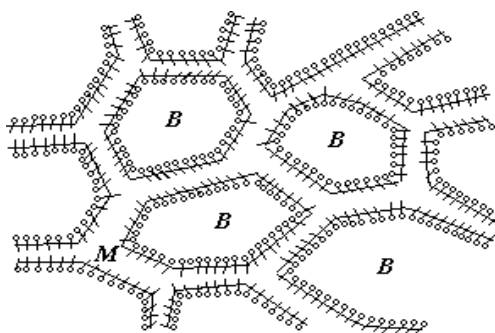


Рис. 27.1 Схема висококонцентрованої емульсії

Під мікроскопом такі емульсії нагадують бджолині соти. Висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації.

27.6 Одержання емульсій. Емульгатори

Емульсії одержують головним чином шляхом механічного диспергування (струшуванням, енергійним перемішуванням, дією ультразвуку), а також видавлюванням рідини через тонкі отвори під великим тиском. Застосовують і конденсаційні методи заміни розчинника та взаємної конденсації пари.

Для утворення концентрованої емульсії в системі необхідний емульгатор. Емульгатор знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз, отже емульгатор повинен бути поверхнево-активною речовиною, але його дія не вичерпується зменшенням поверхневої енергії. Досвід показує, що коротко-ланцюгові спирти і жирні кислоти з числом вуглецевих атомів $n_c < 8$ виявляють слабку емульгуючу дію. Найбільшу емульгуючу здатність мають ПАР з n_c від 10 до 18. При подальшому зростанні довжини ланцюга емульгуюча здатність знову слабшає. Отже, існує деяке оптимальне співвідношення гідрофільних і ліпофільних властивостей дифільних молекул ПАР, необхідне для емульгування. Якщо переважає гідрофільність, то молекули ПАР втягуються у воду (рис.27.2), довголанцюгові ПАР з переважаючими ліпофільними властивостями втягуються у масло, при певному балансі властивостей молекули розташовуються на поверхні поділу фаз. Отже, для вираженої емульгуючої дії необхідна відносна врівноваженість з деяким дебалансом в бік полярності або не полярності. За правилом Банкрота емульгатори, які краще розчиняються в воді, ніж в маслі, стабілізують прямі емульсії, і, навпаки, якщо розчинність емульгатора у маслі більша, ніж у воді, він стабілізує емульсію типу в/м.

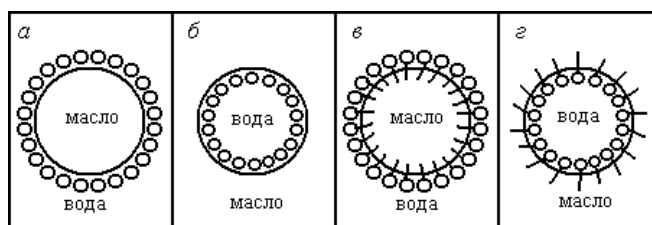


Рис. 27.2 Схема розташування на поверхні крапель емульсії частинок глини (а,б) та молекул ПАР (в,г)

Співвідношення гідрофільних і ліпофільних властивостей молекул ПАР називають гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). Кількісно ГЛБ оцінюють числами, які зростають з підвищенням гідрофільності. Величина ГЛБ ПАР змінюється від 1 до 40. Емульсії типу м/в стабілізують емульгатори з числом ГЛБ 8-18, зворотні емульсії – з числами 3-6. Перші емульгатори називаються гідрофільними, другі – гідрофобними.

Величину ГЛБ знаходять експериментально або за груповими числами угруповань (довідкова література), що входять в молекулу ПАР. Групове число відображає спорідненість даної групи до води.

Сильну емульгуючу здатність мають мила з p_c від 12 до 18 (олеати, стеарати). Вони адсорбуються на міжфазній межі і утворюють структурні шари, звернені іоногенними групами до води, а неполярними ланцюгами – до масла (рис. 27.2 в, г). Таким чином, стабілізуюча дія емульгатора полягає не тільки і не стільки в зниженні поверхневого натягу, скільки в утворенні структурно-механічного бар'єру. Структурно-механічний бар'єр утворюють і тверді емульгатори – порошки. Наприклад, якщо струшувати мінеральне масло з водою в присутності глини, то спочатку утворюються обидва типи емульсій: м/в і в/м.

Але частинки глини на межі поділу фаз будуть для кожного типу емульсій розташовуватися по-різному (рис. 27.2 а, б). У випадку крапельок води (рис. 27.2 б) гідрофільні частинки глини майже повністю будуть втягнені у середину крапель і не зможуть перешкодити їх зливанню. Внаслідок цього емульсія в/м виявляється нестійкою. На крапельках масла (рис. 27.2 а) частинки глини утворюють механічно міцний шар, який перешкоджає зливанню крапельок. Утворюється стійка емульсія м/в. У випадку застосування гідрофобного емульгатора – сажі утворюється стійка емульсія в/м. Отже гідрофільний емульгатор стабілізує пряму емульсію, а гідрофобний – зворотну. Дисперсійним середовищем стає рідина, яка краще взаємодіє з емульгатором.

Крім низькомолекулярних ПАР і порошків, ефективними емульгаторами є високомолекулярні ПАР (желатин, сапоніни, полівінілові спирти тощо). Ці речовини утворюють на межі поділу фаз тримірні сітки. Високомолекулярні емульгатори також розташовуються завжди з того боку межі поділу, де високомолекулярна ПАР розчинна. Ця рідина і стає неперервною фазою.

Для одержання лікарських емульсій особливо широко застосовуються оксигетильовані неіоногенні ПАР – твіни і плуроніки. Речовини типу плуро-ник не використовуються для одержання дисперсій лікарських препаратів, які вводять у систему кровообігу. Вони були застосовані для емульгування перфторвуглеводнів, запропонованих для переносу кисню у «штучній крові». ПАР типу твін використовують найчастіше у лікарських емульсіях для зовнішнього застосування.

На практиці важливо знати, який тип емульсії утвориться при сумісному диспергуванні масла і води. Якщо об'єми фаз приблизно однакові, то спершу утворюються і крапельки масла і крапельки води. Згодом менш стійкі краплі коалесціюють, утворюючи дисперсійне середовище, а більш стійкі виживають і стають дисперсною фазою. Тип емульсії залежить від ГЛБ емульгатора, гідрофільний емульгатор дає пряму емульсію, а гідрофобний – зворотну. Вплив ГЛБ на тип емульсії особливо чітко виявляється у явищі обернення фаз емульсії. Оберненням фаз називають перехід емульсій прямого типу в емульсію зворотного типу, і навпаки. Якщо до емульсії, стабілізованої стеаратом натрію, додати розчин CaCl_2 і сильно струснути, то утворюється зворотна емульсія. Причина обернення – зміна природи емульгатора. Типовий емульгатор для прямих емульсій (стеарат натрію) перетворюється у емульгатор для емульсій зворотного типу (стеарат кальцію).

27.7 Масляно-водні емульсії у біотехнології. Сировина, виготовлення, властивості, використання

Емульсії мають велике значення у житті людини. Засвоєння жирів у організмі йде через емульгування під впливом жовчі. Молоко, яєчний білок, вершки, сметана, що перебувають у емульсованому стані, добре засвоюються. Прямі емульсії зазвичай використовуються при введенні лікарських речовин в організм через рот.

У аптеках готують емульсії з жиру-маслинового насіння та плодів без додавання емульгаторів. Емульгаторами є білки, слизі, камеді, які містяться у насінні і плодах.

В косметичних препаратах для масляної фази використовують:

- мінеральні масла, вазелін, горяний віск (для підвищення в'язкості масляної фази і покращення стійкості продукту при зберіганні);
- жирні спирти (для пом'якшуючої дії і як коемульгатори);
- складні моноефіри багатоатомних спиртів, наприклад, глицеринмоно-стearат;
- складні моноефіри моногідроксидів і жирних кислот;
- жирні кислоти (найчастіше стеаринова).

Водна фаза містить дистильовану воду і зв'язуючи воду добавки, які забезпечують:

- уповільнення усадки емульсій внаслідок втрати води;
- гарне нанесення крему на шкіру;
- сприяють пом'якшенню шкіри.

До таких речовин належать глицерин, пропіленгліколь і сорбіт.

Для підвищення в'язкості емульсій і разом з тим стабільності додають рослинні клеї:

- трагант (сік із кори рослин виду астралагус);
 - гуміарабік (виробляють із кори суданської або сенегальської акації).
- (рослинні клеї утворюють з водою слизуваті продукти, які виконують роль захисних колоїдів);
- альгірати або екстракти із морських водоростей;
 - карбоксиметилцелюлози (зумовлюють утримання вологи і доданих речовин, повільну втрату вологи і набухання);
 - желатин;
 - кремнієву кислоту (аморфний діоксид кремнію високої чистоти, який утворює з рідинами тиксотропні стійкі гелі);
 - полівініловий спирт (бактеріостійкий, здатний до плівкоутворення);
 - карбопол – полімер акрилової кислоти. Водні розчини карбополу мають незначну в'язкість, але перевод численних карбоксильних груп за допомогою триетаноламіну, дізопропіламіну тощо. у форму солей робить такі водні розчини більш в'язкими за рахунок утворення просторової сітки.

Спосіб приготування емульсій цього типу мало впливає на стабільність готового продукту. Зазвичай водну і масляну фазу підігрівають окремо до температури 70°C і після цього поєднують перемішуючи. Більш рівномірний розподіл

масляної фази досягається, якщо у підготовлену масляну фазу до-дають водну фазу. Таким способом одержують «тверді» емульсії. Для одержання «рідких» емульсій у підготовлену водну фазу додають масляну фазу. У виробництві масляно-водних емульсій перемішування фаз можна припинити уже при температурі 50°C. Охолодження з перемішуванням до кімнатної температури обов'язково тільки для сумішів і емульсій, які містять стеарати. Тверді речовини (пігменти) додаються в емульсії під час охолодження. На основі масляно-водних емульсій, котрі містять велику кількість ліпідів, виготовляють креми для догляду за шкірою. Такі креми застосовуються для пом'якшення шкіри, усунення шорсткості і тимчасового покращення її зовнішнього вигляду.

Рідкі масляно-водні емульсії (молочко, лосьйони) застосовують як засоби для очистки шкіри. Додаток захисних і біологічно активних речовин поширює область косметичного застосування масляно-водних емульсій.

27.8 Водно-масляні емульсії у біотехнології. Сировина, виготовлення, властивості, використання

Емульсії зворотного типу (в/м) вживають при введенні через шкіру, тому що шкіра непроникна для води і розчинених в ній речовин. Масляні емульсії готують з бальзамів, смол, мінеральних масел, вазеліну, рослинних і тваринних масел з додатком емульгаторів. До складу масляних емульсій часто входять різні лікарські речовини. Застосовуються для змивання гримів.

Додавати до водної фази стабілізуючі речовини необхідності немає.

Більшість емульгаторів – це маслорозчинні речовини (ланолін, жирні спирти, холестерин, складні ефіри жирних кислот і багатоатомних спиртів). Можуть застосовуватись коемульгатори (солі Mg, Ca, Al вищих жирних кислот).

Для приготування всі компоненти масляної фази плавлять при мінімальній температурі. Водну фазу, підігрівають до температури на 5°C вище за температуру масляної фази, і додають до останньої при перемішуванні, яке здійснюється безперервно і продовжується до охолодження до кімнатної температури. Після одержання готової емульсії її стабільність можна підвищити механічною гомогенізацією. Недоліками водно-масляних емульсій є відносно низька стабільність при зберіганні, розшарування при нагріванні і замерзанні.

27.9 Емульсії змішаного типу. Стійкість та руйнування емульсій

Емульсії змішаного типу містять як водно-масляні, так і масляно-водні емульгатори, а вміст масляної фази в них може досягати 50 – 70 %. Тому їх слід розглядати як суміш емульсій обох типів, в яких всі складові знаходяться у складній взаємодії. Емульсії змішаного типу мають значно більшу стабільність, а більший вміст жирової фази забезпечує більш ефективну дію косметичних препаратів.

Емульсії, як і всі колоїдні і мікрогетерогенні системи, агрегативно нестійкі внаслідок великого надлишку поверхневої енергії на міжфазній повер-

хні. Агрегативна нестійкість їх виявляється у самодовільному злитті крапель – *коалесценції*, яка може призвести до повного розшарування емульсії. Від коалесценції відрізняється процес оборотної коагуляції – *флокуляції*, коли утворюються агрегати краплин, які не злипаються, а зберігають свою індивідуальність і при певних умовах розходяться.

Седиментація емульсій – спливання або осідання краплин дисперсної фази, залежить від їх дисперсності, різниці в густині фаз, в'язкості середовища. Високодисперсні емульсії седиментаційно більш стійкі, ніж грубо дисперсні.

Агрегативна стійкість емульсій тісно пов'язана з концентрацією дисперсної фази. У розбавлених емульсій властивості майже не відрізняються від властивостей ліофобних золів: частинки дисперсної фази несуть заряд, вплив електrolітів відповідає правилу Шульце-Гарді, існує критичний ζ -потенціал, багатозарядні іони змінюють знак заряду частинок. Розбавлені емульсії звичайно утворюються без введення в систему емульгаторів. Заряд на частинках таких емульсій виникає внаслідок адсорбції іонів неорганічних електrolітів, які можуть бути присутні в середовищі у дуже малих кількостях, а також внаслідок адсорбції водневих і гідроксильних іонів води. Треба зазначити також, в розбавлених емульсіях зіткнення частинок, відбуваються рідко, що теж підвищує їх агрегативну стійкість.

На практиці нерідко виникає необхідність руйнування емульсій. До руйнування призводять чисто механічні дії: розмішування і збовтування. Прикладом є одержання вершкового масла при збиванні вершків, центрифугуванням при відділенні вершків від молока. Розбавлені емульсії можна деемульгувати додаванням електrolіту. Руйнування емульсій можна здійснити за допомогою деемульгаторів – ПАР, які мають більшу, порівняно з емульгаторами, поверхневу активність, але меншу здатність до утворення структурованих шарів.

28 Аерозолі і порошки

28.1 Аерозолі. Загальні властивості, стійкість і руйнування

Аерозолями називають дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем. Однак дисперсність їх здебільшого нижча за колоїдну, тому їх треба було б називати аеродисперсними системами, а не аерозолями.

Аерозолі класифікують за агрегатним станом дисперсної фази, за дисперсністю і за методами одержання.

За агрегатним станом розрізняють: тумани – системи з рідкою дисперсною фазою; дими і пил – з твердою фазою. Дими, які утворюються при згорянні палива і адсорбують вологу з атмосфери, є одночасно димами і туманами.

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою розділяють на дими з частинками від 10^{-9} до 10^{-5} м і пил, частинки якого більші за 10^{-5} м. Тумани містять краплини розміром 10^{-7} - 10^{-5} м, які мають сферичну форму, частинки димів можуть мати різноманітну форму.

За походженням аерозолі розділяють на диспергаційні і конденсаційні. Диспергаційні аерозолі одержують при подрібненні твердих тіл або розпилюванні рідин, вони мають великі частинки дисперсної фази і полідисперсні. Більш однорідні за розміром частинок і високодисперсні аерозолі отримують конденсаційними методами із пересиченої пари або в результаті хімічних реакцій.

Особливості молекулярно – кінетичних властивостей аерозолів пов'язані з низькою в'язкістю газового дисперсійного середовища. Рух частинок у в'язкому середовищі описують відомим рівнянням Стокса: $f = 6\pi\eta ru$. Для газового середовища це рівняння застосовне тоді, коли радіус частинки r набагато більший за довжину вільного пробігу молекул газу λ . Тобто, рівняння Стокса можна застосовувати для грубодисперсних аерозолів з радіусом частинок ($r > 10^{-6}$ м). Для високодисперсних аерозолів ($r < 10^{-8}$ м) молекулярно – кінетичні розрахунки показують, що сила тертя пропорційна r^2 . В цьому випадку частинки розглядають як великі молекули, що рухаються серед малих. Але для практики найбільш важливі аерозолі з середньою дисперсністю ($10^{-6} > r > 10^{-8}$ м), тому що грубодисперсні і високодисперсні дуже нестійкі. Перші – внаслідок великої швидкості седиментації, а другі – в зв'язку з частими зіткненнями частинок між собою і стінками посудини. Для аерозолів середньої дисперсності існують лише емпіричні формули, наприклад, формула Кеннінгема:

$$f = 6\pi\eta ru \frac{1}{1 + A \cdot \lambda / r} \quad (28.1)$$

яка при $r \gg \lambda$ переходить у формулу Стокса, а при $r \ll \lambda$ дає квадратичну залежність ($A = 0,864$).

Броунівський рух аерозольних частинок набагато інтенсивніший ніж частинок ліозолів. Однак треба враховувати, що на броунівський рух в аерозолях впливає седиментація внаслідок малої в'язкості і малої густини газового середовища. З кінетичними властивостями пов'язані характерні для аерозолів явища термофорезу і фотофорезу.

Явище *термофорезу* полягає в русі частинок аерозолу в напрямку зниження температури. Термофорез виникає внаслідок того, що на більш нагрітій бік частинки молекули газу налітають з більшою швидкістю, ніж на менш нагрітій, і тому надають частинці імпульс в напрямку зниження температури.

Фотофорез – це рух аерозольних частинок в напрямку світлового променя.

Аерозолі відрізняються яскраво вираженою здатністю до світлорозсіювання, що пов'язано з великою різницею показників заломлення дисперсної фази і газового дисперсійного середовища. Завдяки цій здатності аерозолі застосовують для створення димових завіс.

В системах з газовим дисперсійним середовищем частинки не мають подвійних електричних шарів. Електричний заряд виникає при зіткненнях частинок між собою або з якоюсь поверхнею. Частинки заряджаються також вна-

слідок адсорбції іонів, що утворюються при іонізації газів під дією космічних, ультрафіолетових та радіоактивних випромінювань.

Кінетична стійкість аерозолів зумовлюється їх високою дисперсністю і малою концентрацією. Але агрегативно вони дуже нестійкі системи внаслідок відсутності електростатичного та адсорбційно-сольватного бар'єрів. Коагуляція аерозолів є швидкою коагуляцією, вона відбувається значно швидше, ніж коагуляція ліозолів. Особливо нестійкі, як зазначалося вище, високодисперсні і грубодисперсні системи. Швидкість коагуляції зростає з підвищенням концентрації аерозолу, під впливом конвекції, механічного перемішування, ультразвукових коливань. Коагуляції сприяє полідисперсність і анізодіаметрична форма частинок.

При боротьбі з димами, які забруднюють атмосферу, пилом, що виникає у виробничих процесах і на будівництві, виникає необхідність руйнування аерозолів. Для руйнування аерозолів використовують циклони, електрофільтри, паперові, азбестові, пористі керамічні фільтри тощо. У циклонах частинки аерозолів випадають із середовища під дією відцентрової сили. У електрофільтрах частинки заряджають, під дією електричного поля вони рухаються до одного з електродів, де відбувається їх осідання. Аерозолі руйнують за допомогою ультразвуку, а також введенням речовин, які можуть бути центрами кристалізації або конденсації. Наприклад, при розпилюванні твердого CO_2 або AgI відбувається конденсація пари води, яка випадає у вигляді дощу.

28.2 Виготовлення аерозолів та використання у біотехнології і фармації

У фармацевтичних випускних формах аерозольного типу здійснюється не тільки диспергування рідин газом, але й витиснення емульсій, паст і піноутворюючих засобів із аерозольних упаковок.

Усередині аерозольного балончика містяться дві фази: рідинна і газова. у деяких випадках газова фаза розчинена у рідинній. Газова фаза чинить тиск на рідинну і на стінки балончика. Величина тиску визначається властивостями газу-витискувачу і співвідношенням газ – розчин активної речовини. Цей тиск завжди вищий за атмосферний. Тому рідинна фаза витісняється газовою і, проходячи через пластмасову трубку, розпорошується соплом.

Дисперсність розпорошування залежить від тиску газу-витискувачу, співвідношення кількості газу-витискувачу до кількості активного засобу і розчинності газу-витискувача у рідинній фазі. Двохфазні аерозольні системи застосовуються переважно для розпорошування рідин. Для одержання пін застосовують трьохфазні аерозолі з емульсованими рідинними фазами.

У фармації широко використовують аерозольну лікарську форму. Ця форма дозволяє сполучати декілька вискоєфективних лікарських речовин, які забезпечують необхідний спектр дій: блокаду больового синдрому, локалізацію запального процесу, антимікробну дію, захист рани від забруднення тощо. Популярність фармацевтичних аерозолів пояснюється ще й простотою застосування, можливістю з одного балону обробити декілька хворих, яким необхідна лікарська допомога. За типом застосування аерозольні ліки підрозділяються на

інгальатори, аеропласти, мазі, піни. Обов'язковим компонентом аерозольних сумішей є пропеленти чи газу. Як пропеленти застосовують деякі фреони (фторхлорвуглеводні), вуглеводні парафінового ряду (пропан, бутан, ізобутан).

Широке використання аерозолі знайшли у косметичних препаратах: лак для волосся, дезодоранти, креми для гоління, креми для шкіри тощо.

28.3 Порошки. Загальні властивості Плинність. Злежування. Розпо- рошування

Порошки – це дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, яка складається з частинок розміром від 10^{-8} до 10^{-4} м. Порошки можна розглядати як аерозолі з твердою дисперсною фазою, які зкоагулювали і утворили осад (аерогель).

Розміри первинних частинок порошки лежать у широких межах. У таблиці 28.1 наведено декілька прикладів порошків, які використовуються у фармації.

Порошки одержують подрібненням тіл за допомогою різних млинів: жорнових, кулькових, вібраційних, молоткових тощо. В аптекарських умовах для порохування користуються ступкою з товчачиком. У більшості порошків частинки анізодіаметричні, найчастіше подовжені або пластинчасті. Ізометричні частинки мають форми сфери, многогранника.

Кожний порошок неоднорідний за розмірами своїх частинок. Частинки одного розміру складають фракцію. Для визначення фракційного складу порошків в аптечних умовах використовують стандартний набір сит.

У аналітичних лабораторіях розміри частинок визначають методами мікроскопії та седиментації. Результати аналізу оформляють графічно у вигляді гістограм і диференціальних кривих розподілу. Гістограми будують у координатах $\Delta Qn_i - r$, або $\Delta Qn_i / \Delta r - r$, де ΔQn_i – процентний вміст частинок у визначених інтервалах радіусів. Крива, проведена через точки, які відповідають серединам інтервалів гістограми, побудованої у координатах $\Delta Qn_i / \Delta r - r$, є диференціальною кривою розподілу частинок за розмірами.

Таблиця 28.1 Діаметр частинок деяких порошків

Матеріал	Діаметр частинок, мкм
Каолін	5 – 50
Крохмаль	
рисовий	6 – 10
картопляний	100 – 150
Пігменти	
літопон	0,3 – 0,8
титанові білила	0,2 - 0,7
цинкові білила	0,2 – 0,8
оксиди заліза	0,3 – 1,5
крейда мелена	5 – 20
крейда осаждена	1 - 5

Насипною щільністю називають масу одиниці об'єму порошку, вільно насипаного у будь-яку ємність. Для визначення насипної щільності у зважений мірний циліндр маленькими порціями, легенько постукуючи насипають порошок. Після цього циліндр зважують. Насипна щільність залежить від щільності порошку, поруватості та вологості. У грубих порошках вона майже не залежить від розміру частинок, бо визначається відношенням сили тяжіння частинок до пропорційної сили тертя між ними. Із збільшенням дисперсності порошку починають виявлятися міжмолекулярні сили, які збільшують силу тертя між частинками і сприяють утворенню більш пухкої структури, тому насипна маса зменшується.

Оцінку *плинності* порошоків можна робити за допомогою кута природного схилу. *Кутом природного схилу* називається кут, утворений порошком, насипаним у вигляді конусу, і горизонтальною площиною. Чим менший кут відхилення, тим більша плинність порошку. На величину плинності впливають щільність, розмір і форма частинок, стан їх поверхні, вологість.

Флюїдизацією називають переведення порошоків у стан, подібний рідкому. Якщо скрізь шар порошку, який міститься у циліндрі з пористою дниною, продувати знизу газ, то порошок почне розширюватися, коли градієнт тиску перевищить градієнт гідростатичного тиску порошку. Порошок із великими частинками розширюється рівномірно, контакт між частинками зберігається, але структура стає більш пухкою. У дрібнодисперсних порошках спостерігається розпад на окремі агрегати, між ними утворюються канали, по яких і проходить значна частина газу. При певній швидкості пропускання газу він починає барботувати крізь шар грубих порошоків, що рівномірно розширюються, як крізь рідину. Порошок у цьому стані нагадує рідину, що кипить, і тому називається «киплячим шаром». Частинки порошку виносяться з киплячого шару, тобто він видувається. У дрібнодисперсних порошках канали руйнуються, в шарі відбувається інтенсивне перемішування, безперервне утворення і розпад агрегатів, що призводить до повного видування порошку газом.

Багато порошоків можна перевести в розширений стан не тільки пропусканням через них газу, але й просто обережними пересипанням. Пересипання сприяє утворенню пухкої структури внаслідок проникнення газу між частинками. В такому стані порошок має велику плинність і нагадує за цією властивістю рідину.

Під час пересипання порошки розпилюються. Їх розпилюваність визначається силами зчеплення при зростанні розмірів частинок до певної межі і зменшується із збільшенням вологості порошку.

Гранулюванням називають процес переведення порошоків у гранули – агрегати сферичної або циліндричної форми. Гранули менше розпилюються, більш стійкі при зберіганні, їх зручно фасувати і дозувати. Гранулювання проводять у спеціальних барабанах або в ультразвукових установках. Механізм гранулювання полягає в тому, що частинки порошку під дією молекулярних сил вступають у енергійну взаємодію, утворюючи агрегати. Як показав С.С.Воюцький, гранулювання йде краще, якщо у порошок ввести «зародки».

Гранули є однією з лікарських форм, крім того, з них способом пресуван-

ня готують таблетки. Порошки, гранули, таблетки складають до 80% готових лікарських форм сучасної рецептури.

Взагалі порошки – це одна з давніших і найбільш уживаних лікарських форм. У формі порошків застосовують органічні сполуки, мінеральні солі, подрібнені частини рослин і продукти їх переробки, препарати тваринного походження тощо. До складу порошків можуть входити не тільки тверді, але й густі і рідкі речовини у кількості, що не впливає на їхню сипкість. Порошки зручні для прийому, їх можна точно дозувати. У формі порошку можливе сполучення різних за своїм складові властивостями лікарських речовин. Порошки зручні для транспортування і збереження, готування їх порівняно нескладне.

Однак порошки не позбавлені і деяких недоліків: їх дія настає трохи повільніше порівняно з рідкими ліками, можлива їх подразнююча дія на слизові, вони мають більшу гігроскопічність, а ті, що містять кристалізаційну воду можуть вивітрюватись.

Порошки класифікують за складом, дозуванням і медичним застосуванням. У залежності від складу розрізняють порошки прості і складні, або змішані. Останні відпускають з аптек тільки після ретельного розтирання і змішування.

Порошки можуть бути нерозділені, або недозовані, що відпускаються з аптек без поділу на окремі прийоми і дозуються самим хворим, і розділені, або дозовані, які містять окремі однократні (разові) дози.

За медичним застосуванням порошки підрозділяють для внутрішнього і зовнішнього застосування. Порошки для внутрішнього застосування призначають переважно поділеними на окремі прийоми (дозовані), а для зовнішнього – неподіленими.

Порошки для зовнішнього застосування залежно від їх медичного призначення у свою чергу поділяються на: 1) присипки – надзвичайно подрібнені порошки, які застосовуються для лікування ран і різних уражень шкіри або слизових оболонок, 2) порошки для вдювання, які застосовуються для вдювання у порожнини тіла (ніс, вухо, носоглотку тощо), 3) порошки зубні, 4) нюхальні порошки, 5) порошки, що застосовуються для виготовлення хворими в домашніх умовах розчинів для полоскань, примочок, обмивань тощо. Крім того, у вигляді порошків випускаються різні засоби боротьби з комахами – дусту.

У залежності від медичного призначення і засобу застосування до порошків висувають різні вимоги щодо ступеня їх подрібнення. З підвищенням дисперсності порошків збільшується їх адсорбуюча, обволікаюча, антисептична дія. Порошки, призначені для застосування у вигляді присипок і вдювань, а також в якості дустів, повинні бути дуже подрібнені для досягнення максимальної поверхні частинок порошку. Такі порошки просівають крізь сито № 0. Зубні порошки теж потребують максимально можливого подрібнення, тому що наявність у них твердих частинок великих розмірів може привести до ушкодження емалі зубів. Нюхальні порошки, навпаки, краще подрібнювати до ступеня середньої дрібності і просівати крізь сито № 3.

Кристалічні порошки, що призначаються для розчинення перед використанням хворим удома, звичайно відпускають з аптек без подрібнення.

Присипки, що призначаються для нанесення на рани, пошкоджену шкіру і слизові оболонки, повинні готуватися в асептичних умовах, а якщо вони витримують вплив високої температури, то піддаються і стерилізації. Це пояснюється тим, що багато інгредієнтів, що входять до складу присипок (наприклад, біла глина, тальк, гіпс тощо), можуть містити правцеві палички, їхні спори та інші хвороботворні мікроорганізми.

28.4 Пудра. Сировина. Виготовлення. Використання

Пудра є сумішшю високодиспергованих пігментів. Вона випускається у вигляді порошків, брикетів та рідкої пудри.

Речовини, які застосовуються для виготовлення пудри, повинні задовольняти таким вимогам:

- речовини не повинні мати надто високу твердість, а їх кристалики не повинні мати гострих кінців;
- речовини не повинні розчинюватися у воді і жирах;
- речовини повинні бути хімічно індиферентними і не чинити на шкіру подразнюючої і токсичної дії.

Перелік речовин, які застосовуються для виготовлення пудри наведені в таблиці 28.2.

Таблиця 28.2 Речовини, які застосовуються для виготовлення пудри

Клас речовин	Назва речовин
Силікати	Тальк, каолін, кремійова кислота
Карбонати	Карбонати кальцію і магnezії
Оксиди металів	Оксид цинку, оксид титану
Металеві солі органічних кислот	Стеарати цинку, магnezії, алюмінію
Полісахариди	Крохмаль, декстрин, амілопектин
Білкові речовини	Лабілін, лікоподій

Вибір матеріалів для виготовлення пудри визначається в основному їх фізичними властивостями. Незначний розмір частинок порошків забезпечує значну площу покриття шкіри невеликою масою. Порошки повинні мати здатність до розсіювання світла, до гарної теплопровідності і чинити охолоджуючу дію на шкіру.

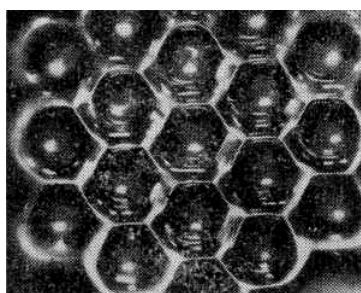
Відповідні композиції порошків у суміші із спеціальними пігментами і активними щодо шкіри речовинами застосовуються для виготовлення декоративної пудри різних сортів, пудри для лиця, тіла, ніг і дитячих присипок. Нарешті, вони можуть вводиться до складу різних косметичних суспензій та емульсій.

28.5 Піни

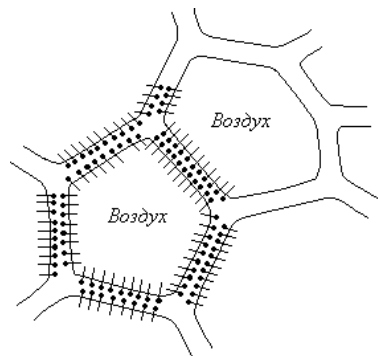
Піни - це високонцентровані гетерогенні системи, в яких дисперсна фаза складається із бульбашок газу, а дисперсійне середовище (рідке чи тверде)

утворює тонкі плівки між бульбашками, розмір яких 10^{-3} - 10^{-2} м.

Для одержання пін застосовують як диспергаційні (струшування, інтенсивне перемішування), так і конденсаційні методи (виділення нової фази газу при кипінні або пересиченні). Піни в чистих рідинах дуже нестійкі. Для утворення більш-менш стійкої піни треба додавати стабілізатори – піноутворювачі. Сутність процесу піноутворення полягає в тому, що бульбашки газу оточуються адсорбційним шаром піноутворювача, спливають до поверхні, на якій є адсорбційний шар піноутворювача, розтягують його і таким чином утворюють двобічну плівку. Якщо ці плівки достатньо міцні, спливаючі бульбашки утворюють піну.



а



б

Рис. 28.1 Піноподібна система гексагональної симетрії (а) та схема будови піни (б)

Структура піни визначається її кратністю, тобто відношенням об'єму піни до об'єму вихідного розчину піноутворювача: $\beta = (V_g + V_p) / V_p$, де V_g – об'єм газу. Якщо $\beta < 10$, то утворюється «волога» піна, яка складається із сферичних бульбашок, розділених прошарками (рис. 28.1а). Для «сухих» пін з тонкими прошарками – стінками поліедричних комірок, заповнених газом, β досягає значення 1000. Отже, у цьому випадку піна має таку саму сотову структуру, як висококонцентрована емульсія (рис. 28.1б).

Стійкість піни можна характеризувати часом життя окремої газової бульбашки, або часом руйнування стовпа піни певної висоти. Стійкість піни залежить від природи і концентрації піноутворювача. Піна може існувати кілька секунд і кілька годин. Низькомолекулярні ПАР – спирти і жирні кислоти утворюють малостійкі піни, час існування яких не перевищує 20с. Максимум стійкості спостерігається для середніх членів гомологічного ряду ПАР, бо початок ряду характеризується малою поверхневою активністю. Кожній речовині відповідає певна концентрація, при якій вона максимально ефективна. Мила дають більш стійкі піни, максимальна стійкість піни відповідає милам з середньою довжиною вуглеводневого радикалу.

Глюкозиди (сапоніни), таніди, барвники і особливо високомолекулярні сполуки (білки) утворюють стійкі піни, причому стійкість постійно зростає з підвищенням концентрації піноутворювача. Стабільність високостійкої піни

зумовлюється структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів піноутворювача. Ці шари, з одного боку уповільнюють стікання рідини, а з другого – надають півці піни високу структурну в'язкість і механічну міцність.

Дерягін пояснює стабільність високостійких пін розклинюючим тиском. Причиною розклинюючого тиску у плівках піни, стабілізованої іоногенними рідинами, є відштовхування подвійних електричних шарів, утворених іонами піноутворювача в розчині біля обох поверхонь плівки.

Крім природи і концентрації піноутворювача на стійкість піни впливають температура, в'язкість дисперсійного середовища, рН.

У ряді випадків піноутворення може бути небажаним. Піна у котлах парових машин порушує роботу теплоенергетичних установок, піна заважає перемішуванню розчинів у випарних апаратах. Покриваючи поверхню водоймища, піна перешкоджає поступанню кисню у воду, що згубно діє на фауну і флору. Піни руйнують механічною, тепловою дією, або додаванням ПАР, які мають високу поверхневу активність, але не утворюють стійкої піни. Такі речовини витискують піноутворювач із адсорбційного шару і знижують стабільність плівок. У виробництві антибіотиків, вітамінів, дріжджів, цукру для гасіння пін використовують олії, тваринні жири, кремнійорганічні сполуки. Для зменшення піноутворення при екстракорпоральній обробці крові застосовують кремнійорганічні сполуки.

Піноутворення і піни мають велике практичне значення. Піноутворення використовується у виробництві будівельних і теплоізоляційних матеріалів (пінобетон, піноскло), пластичних мас (пінна флотація). Розроблені методи пінного здобування природних поверхнево-активних речовин. Виключне значення мають піни у протипожежній справі. Екстракорпоральне насичення крові киснем здійснюється у пінних апаратах («штучні легені»). Пінні аерозолі використовують як кровозупиняючі засоби.

29 Структуроутворення і структурно-механічні властивості дисперсних систем

29.1 Утворення структур у дисперсних системах

Втрата агрегативної стійкості може призвести не тільки до утворення коагуляту, але й до утворення у вільнодисперсній системі просторової структури або її фрагментів. Чинники, що викликають втрату агрегативної стійкості, в інших умовах приводять до структуроутворення і переходу до зв'язнодисперсного стану. Для утворення структури необхідно досягнення певної концентрації - критичної концентрації структуроутворення (ККС). Структуроутворенню сприяє зменшення розміру частинок, неправильна форма частинок, підвищення концентрації електроліту, зниження температури, механічний вплив. Необхідною умовою для утворення структури є:

$$\sum_1^n F_{\text{конт}} = m_{\text{відн}} \cdot g \quad (29.1)$$

де $F_{\text{конт}}$ – сила зчеплення; $m_{\text{відн}}$ – відносна маса;

g – прискорення сили тяжіння.

n – число контактів частинки з суміжними частинками.

Із зростанням міцності структури вільнодисперсна система поступово перетворюється на зв'язнодисперсну. Появу і характер структур, які утворюються, визначають за механічними властивостями, системи до яких відносять в'язкість, пружність, пластичність, міцність. Ці властивості безпосередньо пов'язані із структурою тіла і називаються структурно-механічними. Структурно-механічні властивості вивчаються *реологією* – наукою про деформації та течію в'язких і пластичних матеріалів. Вивчення реологічних властивостей дисперсної системи дозволяє визначити характер її структури. Особливе значення це має у фармації при виготовленні таких лікарських форм, як мазі, пасти, супозиторії, порошки.

Міцність структури $P_{\text{стр}}$ (н/м^2) визначається кількістю контактів, які утворилися на одиниці поверхні κ (м^{-2}) і міцністю індивідуального контакту P_1 :

$$P_{\text{стр}} \approx \kappa P_1 \quad (29.2)$$

Кількість контактів залежить від умов існування системи і розміру частинок

$$\kappa \approx 1/2r^2, \quad (29.3)$$

де r – радіус частинки.

Міцність індивідуального контакту залежить від його природи. Якщо контакт виникає за рахунок коагуляції, відповідній далекому потенціальному мінімуму, він називається *коагуляційним*. Схему коагуляційного контакту наведено на рисунку 29.1а.

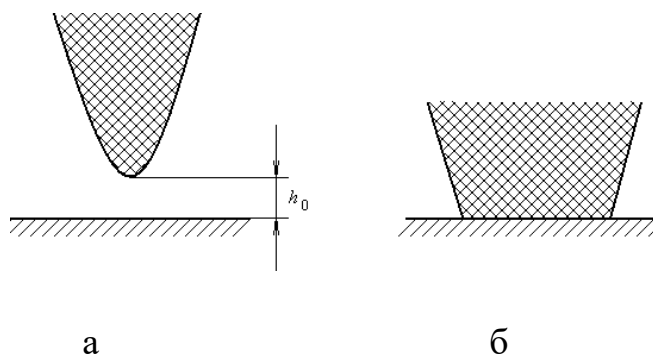


Рис. 29.1 Схema коагуляційного (а) і фазового (б) контакту

Міцність коагуляційного контакту визначається поверхневими силами міжмолекулярної взаємодії, які враховуються константою Гамакера A , вразі сферичної форми, радіусом кривизни r і рівноважною товщиною прошарку дисперсійного середовища h_0 в місці контакту:

$$P_1 = -\frac{A^* r}{12h_0^2}. \quad (29.4)$$

У ліофобних системах $P_1 \approx 10^{-7}$ н. Це спричиняє міцність структури у межах від 10^6 н/м² (для високодисперсних систем) до 10^2 н/м² (для грубодисперсних)

Якщо контакт утворюється внаслідок коагуляції у близькому мінімумі потенціальної кривої, взаємодія між частинками здійснюється за рахунок сил когезії, і перехід із однієї частинки в іншу відбувається неперервно «усередині однієї фази». Такий контакт називається *фазовим*. Він зображений на рисунку 28.1б. Фазовий контакт можна вважати бездефектним і міцність його розраховувати за формулою

$$P_1 = P_{\text{ід}} \cdot S_{\text{конт}}, \quad (29.5)$$

де $P_{\text{ід}}$ – міцність ідеального кристалу; $S_{\text{конт}}$ – площа контакту.

Такий розрахунок дає для $P_1 \approx 10^{-7} - 10^{-3}$ н, а для структури від 10^4 н/м² до 10^8 н/м².

Слід зауважити, що формули (29.2), (29.4) і (29.5) визначають можливості управління міцністю структур і структурно-механічними властивостями дисперсних систем.

29.2 Класифікація дисперсних систем за структурно-механічними властивостями

Аналіз різноманітних властивостей структур в дисперсних системах дозволяє розділити їх на два основних класи, які відрізняються природою контакту. *Коагуляційно-тиксотропні структури* формуються завдяки коагуляційним контактам. Механічні властивості таких структур визначаються не стільки властивостями частинок, які утворюють структуру, скільки характером і особливостями міжчастинкових зв'язків і прошарків середовища. Для них характерна здатність поступово відновлювати структуру після її механічного руйнування – тиксотропія, характерним є і синерезис. Прошарки середовища обумовлюють відносно невелику міцність і яскраво виражені пластичні властивості структур.

До коагуляційних структур належать так звані *періодичні колоїдні структури* (ПКС) – утворення, які мають ділянки з добре вираженою періодичністю у розташуванні анізотричних частинок: латекси, віруси, бактерії.

Інший клас структур – *конденсаційно-кристалізаційні* утворюється внаслідок фазових контактів. При безпосередньому зрощуванні частинок механічні властивості структур обумовлені властивостями самих частинок. Такі структури мають високу міцність, крихкість і не відновлюються після механічного руйнування.

Різнманітність структур у реальних дисперсних системах не дозволяє чітко розділити їх на два зазначених класи. Безумовно, існує безліч проміжних станів систем. Але розглянута класифікація дозволяє зв'язати механічні

властивості тіл з їх будовою.

Інша класифікація заснована на здатності до течії. Згідно з нею, усі реальні матеріали поділяють на *рідиноподібні* (границя плинності дорівнює нулеві, $P_m = 0$) і *твердоподібні* (границя плинності $P_m > 0$). Рідиноподібні тіла розділяють на *ньютонівські* і *неньютонівські рідини*. Ньютонівськими рідинами називають такі системи, в'язкість яких не залежить від напруги зсуву і є сталою величиною відповідно до закону Ньютона:

$$P = \eta \dot{\gamma}, \quad (29.6)$$

де P – напруга зсуву при ламінарній течії рідини;

η - в'язкість;

$\dot{\gamma}$ - швидкість деформації зсуву.

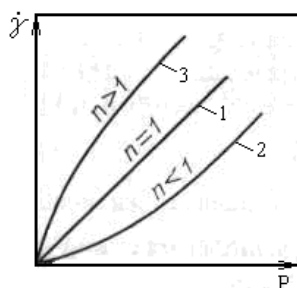


Рис. 29.2 Типові криві течії рідиноподібних тіл

Серед неньютонівських рідин розрізняють *псевдопластичні* і *ділатантні*. Типові залежності швидкості деформації рідиноподібних тіл від напруги зсуву (реологічні криві) надані на рисунку 29.2.

Загальну залежність напруги зсуву від швидкості деформації можна надати у вигляді рівняння Оствальда – Вейля:

$$P = k(\dot{\gamma})^n \quad (29.7)$$

де k і n – сталі для даної системи.

Якщо $n = 1$, рідина є ньютонівською і константа $k = \eta$ (крива 1 на рис. 29.2). Для псевдопластичних рідин $n < 1$ (крива 2 на рис. 29.2). Для ділатантних рідин $n > 1$ (крива 3 на рис. 29.2).

Розбавлені дисперсні системи із рівновісними частинками зазвичай ньютонівські рідини. До псевдопластичних рідин належать суспензії з асиметричними частинками і розчини деяких полімерів. Ділатантна поведінка спостерігається в дисперсних системах з великим вмістом твердої фази - пастах.

Поведінка твердоподібних систем описується загальним рівнянням:

$$P - P_T = k(\dot{\gamma})^n \quad (29.8)$$

де P_T – границя плинності.

Твердоподібні і рідиноподібні системи відрізняються не тільки наявністю чи відсутністю границі плинності, але й певною поведінкою при розвитку деформації. Структуровані рідини із зростанням напруги переходять до нью-

тонівської течії з повністю зруйнованою структурою; у твердоподібних матеріалах зростання напруги викликає розрив суцільності і їх руйнування.

29.3 В'язкість вільнодисперсних систем

В'язкість вільнодисперсних систем перш за все визначається в'язкістю дисперсійного середовища. Із збільшенням концентрації дисперсної фази в'язкість золю або суспензії стає більшою за в'язкість дисперсійного середовища і може бути описана рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \quad (29.9)$$

де η_0 - в'язкість дисперсійного середовища;

φ - об'ємна частка дисперсної фази;

α - коефіцієнт, який залежить від форми частинок (для сферичних $\alpha=2,5$).

До підвищення в'язкості порівняно з (29.9) призводить неправильна форма частинок, наявність сольватного шару, наявність ПЕШ на поверхні частинок.

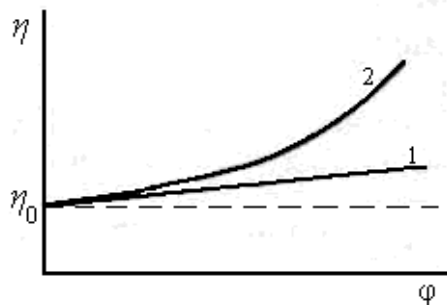


Рис. 29.3 Залежність в'язкості від об'ємної частки дисперсної фази для безструктурної (а) і структурованої (б) дисперсних систем

Законам Ньютона і Ейнштейна не підпорядковуються дисперсії з видовженими частинками і частинками, здатними деформуватися (наприклад, у емульсіях або розчинах ВМС). Видовжені частинки з підвищенням напруги зсуву орієнтуються своєю довгою віссю у напрямку потоку, що знижує гідродинамічний опір і зменшує в'язкість. Аналогічне явище відбувається із частинками, здатними деформуватися. Особливо великий вплив на в'язкість чинить структуроутворення (рис. 29.3).

29.4 Реологічні властивості структурованих систем

Структуровані системи не підпорядковуються закону Ньютона. В'язкість їх не стала і залежить від напруги зсуву. Реологічні криві для рідиноподібних структурованих систем надано на рисунку 29.4. Для обґрунтування реологічної

поведінки таких систем структуру можна розглядати як сітку із рухомих частинок, схильних до броунівського руху. Для виходу частинки із структурного каркасу їй необхідно подолати енергетичний бар'єр. Із зростанням напруги зсуву вірогідність руйнування структури збільшується. Іншим важливим параметром структури є час релаксації, котрий характеризує швидкість відновлення структури. При незначному часі релаксації структура встигає відновитися у процесі течії.

При малих напругах зсуву (лінійна ділянка ОА) структура, що руйнується, встигає відновитися. Повільна течія, яка відбувається практично без руйнування структури із сталою в'язкістю, називається *повзучестю*.

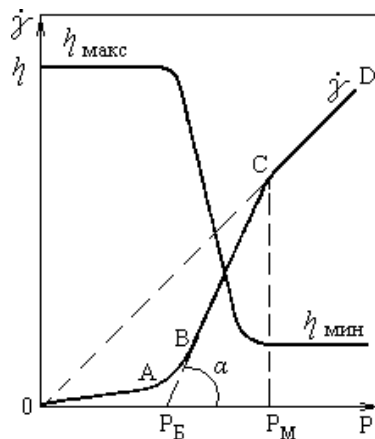


Рис. 29.4 Реологічні криві для рідиноподібних структурованих систем

Точка *A* відповідає початку руйнування структури, в'язкість зменшується. Зменшення в'язкості на рисунку відзеркалюється підйомом кривої і збільшенням кута нахилу, який відповідає *пластичній в'язкості* η' у рівнянні Бінгама

$$P = P_B + \eta' \dot{\gamma} \quad (29.9)$$

де P_B – гранична напруга зсуву за Бінгамом, яку знаходять екстраполяцією прямої BC на вісь абсцис;

η' – пластична в'язкість.

Величина P_B характеризує міцність структури, вона є реологічною характеристикою пластичних та псевдопластичних структур, до яких належать мазі, різні пасти, креми. Іншу реологічну характеристику, а саме пластичну в'язкість, визначають за рівнянням:

$$\operatorname{ctg} \alpha = \frac{P - P_B}{\dot{\gamma}} = \eta' \quad (29.10)$$

Подальше збільшення напруги зсуву повністю руйнує структуру (P_m – міні-

мальна напруга зсуву, відповідна повністю зруйнованій структурі), і остання ділянка CD відповідає течії рідини з найменшою ньютонівською в'язкістю. Але практично ще до повного руйнування течія стає турбулентною. Розглянуті реологічні властивості типові для систем з коагуляційною структурою.

Криві течії структурованих рідиноподібних систем можуть бути представлені також у координатах в'язкість – напруга зсуву (рис. 29.4). Із рисунка видно, що властивості структурованих рідиноподібних систем характеризують трьома величинами в'язкості: двома ньютонівськими $\eta_{\max}$ для незруйнованої структури, $\eta_{\min}$ для гранично зруйнованої структури і пластичною в'язкістю η' у проміжній області. Наявність структури, її міцність можна оцінити не тільки за граничною напругою зсуву, але за різницею $\eta_{\max} - \eta_{\min}$. Чим більше ця різниця, тим міцніша структура.

Взагалі ж безперервний перехід від твердоподібних тіл до рідиноподібних може бути здійсненим як шляхом поступового зменшення граничної напруги плинності, так і шляхом зменшення різниці між $\eta_{\max}$ і $\eta_{\min}$.

Питання для самоконтролю

1. Термодинаміка поверхневого шару. Поверхневий натяг.
2. Змочування, адгезія, розтікання рідин. Капілярні явища.
3. Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса та його аналіз.
4. Поверхнева активність. Залежність її від природи поверхнево-активних речовин (ПАР) та концентрації.
5. Загальні ознаки та властивості дисперсного стану.
6. Класифікація дисперсних систем.
7. Стійкість та коагуляція дисперсних систем.
8. Будова міцели.
9. Суспензії та емульсії. Добування та використання суспензій у біотехнології.
10. Аерозолі та порошки. Загальні властивості, стійкість і руйнування.
11. Структуроутворення і структурно-механічні властивості дисперсних систем.

Список використаної літератури

1. Воронов С.А., Дончак В.А. Органічна хімія. – Львів: Львівська політехніка, 2021. – 448с.
2. David R. Klein. Organic Chemistry, Global Edition, 3rd Edition, 2018. – 1280 p.
3. Волошинець В.А., Решетняк О.В. Фізична хімія. – Львів: Львівська політехніка, 2018. – 172 с.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. Вид. 3-те. – Вінниця: Нова книга, 2014. – 496 с.
5. Брускова Д.Я., Кущевська Н.Ф., Малишев В.В. Фізична та колоїдна хімія. - Київ: Університет «Україна», 2020. – 165 с.
6. Кононський О. І. Органічна хімія. – К.: Дакор, 2003. – 568 с.
7. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2003. – 644 с.
8. Коритко О.О., Обушак М.Д., Мотько Н.Р., Мідяний С.В. Органічна хімія. Навчальний посібник. – Л.: ЛНАВМ, 2011. – 208 с.
9. Іващенко О. Копанцева Л. Органічна хімія. – Полтава : ПДМУ, 2023. – 192 с.
10. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. - Вінниця : Нова Книга, 2007. - 431 с.

ПЕРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

- ацетилен 10, 14, 29, 30, 41, 42
- ацетон 85, 86
- анілін 21, 106, 108, 110, 161
- алкан 22, 23, 24, 25, 100
- алкен 30, 31, 86, 94
- алкін 41, 43, 47,
- арени 52, 54, 57, 66
- антрацен 121, 124, 126
- аміни 21, 47, 75, 93
- амінокислоти 110, 111, 112, 113
- аміноперікислота 176
- аденозін-5-трифосфат 204, 205
- адгезія 248
- абсорбція 254, 255
- аерозолі 285, 286

Б

- бензойна кислота 53, 178
- бензолсульфокислота 21
- бутан 22, 23, 24, 30
- бутен 31, 122
- бутін 43, 45
- бензол 46, 47, 67, 73, 179
- білки 115, 211, 261
- бромамінова кислота 167

В

- відновлення 23, 60, 69, 70, 74, 77
- вуглеводи 116, 117

Г

- гідрування 23, 84, 125, 127
- гібридизація 13, 14, 33
- галогенпохідні 19, 24, 60, 70
- галогенування 26, 32, 33, 40, 169
- гідратація 35, 44
- гліцериди 103
- глюкоза 116, 171, 205
- гідразобензоли 180
- Гесса закон 197

- гранулювання 289
- глікоген 120
- гіббсовська адсорбція 245

Д

- дивініл 38, 39
- дієновий синтез 124
- диспергування 266

Е

- етан 23, 30, 129
- етилен 30, 31
- етанол 20, 247
- етилбензол 125, 127
- електрофільне заміщення 61, 135
- ентальпія 195
- ентропія 199, 200
- енергія Гіббса 202
- ебуліоскопічна стала 219
- електроліт 222
- електрохімічний елемент 224
- елементі Данієля – Якобі 225
- енергія активації 238
- електрокінетичний потенціал 272
- електрофорез 274
- емульсії 279, 280, 281

Ж

- жири 103, 105
- жирні кислоти 281, 283, 292

І

- ізомер 70, 76, 95, 106
- індукційний ефект 108
- ізомеризація 165
- ізохорний процес 194
- ізобарний процес 195

Й

- йодопохідні 70, 73
- йодування 155

К

- ковалентний зв'язок 11, 14, 74, 108

- константа швидкості реакції 230
- каталіз 239, 240, 241
- когезія 248
- капілярним тиском 251
- колоїдна система 262, 263
- каучук 41
- карбкатион 122, 124
- кислота Клеве 176
- коефіцієнт Вант-Гоффа 220
- кислота Л'юїса 60
- крекінг 10, 29, 122, 127

Л

- ланцюг 15, 16, 24, 157
- лейцин 111, 115
- лейкосполука 187

М

- метан 22, 23, 25, 122
- мезомерний ефект 16, 17, 18, 99
- мурашина кислота 95, 101, 102
- метанілова кислоту 175, 176
- молярна концентрація 212
- міцела 275, 276

Н

- нітробензол 17, 21, 162, 173
- нафталін 124, 133, 137
- нуклеофільне заміщення 43, 61, 62
- нітрозування 153. 154

О

- окислення 27, 28, 85, 96, 189, 190
- оцтова кислота 102, 113
- осмос 220, 222

П

- пропан 23, 30, 288
- пропен 31. 39
- пропін 42
- полімерізація 37, 46, 93, 125
- парафіни
- правило Армстронга-Віна 139
- пікринова кислота 145
- перегрупування 178

- пептизація 267
- пігменти 278, 279
- порошки 288, 289
- пудра 291
- піни 292
- періодичні колоїдні структури 295
- правило Дюкло–Траубе 259
- правило Вант-Гоффа 237, 238
- поверхневий натяг 246
- поверхнева активність 256, 257
- потенціометрія 228
- порядки реакцій 232, 235, 236, 237

Р

- радикал 124, 129
- реакція Вюрца 24, 75
- реакція Фріделя – Крафтса 60, 75
- риформінг 127
- розчин 211, 212, 213
- Рауля – Генрі закон 214, 215
- рівняння Генрі 215, 216
- розчинність 216, 217
- рівняннями Арреніуса 238, 239
- рівняння Юнга 249, 250
- рівняння Томсона (Кельвіна) 252
- рівняння Легмюра 260
- рівняння Ребіндера 266
- рівняння Оствальда – Вейля 296
- рівняння Бінгама 298

С

- сульфування 69, 106, 125, 132
- сахароза 106, 118
- синтез-газ 129
- сульфанілова кислота 137
- сульфурилхлорид 159
- ступінь окислювання 187
- ступінь дисоціації 220
- суспензія 277

Т

- тротил 146
- Т-кислота 177
- термодинаміка 192, 193, 204
- тринітротолуол 146

- термодинамічна константа дисоціації 224

Ф

- фенол 17, 52, 126
- формальдегід 45, 77, 93
- фруктоза 116
- фторорганічні мономери 155
- фталевий ангідрид 186
- флокуляція 285
- формула Кеннінгема 286
- флюїдизація 289

Х

- хлорування 26, 27, 68, 155
- хлорбензол 63, 66, 133, 137, 147
- хлороформ 26, 73, 137
- хлораніл 159
- хімічна кінетика 229,

У

- ультрамікрогетерогена система 264
- уротропін 110
- УФ-спектроскопія 8, 9, 68

Ц

- циклогексан 48, 67, 190
- циклопропан 49, 50,
- циклобутан 50
- целюлоза 120