

Скородумова О.Б.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ В СФЕРІ ХІМІЧНОГО ЗАХИСТУ

Навчальний посібник

Черкаси - 2025

УДК 547.1

Автор:

О. Б. Скородумова, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: доктор технічних наук **А. М. Корогодська**, завідувачка кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;
доктор технічних наук **Ю. М. Данченко**, завідувачка кафедри

Рекомендовано до друку і використання в освітньому процесі вченою радою НУЦЗ України (протокол від 28.06.2025 № 11)

Скородумова О. Б.

Органічна хімія в сфері хімічного захисту: навч. посіб. /

О. Б. Скородумова. — Черкаси: НУЦЗУ, 2025. – 226 с.

Навчальне видання призначене для підготовки здобувачів вищої освіти, які навчаються на першому (бакалаврському) рівні вищої освіти за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (згідно з освітньо-професійною програмою «Радіаційний та хімічний захист»).

Навчальний посібник складається з теоретичної частини, лабораторного практикуму, методичних вказівок до розв'язання типових задач та контрольних тестових завдань. Загальний обсяг посібника становить 226 с.

В навчальному посібнику викладено теоретичні основи органічної хімії, наведено основні відомості щодо методів отримання, особливостей структури, хімічних властивостей та областей використання основних класів органічних сполук. Особливу увагу приділено розгляданню хімічних та токсичних властивостей отруйних речовин-представників хімічної зброї.

Для перевірки засвоєння здобувачами вищої освіти теоретичного матеріалу в навчальному посібнику наведено контрольні тести.

УДК 547.1

© Скородумова О. Б.,

2025

© НУЦЗУ, 2025

ЗМІСТ

I Теоретична частина	4
1. АЛІФАТИЧНІ, АЛІЦИКЛІЧНІ ТА АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ	4
Тема 1.1 Предмет курсу органічної хімії. Основні положення теорії будови органічних сполук. Типи хімічного зв'язку	4
Тема 1.2. Ациклічні вуглеводні	18
1.2.1.Алкани.....	18
1.2.2.Алкени (олефіни).....	23
1.2.3. Алкіни.....	30
1.2.4. Алкадієни.....	36
Тема 1.3. Аліциклічні та ароматичні вуглеводні	42
1.3.1. Циклоалкани.....	42
1.3.2. Ароматичні вуглеводні.....	49
1.3.3. Поліядерні арени.....	59
2. ГАЛОГЕН- ТА ОКСИПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ	68
Тема 2.1. Галогеновуглеводні	68
2.1.1. Галогенпохідні вуглеводнів	68
2.1.2. Отруйні речовини задушливої дії. Фосген. Методи дегазації....	73
Тема 2.2. Гідроксипохідні вуглеводнів	75
2.2.1. Спирти	75
2.2.2. Феноли.....	83
3. ОКСОВМІСНІ СПОЛУКИ	91
Тема 3.1. Оксосполуки (альдегіди та кетони)	91
3.1.1. Альдегіди та кетони	91
Тема 3.2. Карбонові кислоти та їх функціональні похідні	104
3.2.1. Насичені аліфатичні карбонові кислоти	106
3.2.2. Ненасичені аліфатичні карбонові кислоти	111
3.2.3. Дикарбонові насичені і ненасичені кислоти	114
3.2.4. Ароматичні карбонові кислоти	118
3.2.5. Прості та складні ефіри. Жири. Воски	121
4. ІНШІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	130
Тема 4.1. Сульфурвмісні сполуки	130
4.1.1. Тіоли та тіоетери	130
4.1.2.Галогенпохідні тіоетерів (шкірноаривної дії) – методи одержання, хімічні та токсичні властивості, методи дегазації.....	133
4.1.3. Сульфокисоти та сульфохлориди	134
Тема 4.2. Нітрогенвмісні сполуки	136
4.2.1. Нітросполуки. Хлорпикрин, методи дегазації	136
4.2.2. Аміни. Азотисті іприти, методи дегазації	144
4.2.3. Аміді кислот. Отруйні речовини психохімічної дії. ЛСД.....	153
4.2.4. Нітрили та ізоціаніди. Синильна кислота, методи дегазації ...	157
Тема 4.3. Елементоорганічні сполуки	163

4.3.1. Елементоорганічні сполуки	163
4.3.2. Кремнійорганічні сполуки	165
4.3.3. Фосфорорганічні сполуки (ФОС). Отруйні речовини нервово- паралітичної дії.....	170
II. Тести для самоперевірки	180
III Приклади розв'язання типових задач	193
IV. Лабораторний практикум	201
Лабораторна робота №1. Методи очищення органічних речовин	203
Контрольні питання до лабораторної роботи №1	207
Лабораторна робота №2. Якісний аналіз органічних речовин.....	208
Контрольні питання до лабораторної роботи №2.....	213
Лабораторна робота 3. № Вуглеводні.....	213
Контрольні питання до лабораторної роботи №3	216
Лабораторна робота №4 Спирти. Феноли.....	217
Контрольні питання до лабораторної роботи №4.....	218
Лабораторна робота № 5 Альдегіди. Кетони.....	219
Контрольні питання до лабораторної роботи №5	220
Лабораторна робота № 6. Карбонові кислоти	221
Контрольні питання до лабораторної роботи №6	224
Відповіді на контрольні тестові завдання	225
Література	226

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. АЛІФАТИЧНІ, АЛІЦИКЛІЧНІ ТА АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Тема 1. Предмет курсу органічної хімії. Теорія О.М. Бутлерова

Органічна хімія - це хімія сполук карбону. Згідно з іншим широко використовується визначення, що органічна хімія - це хімія вуглеводнів і їх похідних.

Карбон має можливість проявляти не одну, а цілих три різновиди гібридизації орбіталей: в разі sp^3 -гібридизації утворюються чотири гібридних орбіталі, які мають тетраедричну орієнтацію.

У разі sp^2 -гібридизації утворюються три гібридні орбіталі, орієнтовані в одній площині. В комбінації з негібридною орбіталею вони утворюють подвійні кратні зв'язки.

Нарешті, у разі утворення sp -гібридних орбіталей, вони орієнтуються лінійно, в комбінації з негібридними орбіталями між атомами карбону виникають потрійні кратні зв'язки.

Зараз добре відомо, що атоми карбону здатні утворювати прості, подвійні і потрійні зв'язки не тільки один з одним, але також і з іншими елементами. Таким чином, сучасна теорія будови молекул пояснює і велику кількість органічних сполук, і залежність властивостей цих сполук від їх хімічної будови. Вона ж повністю підтверджує **основні принципи теорії хімічної будови**, розроблені видатним вченим А.М.Бутлеровим.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

1) Атоми в молекулах сполучені один з одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентності;

2) атоми в молекулах органічних речовин з'єднуються між собою в певній послідовності, що обумовлює хімічну будову молекули;

3) властивості органічних сполук залежать не лише від числа і природи атомів, що входять до їх складу, але і від хімічної будови молекул;

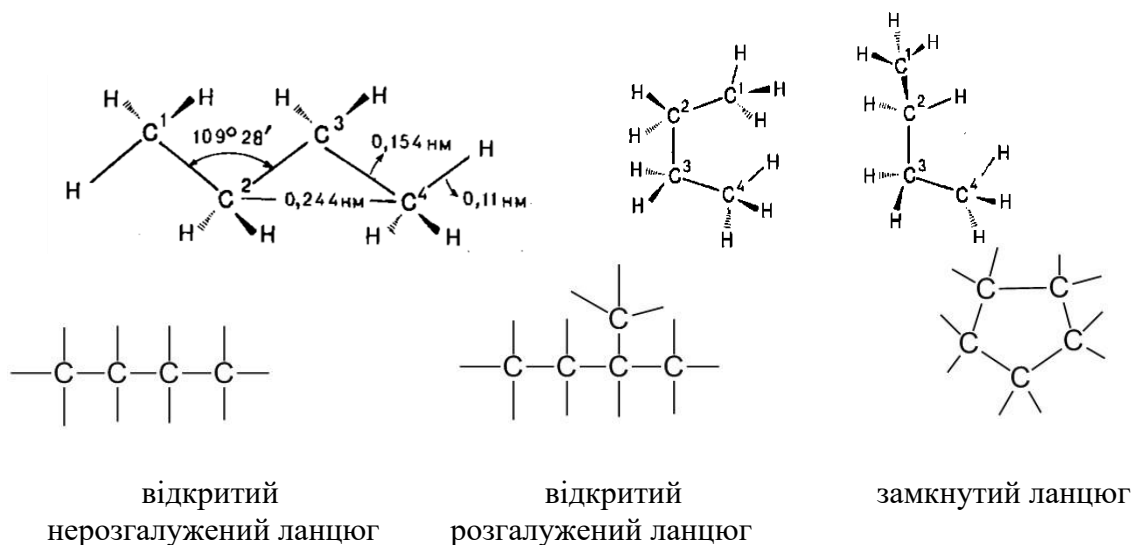
4) в молекулах існує взаємний вплив атомів як пов'язаних, так і безпосередньо один з одним не пов'язаних;

5) хімічну будову речовини можна визначити в результаті вивчення його хімічних перетворень і, навпаки, по будові речовини можна характеризувати його властивості.

Важливий наслідок теорії будови :

Кожна органічна сполука повинна мати одну хімічну формулу, що відбиває її будову. Для зображення будови органічних сполук використовуються **структурні формули**.

Будова вуглеводневого ланцюга:



КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Хімічні зв'язки в органічних сполуках представлені в основному ковалентними зв'язками.

Ковалентний зв'язок утворюється в результаті усупільнення електронів атомів, що зв'язуються.

Ці електрони займають молекулярні орбіталі (МО).

Атомна орбіталь (АО) - частина атомного простору, в якому вірогідність знаходження електрона максимальна.

Молекулярна орбіталь (МО) є багатоцентровою орбіталею, її заповнюють делокалізовані (тобто розосереджені) електрони.

Таким чином, МО, як і АО, може бути вакантною, заповненою одним електроном або двома електронами з протилежними спінами.

Ковалентний зв'язок характеризується яскраво вираженою **спрямованістю** в просторі. У цьому і полягає **відмінність ковалентного зв'язку від інших видів зв'язку**.

Спрямованість хімічного зв'язку означає, що утворення ковалентних зв'язків атомом карбону відбувається не у будь-яких напрямках простору, а тільки у визначених, які складають один з одним кути, величина яких залежить від валентного стану карбону.

При sp^3 -гібридизації кут між гібридними орбіталями складає $109^\circ 28'$, при sp^2 -гібридизації він дорівнює 120° ,

При sp -гібридизації - 180° .

ПОЛЯРНІСТЬ ЗВ'ЯЗКУ

Якщо два однакових атома ковалентно пов'язані (наприклад, Cl_2), то електронна щільність буде розподілена між обома атомами рівномірно.

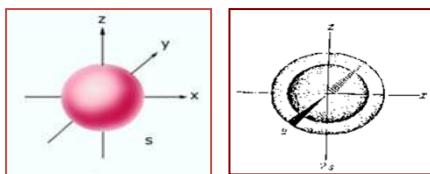
У тому випадку, якщо атоми мають неоднакову **електронегативність** (HCl), електронна пара що зв'язує буде ближче до більш електронегативного атому, збільшуючи полярність ковалентного зв'язку.

Шкала Полінга

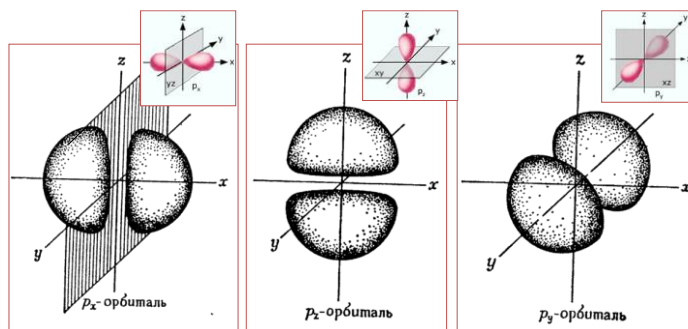
K	Na	H	P	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,9	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

Атомні орбіталі

Порівняння 1s- та 2s-орбіталей :



Три 2p-орбіталі :

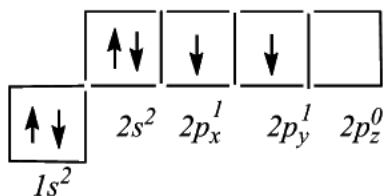


Вузлову площину для p_x -орбіталі заштриховано.

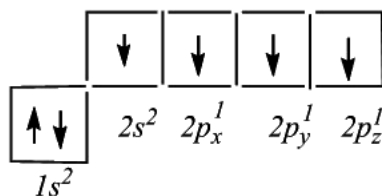
ВУЗЛИ - місце простору, в якому будь-яка властивість (або математична функція) звертається в нуль.

Тривимірний еквівалент вузла називається вузловою поверхнею. У випадку атома вузлова поверхня - це місце простору, де амплітуда хвильової функції електрона звертається в нуль. Ядро являє собою частину опорної поверхні для p-, d - і f-орбіталей, але не для s-орбіталей.

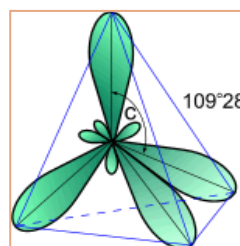
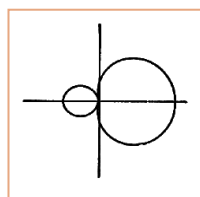
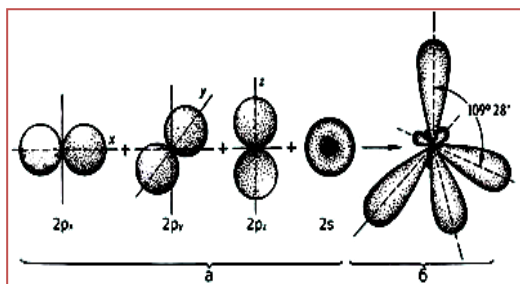
Електронна будова атома вуглецю



Основний стан



Збуджений стан

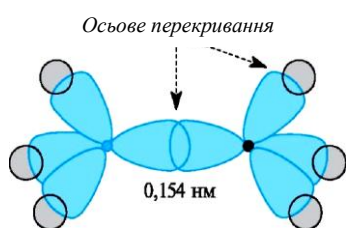


2sp³-орбіталь

Модель sp^3 -гібридного стану електронної оболонки атома вуглецю

Тип гібридизації визначає спрямованість гібридних АО у просторі і, отже, геометрію молекул, тобто їх **просторову будову**.

Sp^3 -гібридизація. При змішенні чотирьох зовнішніх АО збудженого атома вуглецю - одної 2s- і трьох 2p-орбіталей - виникають **чотири рівноцінні sp^3 -гібридні орбіталі**. Вони мають форму об'ємної "вісімки", одна з лопатей якої значно більше іншої.



Утворення σ -зв'язків в етані шляхом осьового перекривання АО

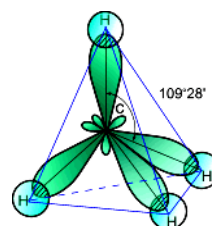
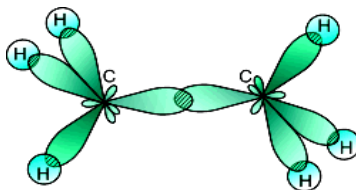
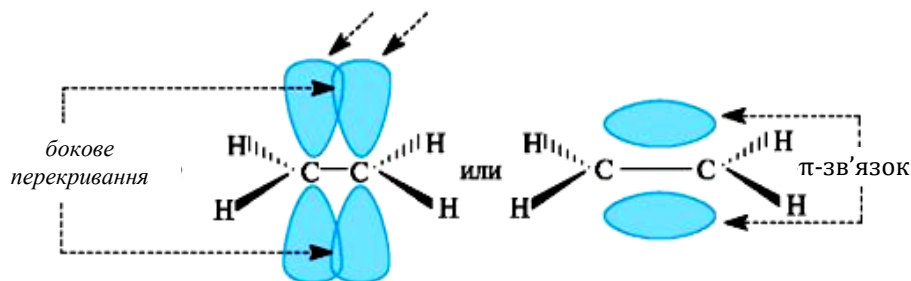


Схема електронної будови молекули метану



Утворення молекули етану перекриванням двох гібридних електронних хмар атомів карбону

Sp²- Гібридизація. При змішенні одної 2s - і двох 2p-АО збудженого атома вуглецю **утворюються три рівноцінні sp²- гібридні орбіталі** і залишається негібридизованою 2p-АО. Такий стан гібридизації атома вуглецю характерний для ненасичених вуглеводнів (**алкенів**), а також для деяких функціональних груп, наприклад карбонільної і карбоксильної.

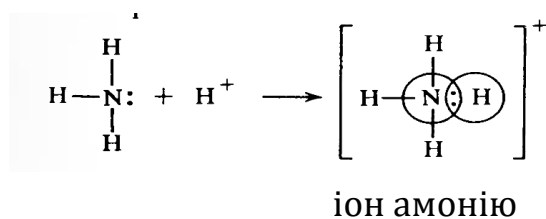


Утворення п-зв'язків в етилені шляхом бічного перекривання p-АО

Sp-гібридизація. При змішенні одної 2s- і одної 2p-орбіталей збудженого атома карбону утворюються дві рівноцінні sp-гібридні АО, а дві р-АО залишаються негібридизованими. Такий стан гібридизації атома вуглецю зустрічається в сполуках, що мають потрійний зв'язок, наприклад, в **алкінах**.

Координаційний зв'язок - окремий випадок ковалентного зв'язку. Такий зв'язок виникає, коли **один з атомів має неподілену електронну пару**, а **інший, навпаки, готовий її прийняти (має вільну орбіталь або "електронну вакансію")**. У нього до октету не вистачає двох або більше електронів.

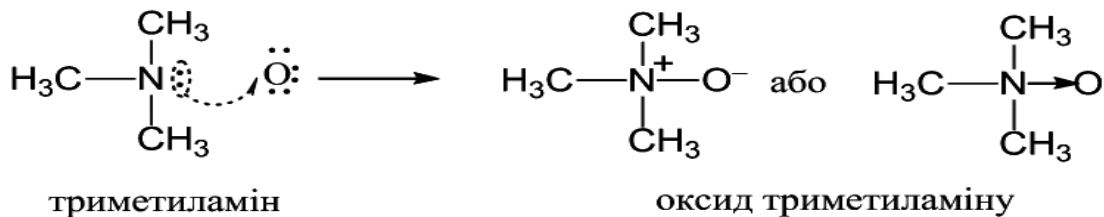
В цьому випадку відбувається також усупільнення електронів, шляхом передачі пари електронів одним з атомів в загальне користування. Інший атом надає тільки свою вільну орбіталь, здатну прийняти ці електрони :



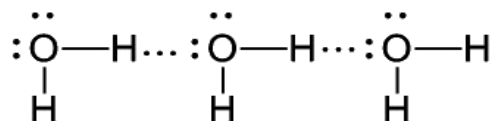
Атом, який має неподілену пару електронів і надає їх для утворення нового хімічного зв'язку, називається **донором**, а атом, який приймає їх, - **акцептором**. Тому такий зв'язок часто називають **донорно-акцепторним зв'язком**.

Різновидом координаційного зв'язку є **сепіполярний зв'язок**. Цей зв'язок здійснюється також **за рахунок неподіленої пари електронів** одного з атомів. Але віддаючи цю пару для утворення зв'язку, атом одержує позитивний заряд. В той же час у іншого атома з'являється негативний заряд.

В результаті новий зв'язок можна розглядати як **одночасний прояв двох видів зв'язку** - ковалентного (за рахунок усупільненої електронної пари) і іонного (за рахунок взаємодії протилежних зарядів). Наприклад:



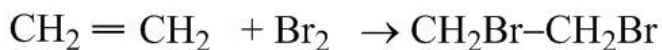
Водневий зв'язок (Н-зв'язок) виникає між атомами, що мають вільну електронну пару (наприклад, кисень, азот, фтор та ін.), і воднем, який пов'язаний з іншим атомом високополярним ковалентним зв'язком (наприклад, O-H). В цьому випадку водень має досить високу протонну рухливість, внаслідок чого виникає зв'язок особливого типу (Н - зв'язок), енергія якого складає всього 12,5-21 кДж/моль. Виникнення такого зв'язку, наприклад між молекулами води, можна зобразити у вигляді схеми:



ТИПИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ І ЇХ МЕХАНІЗМИ

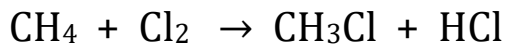
1. Реакції приєднання.

В цьому випадку з двох (чи декількох) молекул утворюється одна нова речовина:



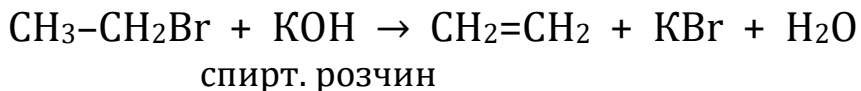
2. Реакції заміщення.

У молекулі один атом (чи група атомів) заміщається іншим атомом (чи групою атомів), в результаті чого утворюються нові сполуки:



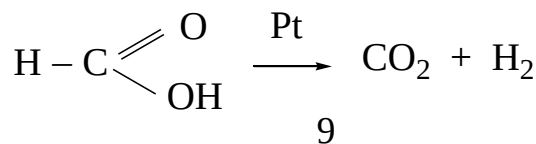
3. Реакції відщеплення.

В результаті такої реакції утворюється нова речовина, що містить кратний зв'язок:



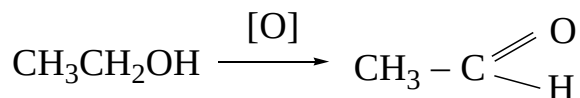
4. Реакції розкладання.

Ці реакції призводять до утворення нових речовин простішої будови в результаті розкладання вихідної сполуки на дві або більше сполук:



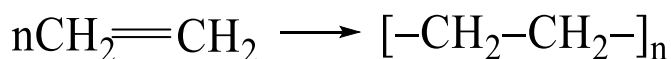
5. Реакції окислення.

При окисленні вихідної сполуки киснем повітря у присутності каталізаторів або окисниками утворюється нова речовина:



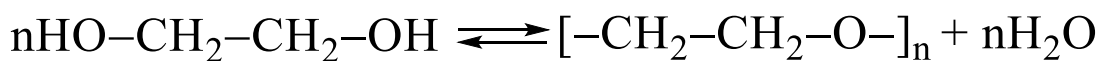
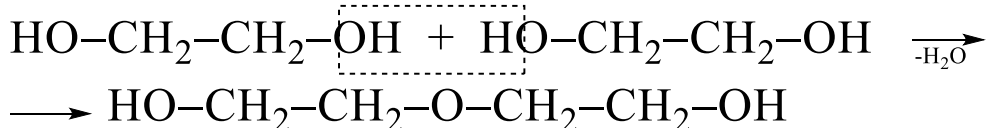
6. Реакції полімеризації.

В результаті приєднання друг до другу великого числа простих речовин (мономерів) утворюється нова речовина складної будови з великою молекулярною масою (полімери):



7. Реакції конденсації і поліконденсації.

Утворюється більше складна речовина в результаті з'єднання декількох молекул (іноді - великого числа) що протікає з відщепленням більше простих речовин (води, аміаку та ін.) :



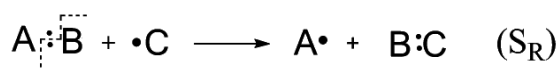
Проте органічні реакції зручніше класифікувати по їх механізмам.

Механізм хімічної реакції - шлях, який призводить до розриву старого хімічного зв'язку і утворення нового. При цьому необхідно враховувати утворення не лише кінцевих продуктів реакції, але і проміжних, а також вплив зміни умов на протікання реакції. Залежно від характеру атакуючого реагенту і природи зв'язків в реагуючій молекулі розрив σ -зв'язку може протікати по двох основних механізмах:

1. Гетеролітичному, або іонному:



2. Гомолітичному, або радикальному:



НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Номенклатура рекомендована ІЮПАК – Міжнародним союзом теоретичної і прикладної хімії (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry).

За правилами ІЮПАК назва органічної сполуки будується:

- 1) з назви головного ланцюга, що утворює корінь слова, і назв функцій, що використовуються в якості приставок або суфіксів (**функціональна номенклатура**).
- 2) назву сполуки складає слово, корінь якого - це назва родоначальної структури, а назви заступників позначаються префіксами (приставками) і суфіксами (**замісна номенклатура**). Найбільш поширеною є замісна номенклатура.

Назви перших 10 вуглеводнів та їх радикалів наведені в таблиці:

Вуглеводні			
Метан	CH_4	Гексан	C_6H_{14}
Етан	C_2H_6	Гептан	C_7H_{16}
Пропан	C_3H_8	Октан	C_8H_{18}
Бутан	C_4H_{10}	Нонан	C_9H_{20}
Пентан	C_5H_{12}	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
Одновалентні радикали			
Метил	$\text{CH}_3 -$	Гексил	$\text{C}_6\text{H}_{13} -$
Етил	$\text{C}_2\text{H}_5 -$	Гептил	$\text{C}_7\text{H}_{15} -$
Пропіл	$\text{C}_3\text{H}_7 -$	Октил	$\text{C}_8\text{H}_{17} -$
Бутіл	$\text{C}_4\text{H}_9 -$	Ноніл	$\text{C}_9\text{H}_{19} -$
Пентіл (аміл)	$\text{C}_5\text{H}_{11} -$	Децил	$\text{C}_{10}\text{H}_{21} -$

Замісник – це будь-який атом або група атомів, що заміщають атом водню в родоначальній структурі.

Функціональна група – це атом або група атомів вуглеводневого характеру, які визначають належність сполуки до певного класу з певними хімічними властивостями (функціями).

Характеристична група – це функціональна група, пов'язана з родоначальною структурою.

Для побудови назви в першу чергу визначають тип характеристичної групи (якщо вона є).

Коли характеристичних груп в сполуці кілька, то виділяють старшу характеристичну групу. Для характеристичних груп умовно встановлений порядок старшинства (табл.1.1).

Потім визначають родоначальну структуру, в яку обов'язково повинна входити старша характеристична група.

Для правильної побудови назви необхідно провести вибір головного ланцюга і нумерацію атомів карбону в ньому.

Нумерацію атомів карбону в головному ланцюгу починають з того кінця ланцюга, ближче до якого розташована старша група.

Якщо таких можливостей виявляється кілька, то нумерацію проводять таким чином, щоб або кратний зв'язок, або інший заступник, який є в молекулі, отримали найменший номер.

Основу назви сполуки становить корінь слова, що позначає граничний вуглеводень з тим же числом атомів, що і головний ланцюг.

Суфікс характеризує ступінь насиченості:

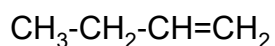
-**ан**, якщо в молекулі немає кратних зв'язків,

-**ен** при наявності подвійних зв'язків і

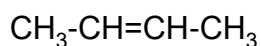
-**ін** для потрійних зв'язків,

наприклад, пентан, пентен, пентін.

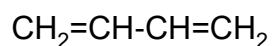
Якщо кратних зв'язків в молекулі кілька, то в суфіксі вказується число таких зв'язків, наприклад: -дієн, -триєн, а після суфікса обов'язково арабськими цифрами вказується положення кратного зв'язку (наприклад, бутен-1, бутен-2, бутадієн-1,3) :



бутен-1



бутен-2

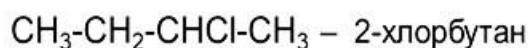


бутадієн-1,3

Далі в суфікс виноситься назва найстаршої характеристичної групи в молекулі із зазначенням її положення цифрою.

Інші заступники позначаються за допомогою приставок. При цьому вони перераховуються не в порядку старшинства, а за абеткою.

Положення заступника вказується цифрою перед приставкою, наприклад: 3-метил; 2-хлор і т.п.

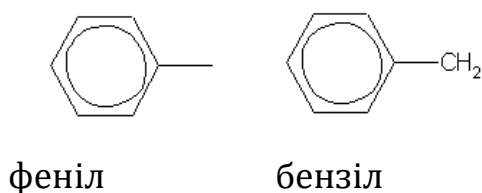
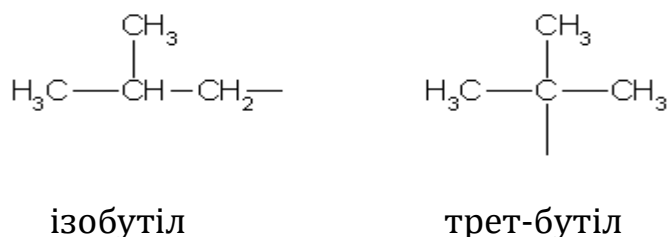
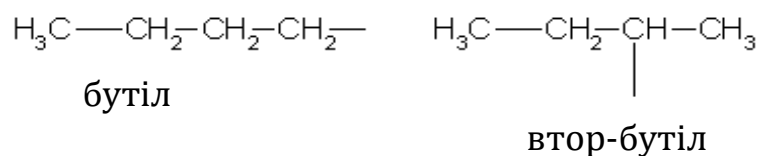
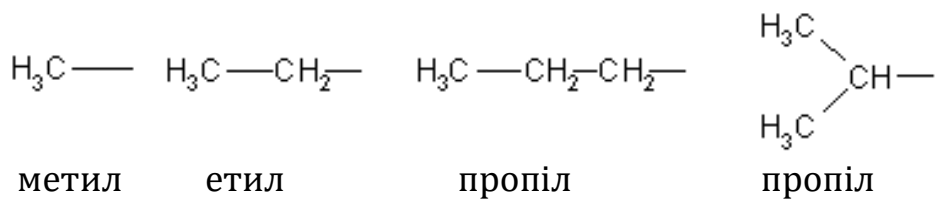


Якщо в молекулі є кілька однакових заступників, то перед назвою відповідної групи словом вказується їх кількість (наприклад, диметил-, трихлор- і т.д.).

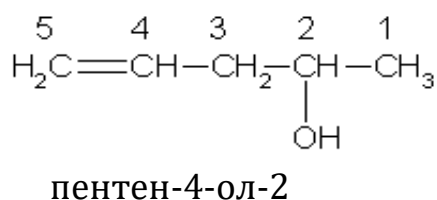
Всі цифри в назвах молекул відокремлюються від слів дефісом, а один від одного комами.

Вуглеводневі радикали мають свої назви.

Граничні вуглеводневі радикали:



Наприклад:



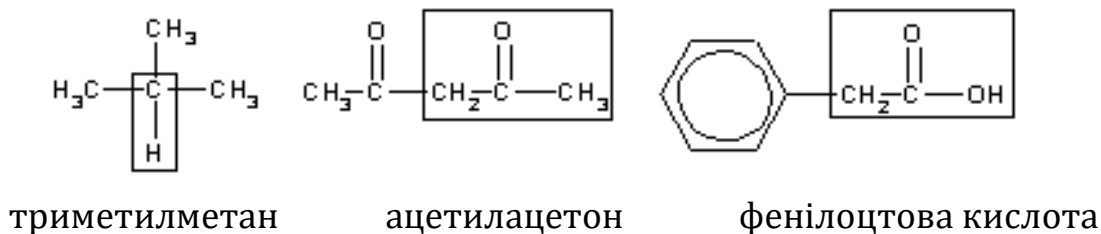
Вибір ланцюга однозначний, отже, корінь слова - пент, далі йде суфікс-ен, який вказує на наявність кратного зв'язку; порядок нумерації забезпечує старшій групі (ОН) найменший номер. Повна назва сполуки закінчується суфіксом, що позначає старшу групу (в даному випадку суфікс -ол вказує на наявність гідроксильної групи); розташування подвійного зв'язку і гідроксильної групи вказується цифрами.

Основні функціональні групи, розташовані в порядку зменшення старшинства

Клас сполуки	Загальна формула	Функціональна група	Позначення	
			в префіксі	в суффіксі
Карбонові кислоти	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	карбокси-	-карбонова кислота
			-	-ова кислота
Сульфонові кислоти	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	сульфо-	-сульфонова кислота
Солі кислот	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$	-	Метал... карбоксилат
			-	Метал... оат
Складні ефіри	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$	R-окси-карбоніл	R... карбоксилат
			-	R...оат
Галоген-ангідриди	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Hal} \end{smallmatrix}$	$-(\text{C})\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Hal} \end{smallmatrix}$	галоформіл-	-карбоніл-галогенід
			-	-оїлгалогенід
Аміди	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	карбамоіл-	-карбоксамід
			-	- амід
Нітрили	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	циано-	-карбонітрил
			-	-нітрил
Альдегіди	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	оксо-	-аль
Кетони	$\text{R}\diagup\text{C}=\text{O}$ $\text{R}\diagdown$	$\diagup\text{C}=\text{O}$ $\diagdown$	оксо-	-он
Спирти	$\text{R}-\text{OH}$	$-\text{OH}$	гідрокси-	-ол
Феноли	$\text{Ar}-\text{OH}$	$-\text{OH}$	гідрокси-	-ол
Аміни	$\text{R}-\text{NH}_2$	$-\text{NH}_2$	аміно-	-амін

Тривіальна номенклатура являє собою сукупність несистематичних історично сформованих назв органічних сполук (наприклад: ацетон, оцтова кислота, формальдегід і т.д.).

Раціональна номенклатура: за основу назви органічної сполуки береться назва найпростішого члена гомологічного ряду. Всі інші сполуки розглядаються як похідні цієї сполуки, утворені заміщенням в неї атомів водню вуглеводневими або іншими радикалами. Спосіб такої побудови ілюструють такі приклади:



ІЗОМЕРІЯ

Ізомери – органічні сполуки з однаковим елементним складом.

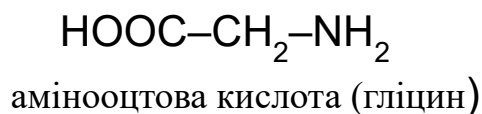
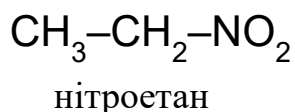
Все ізомери ділять на два великі класи: структурні ізомери і просторові ізомери.

Структурними називають ізомери, що відповідають різним структурним формулам органічних сполук (з різним порядком з'єднання атомів).

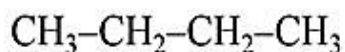
Просторові ізомери мають однакові заступники у кожного атома вуглецю і відрізняються лише їх взаємним розташуванням в просторі.

3 групи структурних ізомерів:

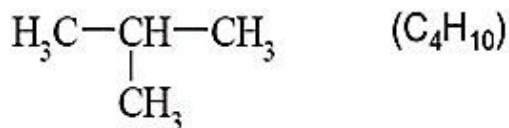
1) сполуки, що містять різні функціональні групи і відносяться до різних класів органічних сполук, наприклад:



2) сполуки, що відрізняються вуглецевими скелетами:

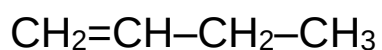


бутан

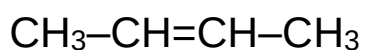


ізобутан
2-метилпропан

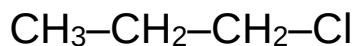
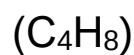
3) сполуки, що відрізняються положенням замісника або кратного зв'язку в молекулі:



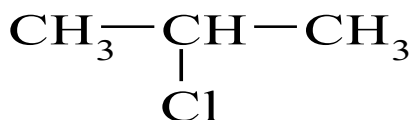
бутен-1



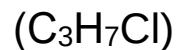
бутен-2



1-хлорпропан



2-хлорпропан

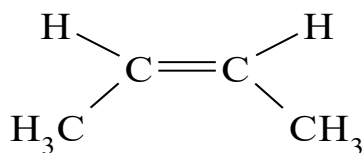


Просторові ізомери (стереоізомери)

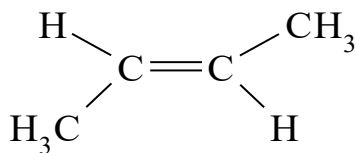
Стереоізомери можна розділити на два типи: геометричні ізомери та оптичні ізомери.

Геометрична ізомерія характерна для сполук, що містять подвійний зв'язок або цикл.

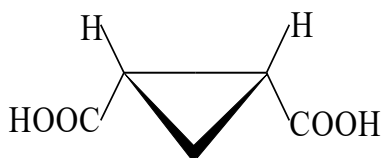
В таких молекулах часто можливо провести умовну площину таким чином, що заступники у різних атомів вуглецю можуть виявитися по одну сторону (**цис-**) або по різні боки (**транс-**) від цієї площини.



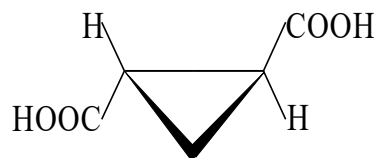
цис-бутен-2



транс-бутен-2



цис-1,2-циклопропан дикарбонова
кислота

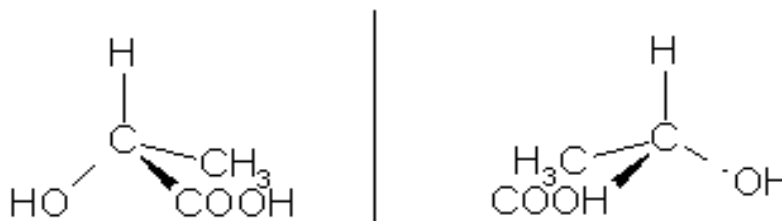


транс-1,2 циклопропандикарбонова
кислота

Оптичними ізомерами називають молекули, дзеркальні зображення яких не сумісні один з одним.

Такою властивістю володіють молекули, що мають асиметричний центр - атом вуглецю, пов'язаний з чотирма різними заступниками.

Наприклад, у вигляді двох оптичних ізомерів існує молекула молочної кислоти $\text{CH}_3\text{-CH (OH) COOH}$, яка містить один асиметричний центр:



Гомологічні ряди органічних сполук

Сполуки, подібні за хімічними властивостями, склад яких відрізняється один від одного на групу CH_2 , називаються гомологами.

Гомологи, розташовані в порядку зростання їх відносної молекулярної маси, утворюють гомологічний ряд. Група CH_2 називається гомологічною різницею.

Наприклад, в ряду насичених вуглеводнів (алканів) найпростіший його представник - метан CH_4 . Гомологами метану є: етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} і т.д.

Формула будь-якого подальшого гомолога може бути отримана додаванням до формули попереднього вуглеводню гомологічної різниці CH_2 .

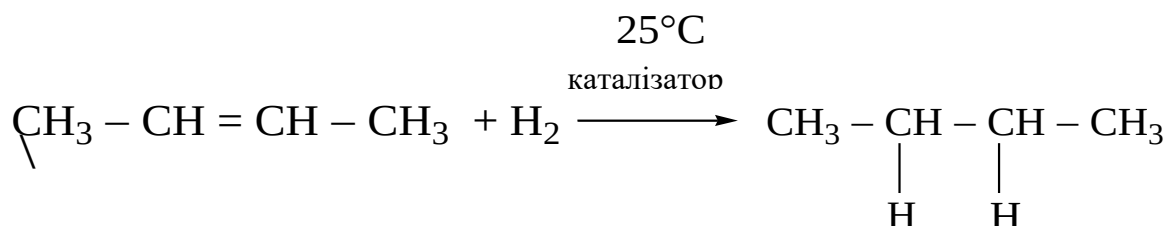
Тема 1.2. Ациклічні вуглеводні

1.2.1. АЛКАНИ

Алкани - насичені вуглеводні, молекули яких складаються з атомів карбону і водню, пов'язаних між собою тільки σ -зв'язками. Найпростішим представником алканів служить метан CH_4 .

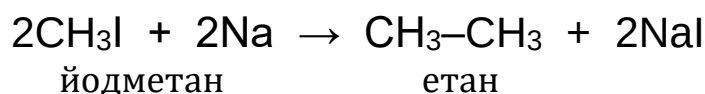
ОДЕРЖАННЯ АЛКАНІВ

1. Отримання з ненасичених вуглеводнів

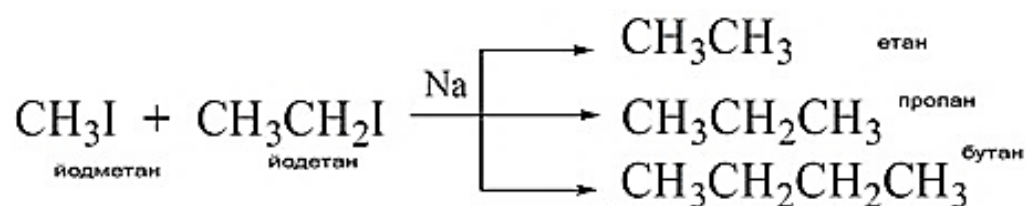


2. Отримання з галогенпохідних

При взаємодії галогеналканів з металевим натрієм виходять алкани з подвоєним числом атомів карбону. Ця реакція була відкрита французьким хіміком Ш. А. Вюрцем (1854) і носить його ім'я.

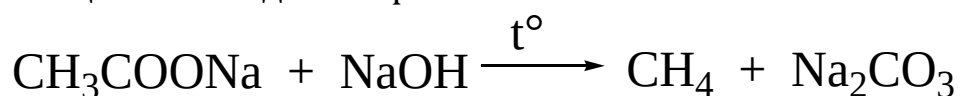


Якщо взяти два різних галогеналкани, то вийде суміш різних алканів:



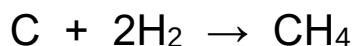
3. Отримання з солей карбонових кислот

При сплавленні безводних солей карбонових кислот з лугами виходять алкани, які містять на один атом вуглецю менше порівняно з вуглецевим ланцюгом вихідних карбонових кислот.



4. Прямий синтез з вуглецю і водню.

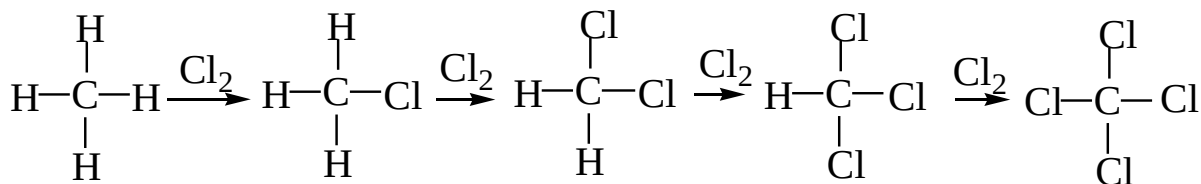
В електричній дузі, палаючій в атмосфері водню, утворюється значна кількість метану.



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКАНІВ

1. Реакції вільнорадикального заміщення.

Галогенування

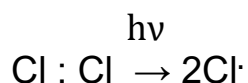


метан хлорметан дихлорметан трихлорметан тетрахлорметан

Стадії процесу:

1) Ініціювання

Під дією кванту світла відбувається розпад молекули галогену на радикали:

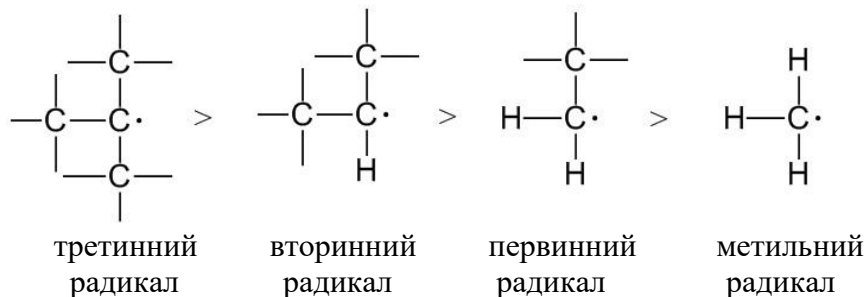


2) Зростання ланцюгу

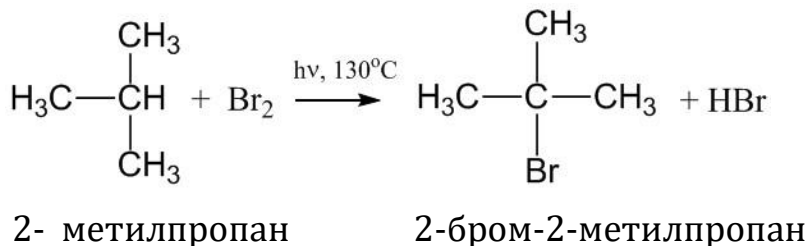
Радикал галогену, підходячи до молекули вуглеводню, викликає підвищений рух гідрогену в зв'язку С-Н. Це призводить до відщеплення протону. Радикал галогену з'єднується з протоном з утворенням гідрогалогену (реакція 3.1), а в реакційній суміші з'являється новий радикал – вуглеводневий ($\text{CH}_3\cdot$), який атакує нову молекулу галогену, утворюючи галогеновуглеводень (реакція 3.2). Радикал галогену, що знову утворився, атакує іншу молекулу алкану, і всі стадії процесу повторюються (реакції 3.3, 3.4).



Вільний атом галогену атакує перш за все атом водню у **третинного атома** карбону, потім у вторинного і в останню чергу у первинного, тобто проявляється вибірковість в атаці галогену.



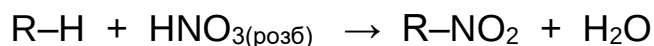
Реакція бромовання іде важче, ніж реакція хлорування, потрібно нагрівання до 130 °С окрім кванту світла. Співвідношення швидкостей реакції бромовання по третинному, вторинному і первинному атомам карбону складає відповідно: 600:82:1. Відповідно можна стверджувати, що **реакція бромовання іде виключно по третинному атому карбона.**



Зі зменшенням активності галогену зменшується і швидкість реакції галогенування: при використанні йоду реакція практично не йде.

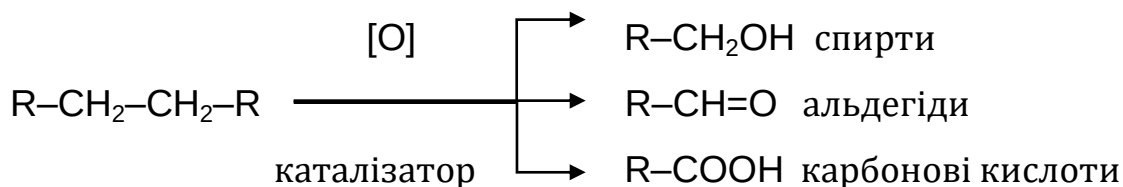
Фторування алканів здійснити прямим способом практично неможливо, тому що енергії, що виділяється в процесі реакції, достатньо для розривання зв'язків C–C та C–H, тому процес іде з вибухом. Зазвичай фторування здійснюють сумішшю CoF_2 та F_2 .

2. Нітрування



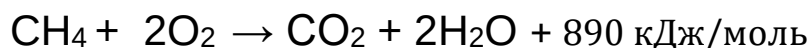
3. Окиснения

Окиснення атомарним киснем відбувається по-стадійно, з поступовим утворенням спиртів, альдегідів та карбонових кислот:

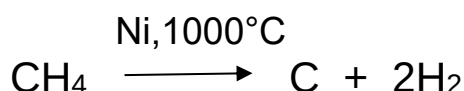


Якщо окиснення відбувається у присутності стехіометричної норми або надлишку кисню, алкани розпадаються на диоксид карбону та воду.

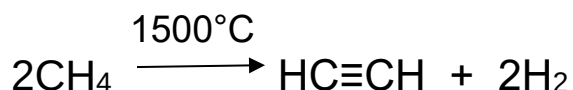
Ця реакція характерна для всіх класів вуглеводнів:



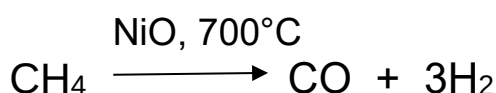
За умов участі каталізатору, наприклад нікелю, при 1000 °С можливе руйнування молекули алкану:



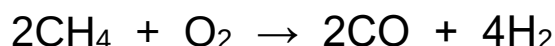
Нагрівання до високих температур у безкисневому середовищі призводить до відриву атомів водню з утворенням потрійного зв'язку – C≡C– :



Згоряння алканів за участі каталізатору призводить до часткового окиснення з утворенням чадного газу та водню:



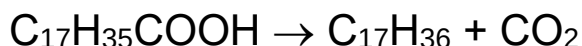
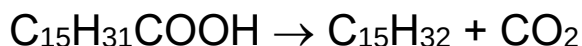
Якщо алкани окислюються киснем повітря, якого в реакційній суміші недостатньо (менше стехіометричної норми), утворюється також чадний газ:



Ця реакція часто реалізується в побутових пічках та камінах, якщо дверцята в печі щільно закриті. **Такий режим горіння газу або деревини в печі може привести до отруєння людей та їх смерті.**

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Алкани складають основну частину нафти. У нафтах міститься дещо більше алканів з парним числом атом вуглецю, що пояснюється утворенням цих вуглеводнів з жирних кислот тваринного походження шляхом їх декарбоксилювання (наприклад, пальмітинова і стеаринова кислоти перетворюються відповідно в пентадекан і гептадекан):



Зазвичай вміст алканів в нафтах коливається від 20 до 50 %. Деякі нафти, так звані слабо парафіністі або безпарафіністі, містять не більше 1–2 % цих вуглеводнів, інші можуть містити до 80 % алканів, і вони називаються парафіністі нафти.

Метан CH_4 – найпростіший вуглеводень, безбарвний газ без запаху. Мало розчинний в воді, легший за повітря. При використанні в побуті, промисловості в метан зазвичай додають одорант зі специфічним «запахом газу». Збагачення одорантами робиться для того, щоб людина вчасно помітила витік газу.

В результаті реакції метану з парами води, яка протікає на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі при 800–900 °С або без каталізатора при 1400–1600 °С, синтез-газ, що утворюється, може бути використаний для синтезу метанолу, вуглеводнів, оцтової кислоти, ацетальдегіду і інших продуктів.

Метан вибухонебезпечний при концентрації в повітрі від 5 % до 15 %.

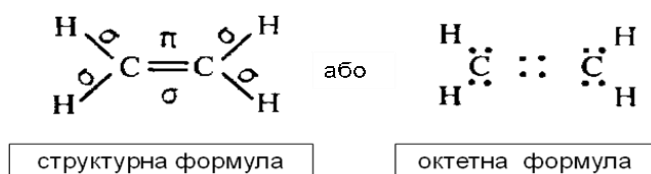
Метан є основним компонентом природних (77–99 %), попутних нафтових (31–90 %), рудничного і болотного газів (звідси інші назви метану - болотний або рудничний газ).

ГДК метану в повітрі робочої зони становить 7000 мг/м³.

Етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} - безбарвні гази (н.у.), без запаху. Пропан і бутан легко зріджуються, що дозволяє використовувати їх в побуті в якості палива (балонний зріджений газ). Подібно метану, широко використовуються у хімічній промисловості в якості сировини для отримання етилену, пропілену, бутадієну та інших речовин, що мають важливе практичне значення.

1.2.2. АЛКЕНИ (ОЛЕФІНИ)

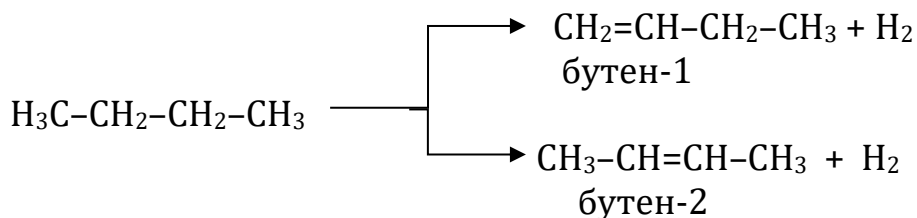
Олефіни містять подвійний зв'язок в вуглеводневому ланцюзі. Структуру олефінів можна представити наступним чином:



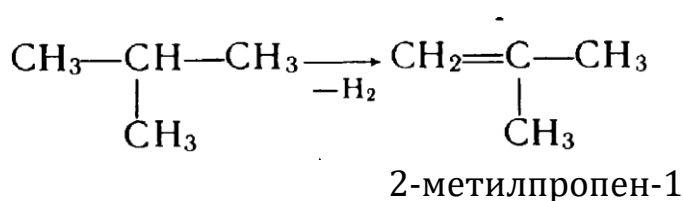
ОДЕРЖАННЯ АЛКЕНІВ

1. Газоподібні алкени (етилен, пропилен, бутилен) виділяють з газів нафтопереробки (що виходять при термічному крекінгу). **Крекінг алканів**, що містяться в нафті, **є промисловим способом отримання етиленових вуглеводнів**, використовуваних для виробництва полімерів. У великій кількості алкени утворюються також при піролізі нафти.

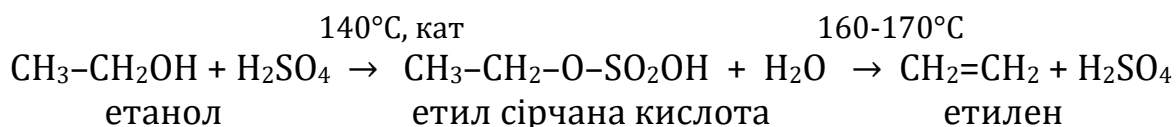
2. **Дегідрогенізація алканів.** Наприклад, у присутності алюмохромокалієвого каталізатора ($\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) при 560-620 °C з н-бутану одержують бутилен:



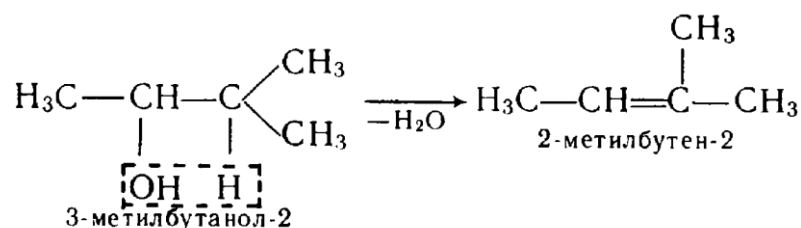
Ще легше цей процес йде з ізобутаном:



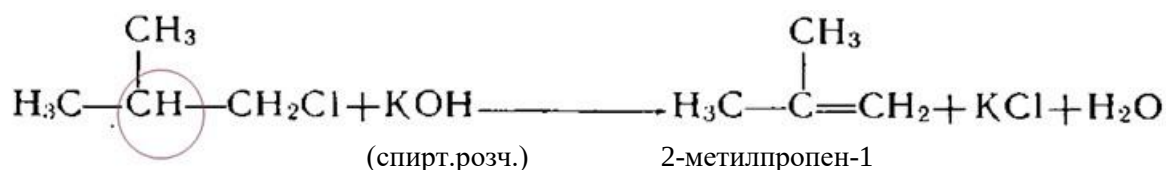
3. **Дегідратація спиртів**, (каталізатори – сірчана або фосфорна кислоти, Al_2O_3 , ZnCl_2 та ін. (рідиннофазний спосіб):



При дегідратації спиртів атом водню найбільш легко відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома вуглецю, тобто вторинного або третинного (правило А.М. Зайцева):

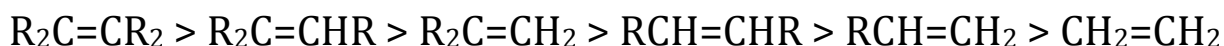


4. Дегідрогалогенування галогеналкілов при дії на них **спиртового або твердого (подрібненого) гідроксиду калію**:

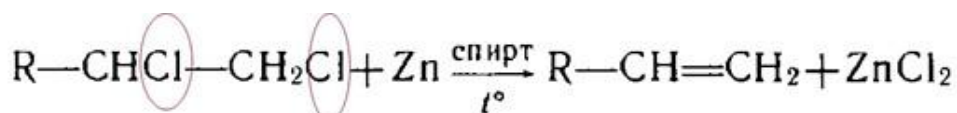


Відповідно до правила А.М. Зайцева **гідроген відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома вуглецю**. Чим стійкіший утворюється алкен, тим легше він виходить в реакції дегідрогалогенування.

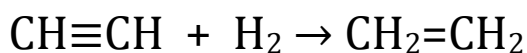
По стійкості алкени можна розташувати в такий ряд:



5. Дегалогенування дігалогенопохідних з атомами галогену при сусідніх вуглецевих атомах (дією Zn або Mg) :



6. Селективним гідруванням в присутності паладієвого каталізатора:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКЕНІВ

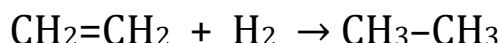
Хімічні властивості алкенів обумовлені наявністю в їх структурі подвійного зв'язку, який складається з одного σ - та одного π -зв'язків.

π -зв'язок утворюється боковим перекриванням негібридних електронних хмарин карбону. Бокове перекривання має значно меншу площу ніж осьове перекривання σ -зв'язку, тому π -зв'язок слабший ніж σ -зв'язок.

При підході до молекули алкену електронегативного елементу молекула декілька деформується, що призведе до розривання π -зв'язку. При цьому на атомах карбонів, які утворювали подвійний зв'язок, з'являються некомпенсовані електрони (по одному у кожного з них). Часто розривання π -зв'язку пов'язане з дією каталізаторів.

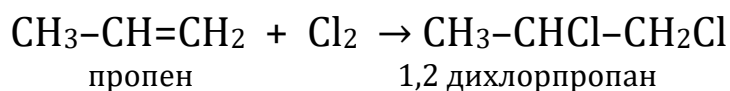
1. Гідрування (приєднання водню)

Алкени, приєднуючи водень в присутності каталізаторів (Pt або Pd) при нормальній температурі, переходять в насичені, або алканові вуглеводні:



2. Галогенування (приєднання галогенів)

До олефінів легко приєднуються галогени. При цьому утворюються віцінальні галогенопохідні (галогени у сусідніх атомів вуглецю):

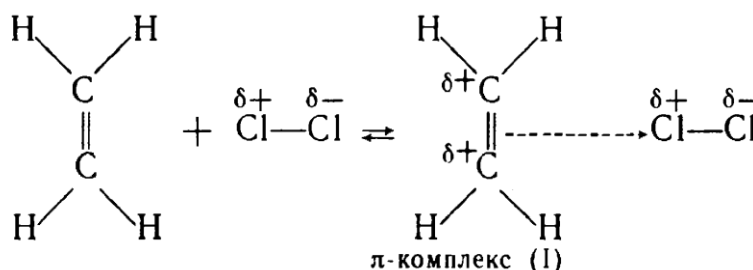


Механізм реакції галогенування алкенів:

Приєднання галогенів залежно від умов реакції може проходити **як за іонним, так і радикальним механізмом**.

За іонним механізмом під впливом π -електронів алкену спочатку відбувається поляризація молекули галогену. Молекула галогену наближається до π -зв'язку своїм позитивним краєм в результаті дії електростатичних (ван-дер-ваальсових) сил. При цьому утворюється π -комплекс, який представляє собою просторовий асоціат молекул алкену та галогену.

Ця стадія проходить швидко:



π -комплекс (I), що утворився, повільно перегрупується в карбонієвий іон, що містить галоген. Тобто на цій стадії:

1) відбувається розпад молекули галогену на іони;

2) позитивно заряджений іон галогену сильніше притягується π -зв'язком; 3) відбувається руйнування π -зв'язку та приєднання іону галогену до одного з атомів карбону, які раніше були зв'язані подвійним зв'язком;

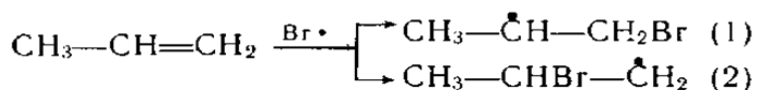
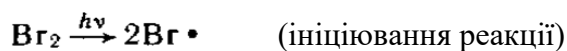
4) приєднання позитивного іону галогену викликає появу позитивного заряду на зв'язку C-C та утворення карбонієвого іону (карбокатиону). Ця стадія повільна.

Негативно заряджений іон галогену достатньо швидко асоціюється до місця в молекулі алкену, яке заряджене позитивно, та, приєднуючись, компенсує цей позитивний заряд, утворюючи продукт реакції (II):

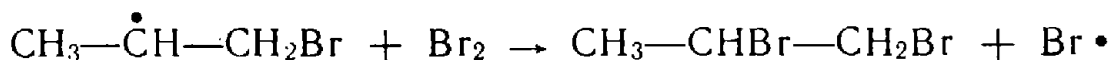


Приєднання по радикальному механізму

Під дією світла і підвищеної температури або в присутності пероксидів реакція приєднання галогенів може носити **радикальний характер**:



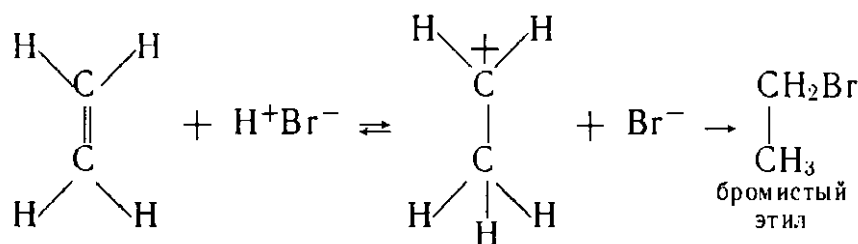
Приєднання по радикальному механізму протікає через утворення **найбільш стійкого вільного радикала**. Радикал (1) в результаті сполучення вільного електрона з електронами п'яти C-H-зв'язків (нагадаю, що вуглеводневий ланцюг має змієподібну форму завдяки куту між зв'язками -C-C- 109°, тому електрон буде «схований» під електронними хмарами цих п'яти зв'язків C-H) буде більш стійким, ніж радикал (2). При його взаємодії з галогеном утворюється дігалогенопохідне:



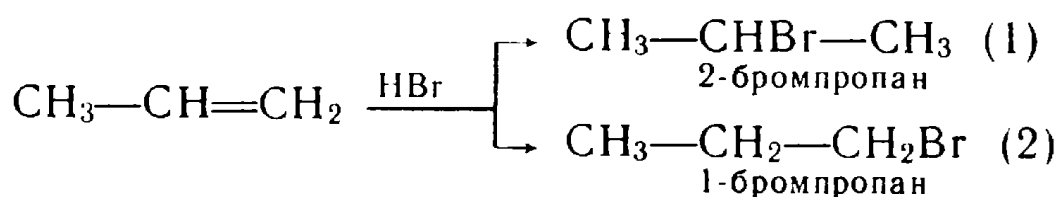
Реакції галогенування алкенів широко використовуються в промисловості.

Реакція з бромом (бромною водою) застосовується для виявлення ненасичених вуглеводнів (якісна реакція).

3. Гідрогалогенування (приєднання галогеноводнів) також відбувається за іонним механізмом у 2 дві стадії:



У разі несиметричних алкенів приєднання може йти по-різному:

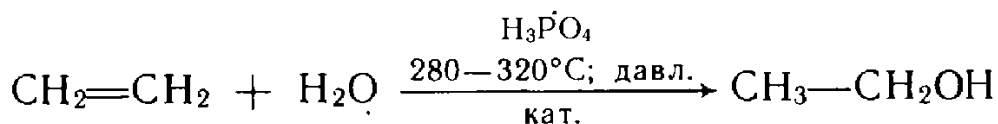
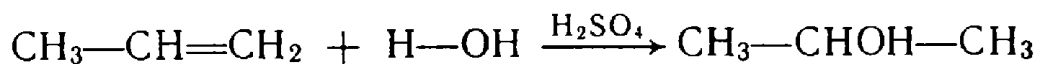


Правило Марковникова: при іонному приєднанні галогеноводнів до несиметричних олефінів (при звичайних умовах) водень приєднується по місцю подвійного зв'язку до найбільш гідрогенованого (з найбільшим числом водневих атомів) атому вуглецю, а галоген - до менш гідрогенованого.

Таким чином, приєднання в вищенаведеному рівнянні реакції йде за схемою (1).

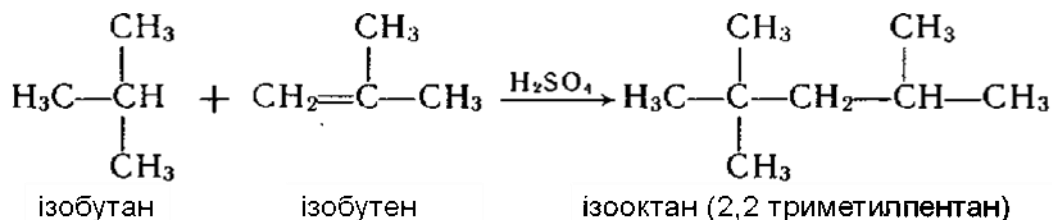
4. Гідратація (приєднання води)

У присутності каталізаторів (конц. H_2SO_4 , ZnCl та ін.) до алкенів приєднується вода з утворенням спиртів. Реакція йде згідно правила Марковникова:



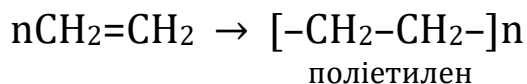
5. Алкілювання алканів алкенами

Алкілювання - реакція, за допомогою якої можна вводити різні вуглеводневі радикали (алкіли) в молекули багатьох органічних сполук.



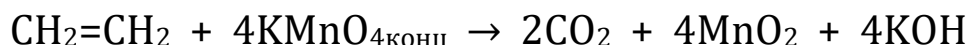
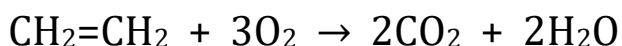
6. Реакції полімеризації

Реакція полімеризації алкенів вперше була відкрита АМ Бутлеровим. Ця реакція дозволяє отримувати різні високомолекулярні сполуки. наприклад:

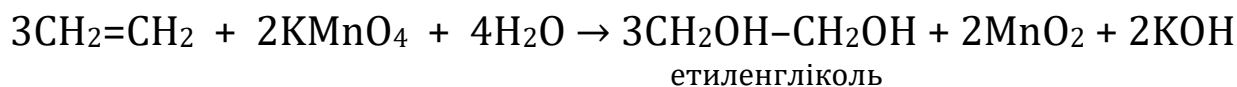


7. Реакції окислення

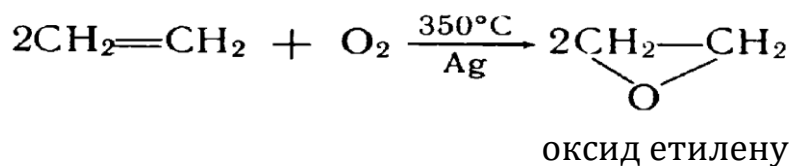
Алкени досить легко окислюються. Продукти, утворені при цьому, і їх будова залежать, в основному, від природи вихідних алкенів і від умов проведення реакції:



Якщо **розбавленим водним розчином KMnO_4** діяти на етилен при звичайній температурі, то він перетворюється на двоатомний спирт – етиленгліколь (реакція Вагнера):



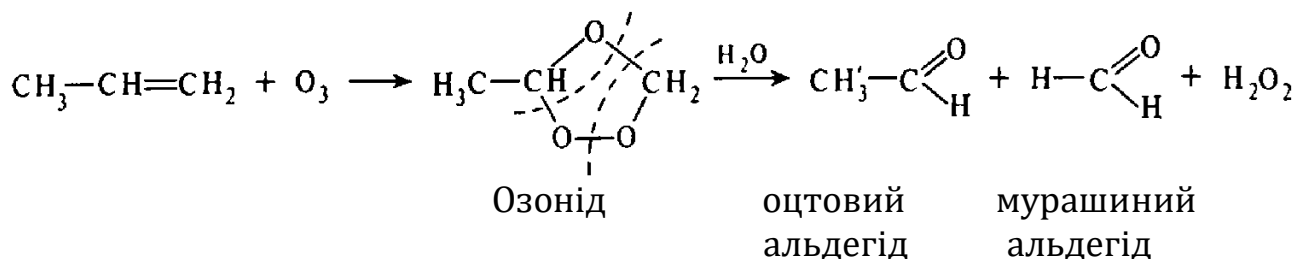
При окисленні етилену киснем повітря в присутності металевого срібла утворюється оксид етилену:



8. Реакція озонування алкенів

Ця реакція відноситься до реакцій розщеплення алкенів.

В результаті відбувається розрив подвійного зв'язку з утворенням озонідів, які при гідролізі утворюють альдегіди або кетони (реакція Гаррієса):



Озоніди - вибухові речовини, тому їх зазвичай не виділяють у вільному стані, а розкладають водою в присутності цинку, щоб альдегіди окислялись пероксидом водню.

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Етилен (етен) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ - безбарвний газ, що горить на повітрі полум'ям, що коптить. Широко застосовується для синтезу різних органічних речовин: етилового спирту, стиролу, галогенопохідних, поліетилену тощо. Кисневоетиленовим полум'ям можна різати та зварювати метали. З повітрям етилен утворює вибухонебезпечні суміші.

Пропілен (пропен) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ - безбарвний газ.

Виділяється із газів нафтопереробки. У лабораторних умовах можна отримувати, пропускаючи пари пропілового чи ізопропілового спирту над Al_2O_3 при $300-400^\circ\text{C}$. Служить сировиною для отримання ізопропілбензолу, ацетону, фенолу, гліцерину, акрилонітрилу, синтетичного каучуку, ізопропілового спирту та ін.

Бутилені (бутен-1 та бутен-2), ізобутилен (2-метилпропен-1), C_4H_8 можна виділяти з газів крекінгу та піролізу нафти та її погонів, а також із природних газів.

Бутен-1 застосовується для отримання бутадієну-1,3 та ізооктану. Бутен-2 використовується як середовище для полімеризації бутадієну-1,3. З ізобутилену отримують ізооктан та ізопрен.

Алкени застосовуються як мономери для виробництва високомолекулярних сполук, що широко використовуються практично у всіх галузях промисловості.

1.2.3. АЛКІНИ

Алкіни – вуглеводні, які в карбоновому ланцюзі містять потрійний зв'язок.



структурна формула

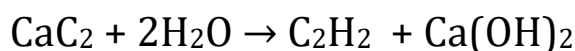
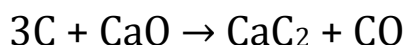


електронна формула

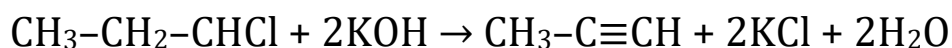
ОДЕРЖАННЯ АЛКІНІВ

1. прожарюванням суміші вугілля і негашеного вапна в електропечах:

2500°C



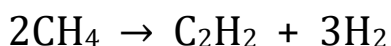
2. з дігалогенопохідних, що містять два атоми галогену при одному вуглецевому атомі або двох сусідніх, дією спиртового розчину лугу:



пропін

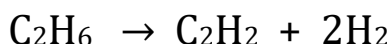
3. з природного газу або вуглеводнів нафти при їх термічному або електрокрекінгу:

1500°C

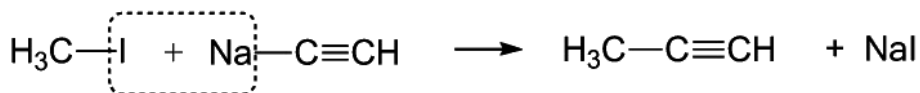


або при піролізі суміші метану з його гомологами:

1200°C

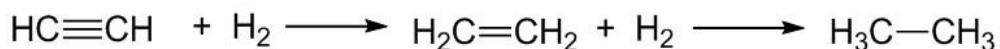


4. Алкілуванням металевих похідних ацетилену:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІНІВ

1. Гідрування (приєднання водню). У присутності каталізаторів (Pt, Pd, Ni) відбувається процес відновлення алкінів в алкени і алкани:



ацетилен

етен

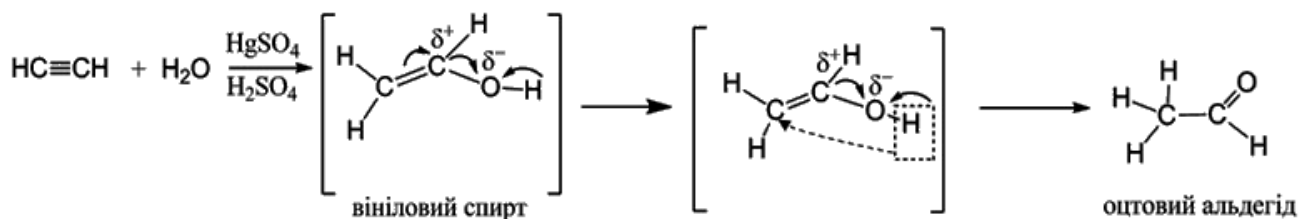
етан

$$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrHC}=\text{CHBr} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{Br}_2\text{HC}-\text{CHBr}_2$$

1,2диброметен 1,1,2,2 тетраброметан

$$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \longrightarrow \underset{\begin{array}{c} \text{хлоретен} \\ (\text{хлористий вініл}) \end{array}}{\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}} + \text{HCl} \longrightarrow \underset{\text{1,1 дихлоретен}}{\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2}$$

Каталізатором цієї реакції служить сіль ртуті (II). Нестійка проміжна сполука (вініловий спирт) перегрупується в оцтовий альдегід.



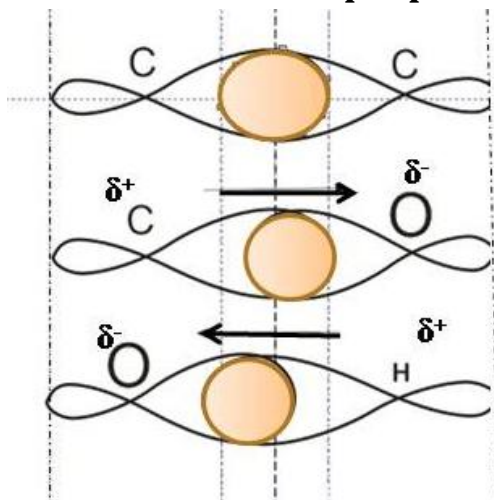
У нашому випадку відбувається перебудова структури молекули. На схемі показано перерозподілення електронної густини зв'язків O–H, C–O, C=C. Це пояснюється тим, що кисень – електронегативний елемент, який відтягує на себе електронну густину (зону перекривання електронних хмаринок) зв'язків, що з ним утворені. Тому на кисені з'являється

частковий негативний заряд δ^- , а на інших елементах – частковий позитивний заряд δ^+ . Позначка δ^+ показує, що на елементі недостатньо електронної густини зв'язку.

У нашому випадку кисень відтягує на себе електронну густину зв'язку O–H та зв'язку C–O, в результаті чого гідроген набуває підвищеної рухливості, а на карбоні утворюється заряд δ^+ . Цей позитивний заряд може бути скомпенсований за рахунок зсуву електронної густини подвійного зв'язку C=C, але цей зсув призводить до руйнування другого π -зв'язку та утворення не компенсованих електронів на двох атомах карбону. Знову об'єднатися в π -зв'язок ці електрони вже не можуть, тому що частина енергії вже витрачена під час розривання цього π -зв'язку. Тому єдиним виходом є відривання гідрогену від OH-групи та приєднання його до іншого атому карбону. Після відривання гідрогену на карбоні та киснені залишаються не компенсовані електрони, які можуть об'єднатися, щоби утворити новий π -зв'язок між карбоном та киснем. Таким чином, з ненасиченого спирту утворюється альдегід.

Процеси зсування електронної густини зв'язків O–H, C–O, C=C наведені на рисунку:

Зони перекривання електронних хмаринок σ -зв'язків в карбоновому ланцюгу



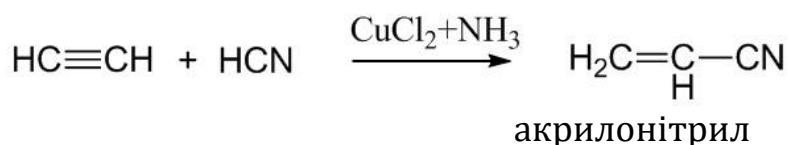
Не полярний C–C зв'язок: зона перекривання хмаринок посередині

Електронна густина зв'язку C–O (зона перекривання хмаринок) зсувається у бік електронегативного кисню; на карбоні утворюється частковий позитивний заряд δ^+ .

Електронна густина зв'язку O–H (зона перекривання хмаринок) зсувається у бік електронегативного кисню, а гідроген набуває підвищеної рухливості.

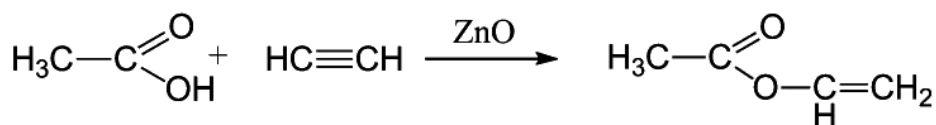
5. Приєднання синильної кислоти

Приєднання синильної кислоти також відбувається з розриванням потрійного зв'язку. У разі використання асиметричного алкіну гідроген синильної кислоти буде приєднуватися до найбільш гідрогенізованого карбону згідно правила Марковникова:



Акрилонітрil - дуже важливий продукт, який у якості мономера служить для отримання синтетичного волокна - нітрону.

6. Приєднання органічних кислот і спиртів



оцтова кислота

вінілацетат

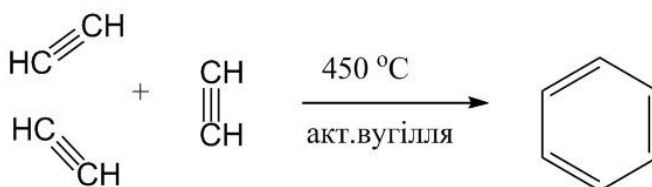
Складний ефір - вінілацетат застосовують як мономер для отримання полівінілацетату. При взаємодії ацетилену зі спиртом утворюються прості вінілові ефіри (АЕ Фаворський):



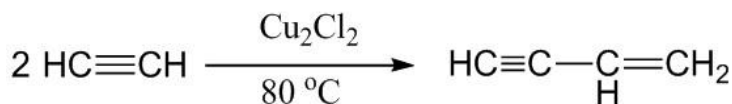
етил вініловий ефір

7. Реакції полімеризації

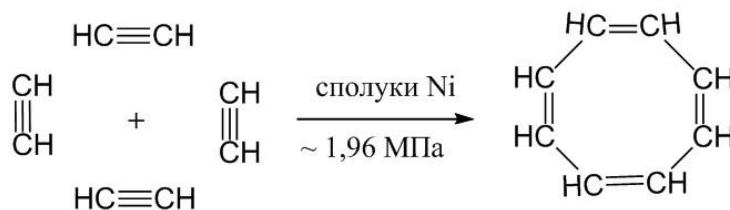
Ацетиленові вуглеводні залежно від умов реакції здатні утворювати різноманітні продукти полімеризації:



Бензол



вінілацетилен

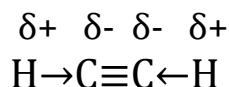


циклооктатетраєн

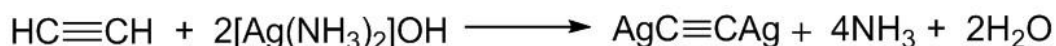
8. Реакції заміщення. Водневі атоми в ацетилені здатні замінюватися на метал. Ця реакція називається реакцією металування. В результаті утворюються металеві похідні ацетилену - ацетиленіди. Це відбувається тому, що водневі атоми в молекулі ацетилену володіють слабко кислими властивостями. Пояснюється це тим, що електронегативність атома

карбону знаходиться в залежності від його валентного стану і змінюється в ряду : $C(sp) > C(sp^2) > C(sp^3)$

Таким чином, атоми водню в ацетилені і його моноалкілпохідних набувають деяку рухливість на відміну від алкенів і алканів:

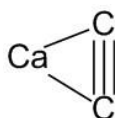


Ацетилен - більш слабка «кислота», ніж вода, але більш сильна, ніж аміак. Наприклад, при дії на ацетилен аміачного розчину гідроксиду срібла утворюється ацетиленід срібла:

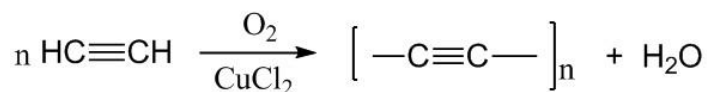


ацетиленід срібла

Карбід кальцію також можна розглядати як продукт заміщення двох атомів водню в ацетилені на кальцій:



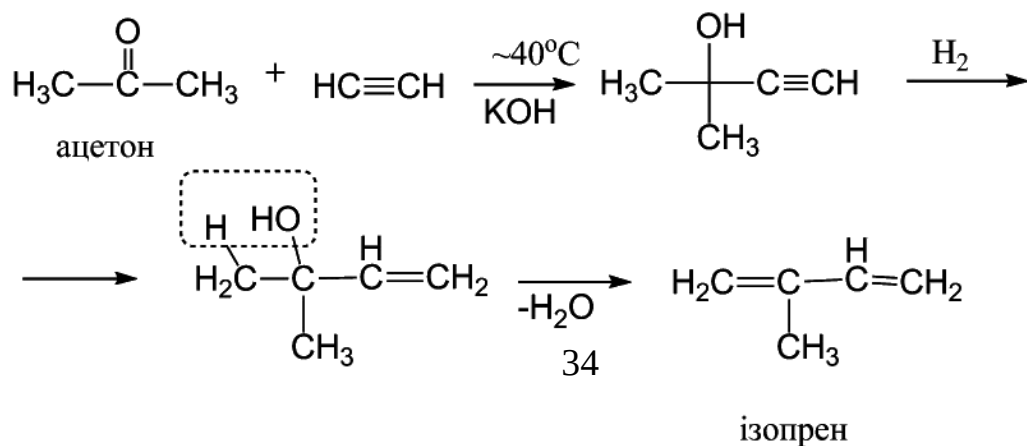
9.Окислювальну поліконденсацію ацетилену можна пояснити підвищеною рухливістю водневих атомів в його структурі:



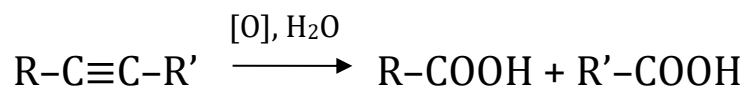
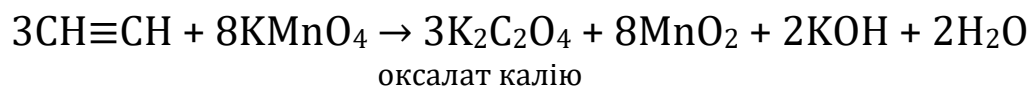
карбін

Карбін - високомолекулярна сполука, що володіє винятковою термостійкістю (витримує нагрівання до $2300^\circ C$). У цій сполуці вуглець знаходиться в стані sp -гібридизації (в алмазі - sp^3 , в графіті - sp^2).

10. Реакції конденсації з карбонільними сполуками. Наприклад, з ацетилену і ацетону можна отримувати ізопрен (реакція А.Е. Фаворського):



11. Реакції окислення. Ацетиленові вуглеводні легко окислюються з частковим або повним розривом молекули за потрібним зв'язком (наприклад, при дії KMnO_4 в нейтральному середовищі):



Тема 6.

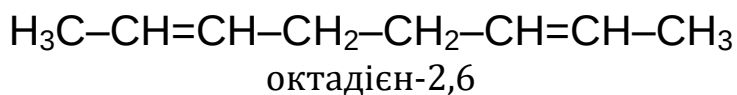
АЛКАДІЄНИ (ДІОЛЕФІНИ)

Алкадієни – це вуглеводні, які містять два подвійних зв'язки у вуглеводневому ланцюзі.

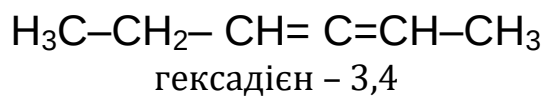
За систематичною номенклатурою дієнові вуглеводні називають так само, як і етиленові, замінюючи суфікс -єн на -дієн (два подвійні зв'язки). Положення кожного подвійного зв'язку позначають цифрою. Нумерацію роблять так, щоб ці цифри мали менший порядковий номер.

Розрізняють:

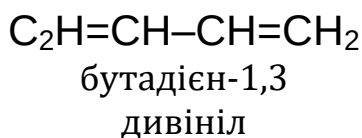
- алкадієни **з ізольованими зв'язками**, тобто такими, які розташовані далеко один від одного (через 2 і більше σ -зв'язків)



- алкадієни, в структурі яких один атом карбону утворює два подвійні зв'язки (**кумуляовані**):



- алкадієни, в яких подвійні зв'язки розташовані через **один σ -зв'язок (кон'юговані або спряжені зв'язки)**:



Дивініл – дуже важлива для промисловості речовина, тому далі розглядаються виключно відомості про методи одержання та хімічні властивості дивінілу та його гомолога – ізопрену.

Подвійні зв'язки утворюються з одного σ -зв'язку та π -зв'язку, як це вже було розглянуто в лекції «Алкени». Особливістю будови спряжених алкадієнів є наявність низки зв'язків: π - σ - π . ($=\text{CH}-\text{CH}=\dots$) Враховуючи, що π -зв'язок утворюється як результат бічного перекривання негібридних хмаринок (великих, об'ємних), спостерігається часткове перекривання цих хмаринок (хоча й дуже слабке) над σ -зв'язком. Таким чином, утворюється так зване π -спряження електронних хмарин в дивінілі (рис.6.1).

Наявність π -спряження в молекулі кон'югованих алкадієнів забезпечує не тільки стабільність їх структури, але й підвищену хімічну

активність: у разі наближення електронегативного реагенту молекула алкадієну дещо деформується, в результаті чого відбувається розривання обох подвійних зв'язків та утворення не скомпенсованих електронів на усіх чотирьох атомах карбону в зоні спряження.

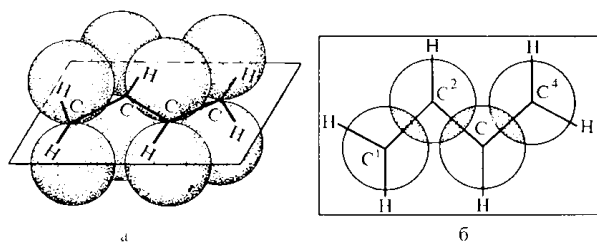


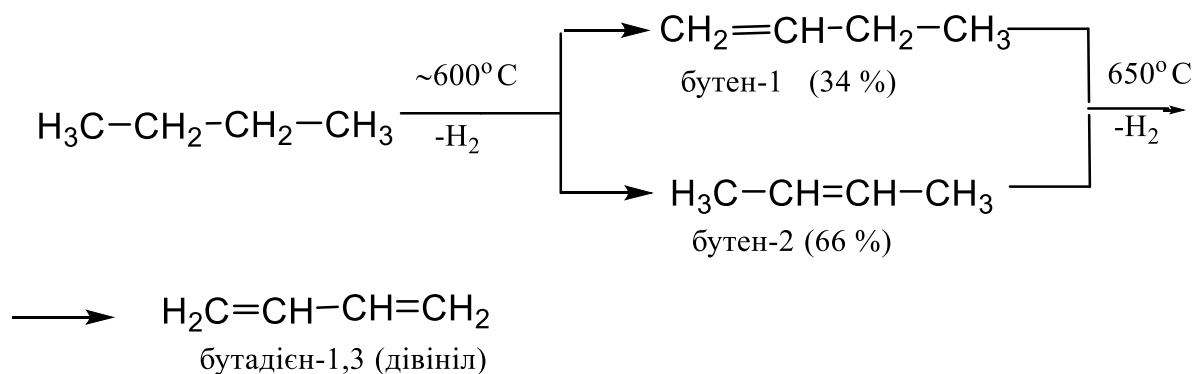
Рис.6.1 – Утворення π - зв'язків в молекулі бутадієна-1,3 за рахунок перекривання 2p-орбіталей:
а — вид збоку; б — вид зверху

ОДЕРЖАННЯ АЛКАДИЄНІВ

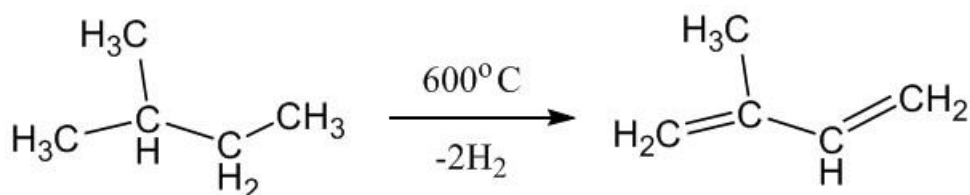
1. Дивініл та ізопрен в малих кількостях можуть бути виділені з продуктів піролізу нафти.

2. Дегідрування

Основний промисловий спосіб отримання бутадієну-1,3 (Дивініл) полягає в дегідруванні н-бутану або н-бутилену над хромо-алюмінієвим (оксид хрому на оксиді алюмінію) каталізатором:

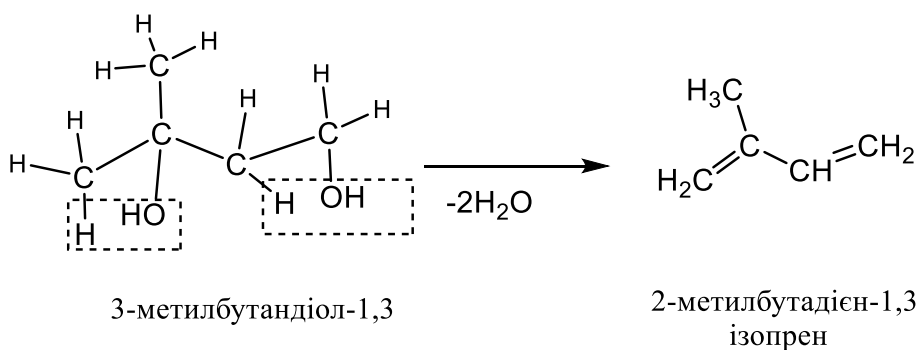
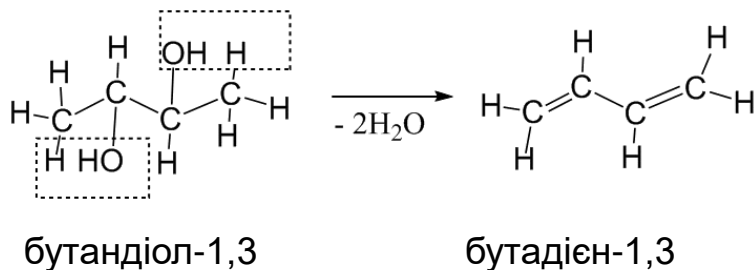


Дегідруванням ізопентану або ізоаміленів (пентан-пентенової фракції газів крекінгу нафти) отримують ізопрен:



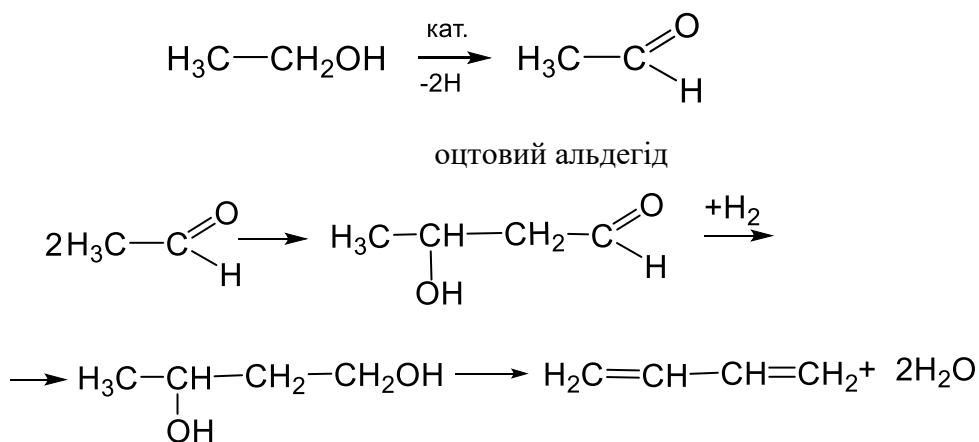
Виробництво ізопрену — складніший процес, ніж одержання бутадієну-1,3, тому що в умовах дегідрування можуть виходити різні ізомери.

3. Дегідратація гліколей

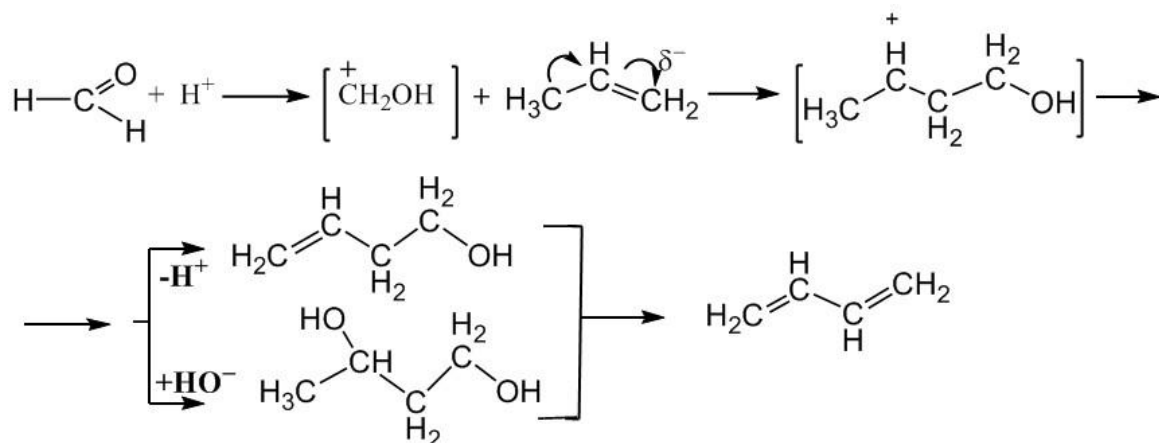


4. Метод Лебедева

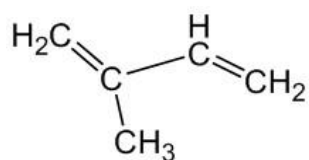
Метод покладено основою промислового синтезу дивінілу. Процес протікає із застосуванням дегідратуючо-дегідруючих каталізаторів (MgO-ZnO) при 450 °C:



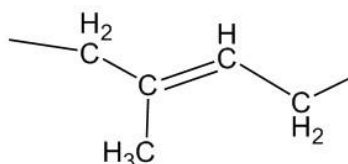
5. Метод Принса



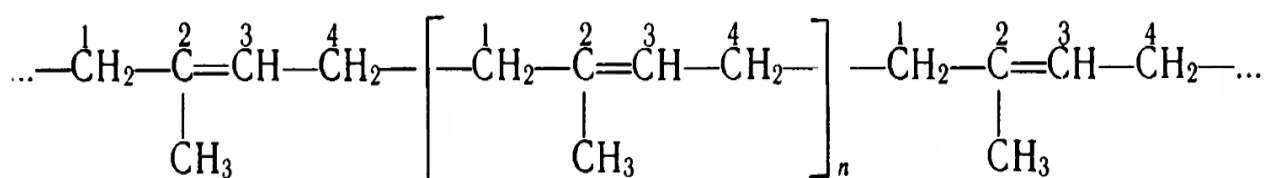




Каучук — високомолекулярна сполука, служить основою для виробництва різних резинових виробів. Каучуки поділяються на два великих класи: природні каучуки та синтетичні. Структурна одиниця природного каучука — ізопренова група:

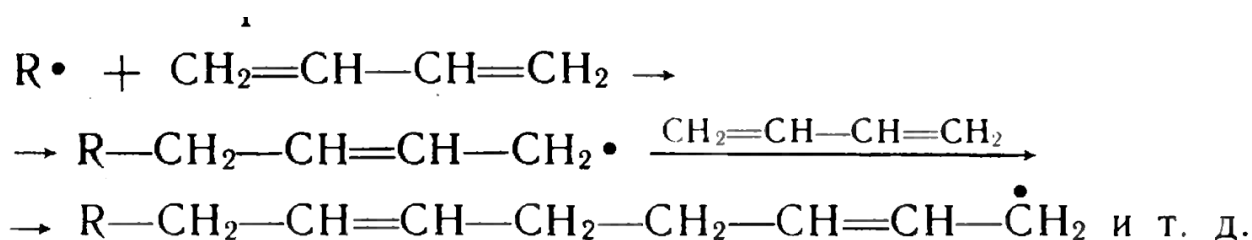


Такі групи об'єднуються в 1,4-розположенні, та утворюють макромолекулу каучуку цис-побудови:



Синтетичні каучуки

Бутадієнові каучуки — найбільш розповсюджений тип синтетичних каучуків. Їх одержують полімеризацією бутадієну-1,3 (дивінілу) з використанням пероксидних каталізаторів:



Використання – шинне виробництво, резинове взуття.

Розрізняють: ізопреновий каучук, бутадієн-стирольний каучук, бутадієн-нітрильний каучук, хлоропреновий каучук або поліхлоропрен (наїрит).

Тема 1.2. Ациклічні вуглеводні

1.3.1. ЦИКЛОАЛКАНИ

Аліциклічні сполуки – вуглеводні, молекули яких містять один або кілька циклів (кілець) неароматичного характеру. За властивостями вони схожі на відповідні сполуки аліфатичного ряду.

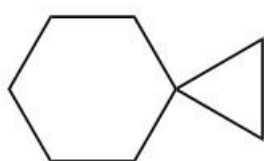
Термін "аліциклічні" означає аліфатичні циклічні вуглеводні. Але незважаючи на велику подібність між аліфатичними та аліциклічними сполуками, є деякі особливості у поведінці останніх, які можна пояснити наявністю в них циклічної структури.

Аліциклічні сполуки різняться між собою розмірами циклу, довжиною і будовою бічних ланцюгів і їх положенням.

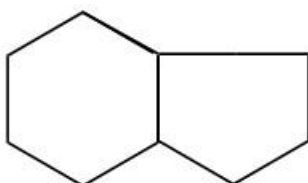
Простий аліцикл – тричлен, але відомі цикли з числом вуглецевих атомів до 30 і більше.

Поліаліциклічні сполуки розрізняються взаємним розташуванням циклів в молекулі. Вони поділяються на:

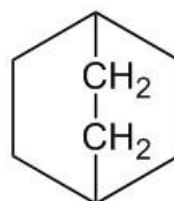
- **спіранові сполуки, або спіралі (I);**
- **сполуки з конденсованими циклами (II) і**
- **місткові (III):**



I



II

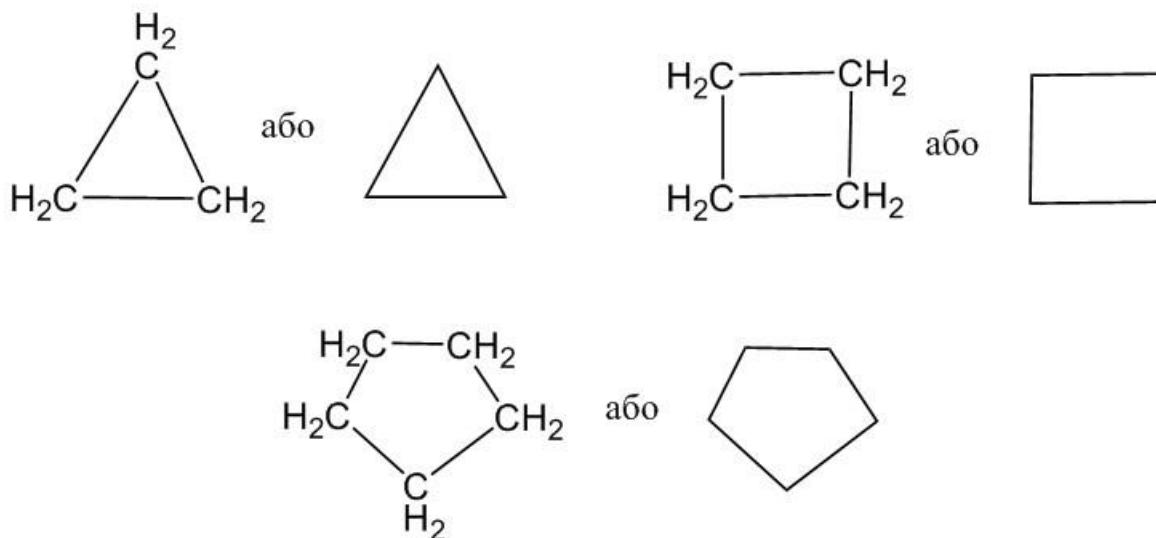


III

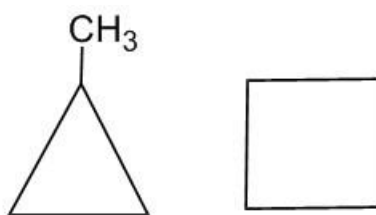
За характером зв'язків в циклах розрізняють **насичені аlicиклічні сполуки (циклоалкани) і ненасичені (циклоалкени)**, що містять одну або кілька кратних зв'язків.

ЦИКЛОАЛКАНИ

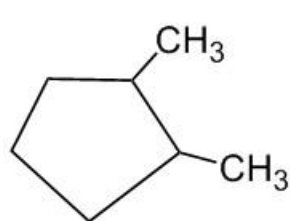
Циклоалкани інакше називають поліметиленовими вуглеводнями (які складаються з пов'язаних між собою в кільце метиленових груп), або **нафтенами**, так як похідні циклопентана і циклогексану містяться в деяких сортах нафти.



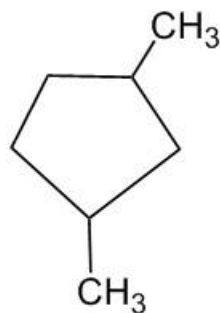
СТРУКТУРНІ ІЗОМЕРИ ЦИКЛОАЛКАНІВ



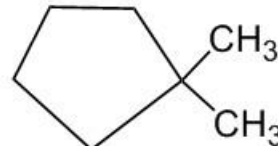
Метил циклопропан циклобутан



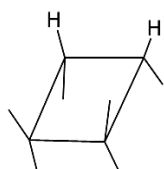
1,2-диметил-
циклопентан



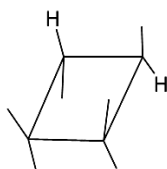
1,3-диметил-
циклопентан



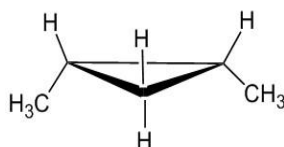
1,1-диметил-
циклопентан



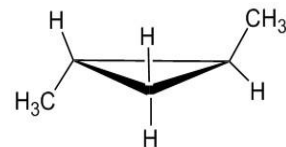
цис-водні



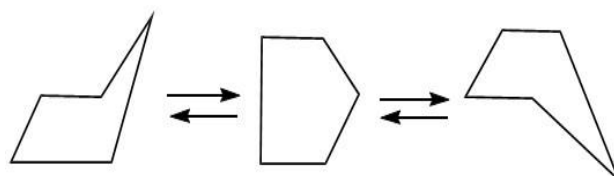
транс-водні



цис-діметилциклопропан



транс-діметилциклопропан



увігнута
конформація

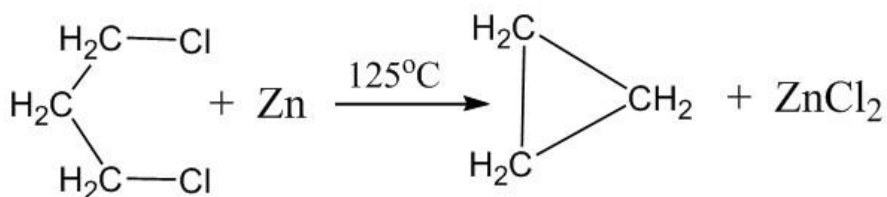
плоска
конформація

вигнута
конформація

ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОАЛКАНІВ

1. Синтез з дігалогенпохідних

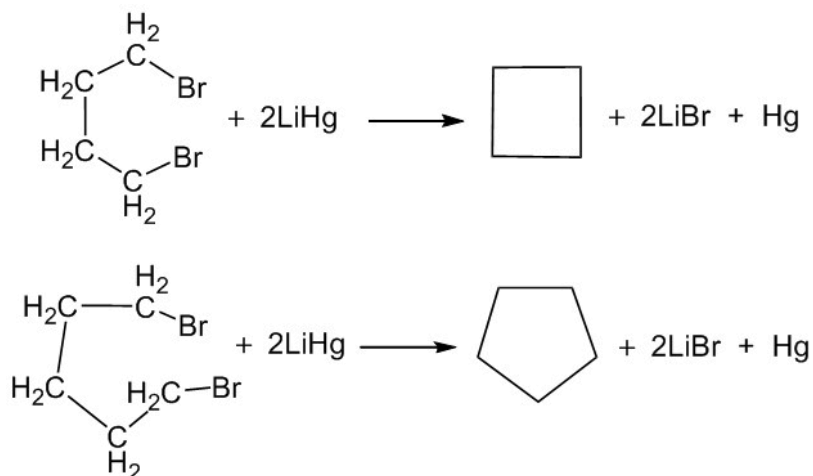
Нижчі цикли синтезують з дігалогенпохідних. Наприклад, дією цинкового пилю в спиртовому розчині на 1,3-діхлорпропан отримують циклопропан:



1,3-діхлорпропан

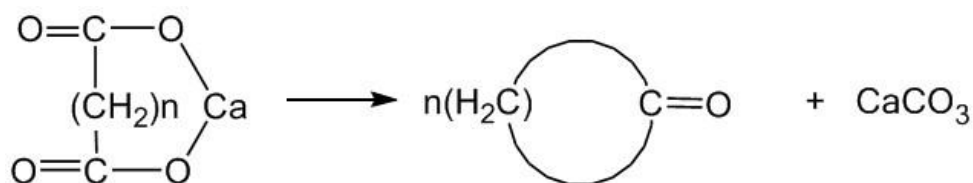
циклопропан

1,4-Дібромбутан і 1,5-дібромпентан в діоксані (або тетрагідрофурані) **в присутності амальгами літію** утворюють відповідно циклобутан і циклопентан (Коннер, Вілсон, 1967):



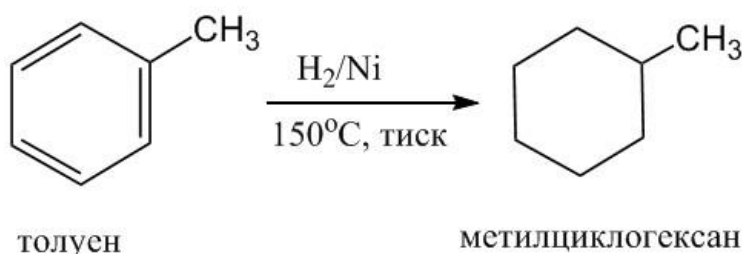
2. Піроліз солей двоосновних кислот

Цикли з п'ятьма і більше атомами карбону можна отримати піролізом кальцієвих або торієвих солей двоосновних кислот:



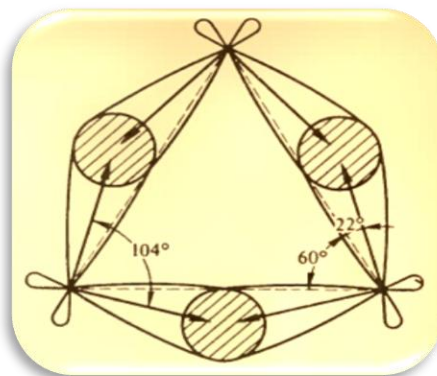
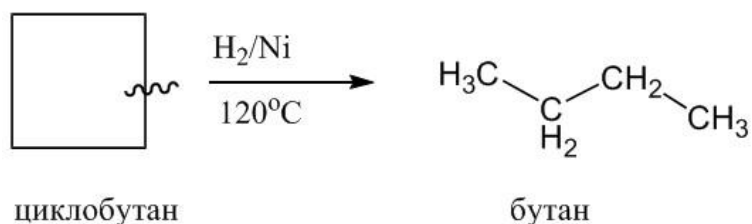
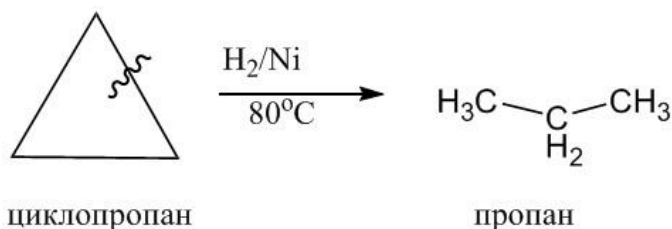
Циклічний кетон, що утворився, відновлюють у відповідний вуглеводень.

3. Циклогексан і його гомологи зазвичай отримують з нафти або гідруванням бензену та його похідних:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦИКЛОАЛКАНІВ

Стан атомів карбону в циклоалканах і в граничних вуглеводнях різний. Перекривання електронних хмаринок у циклоалканах відбувається не по осі С-С, а в області, дещо зсунутій назовні за рахунок взаємного відштовхування цих хмар. При цьому напруга зв'язків зменшується (кут між

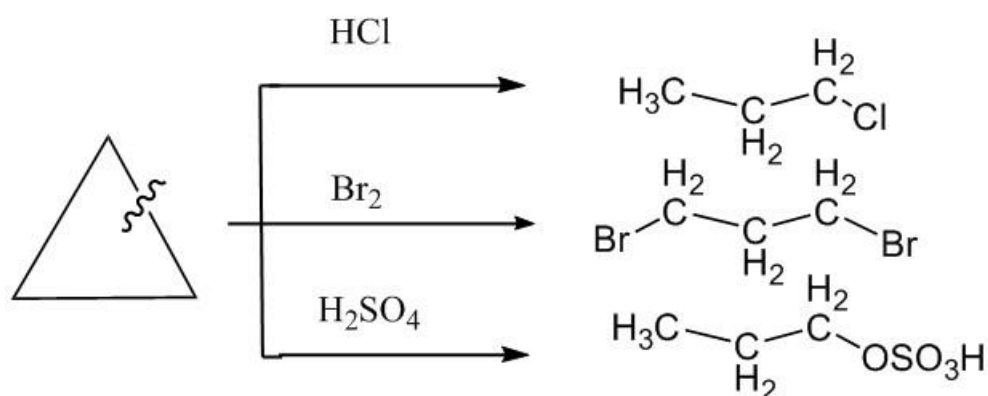


зв'язками С-С збільшується від 60° в циклопропані до 104° в циклогексані), проте зв'язки набувають частково ненасиченого характеру внаслідок розташування максимальної електронної

щільності за межами лінії зв'язку C–C, що нагадує π-зв'язки в алкенах. У циклобутані σ-зв'язки теж вигнуті щодо осі C–C, але це відхилення набагато менше.

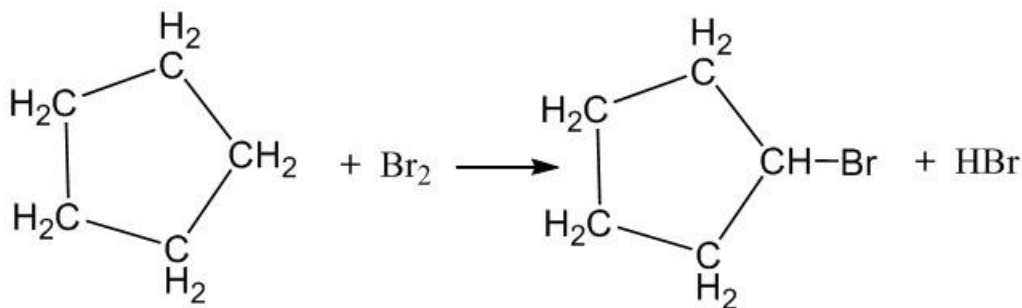
1. Реакції малих циклів

Циклопропан і циклобутан можуть виявляти властивості ненасичених вуглеводнів. Це пояснюється нестійкістю циклів, які при взаємодії з деякими реагентами легко розкриваються. Наприклад, циклопропан при 80°C, а циклобутан при 120 °C гідруються в присутності Ni-каталізатора з розривом C–C-зв'язку.



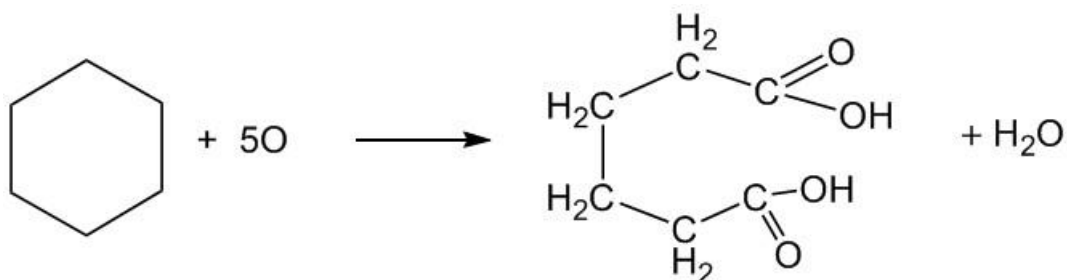
2. Реакції заміщення

Для **циклоалканов з п'ятьма і більше атомами** карбону в циклі характерні звичайні реакції заміщення:



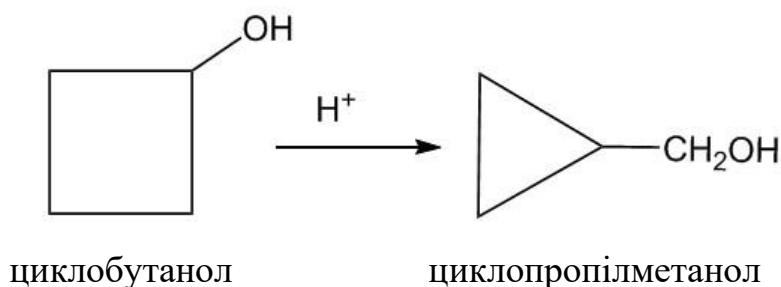
3. Окиснення циклоалканів

Циклоалкани порівняно легко окислюються, утворюючи при цьому **двохосновні карбонові кислоти з тим же числом вуглецевих атомів**:



4. Ізомеризація

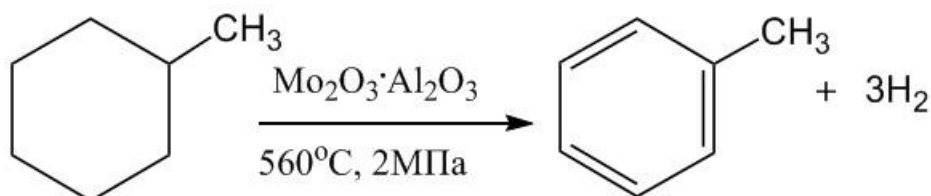
Циклоалкани здатні ізомеризуватися з розширенням або звуженням циклу, наприклад:



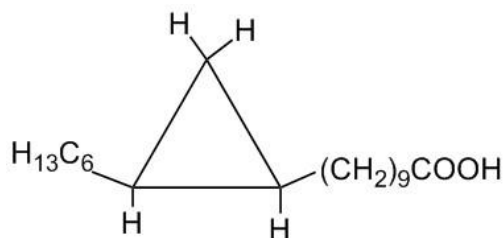
ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ ЦИКЛОАЛКАНІВ

Циклопропан C_3H_6 – газоподібна речовина з $t_{\text{кип}} = -34^\circ\text{C}$. Використовується як анестезуюча речовина.

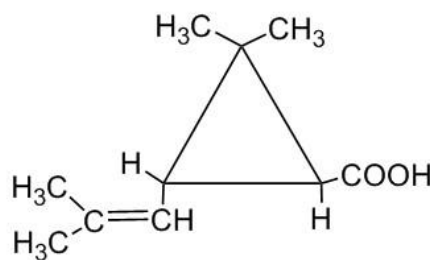
Циклогексан C_6H_{12} – рідина з $t_{\text{кип}} = 81^\circ\text{C}$. Застосовується як розчинник. Циклогексан і його гомологи, які називають гідроароматичними вуглеводнями, при високій температурі в присутності каталізаторів можуть перетворюватися в ароматичні сполуки (Н.Д.Зелінський, 1911):



Ціклопропановое кільце відзначено в лактобацилловій кислоті (ліпоїдна фракція *Lactobacillus arabinosus*), хризантемовій кислоті (пиретрин – діючий початок інсектицида Далматського порошку, виділеного з далматської ромашки *Chrysanthemum cinerarifolium*):

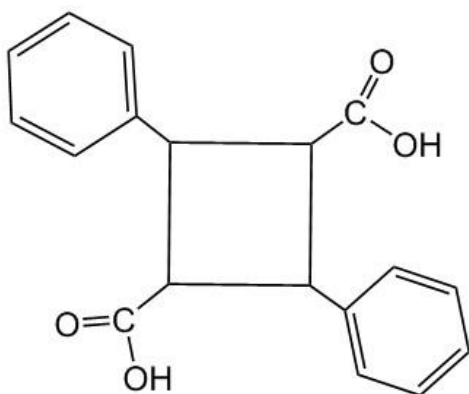


лактобацилова кислота

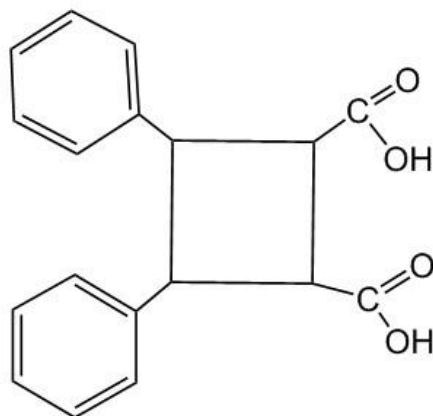


хризантемова кислота

Ізомерні труксинова і труксилова кислоти утворюються при гідролізі попутних кокаїну алкалоїдів з листя Соса:



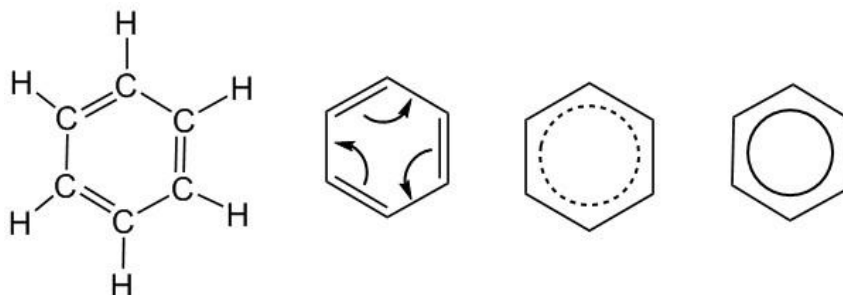
труксилова кислота



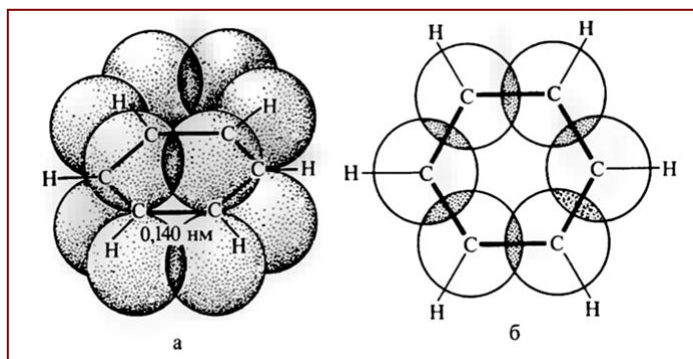
труксинова кислота

1.3.2. АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ (АРЕНИ)

Ароматичні вуглеводні містять ароматичний шестичленний карбоновий цикл, в якому чергуються одинарний та подвійний зв'язки. Рівномірне перекривання електронних негібридних хмарин над одинарними зв'язками забезпечує рівномірне розподілення електронної густини по кільцю, що може бути відображено наступними структурними формулами:



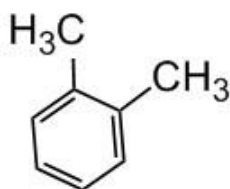
Взаємне перекривання 2p-орбіталей в молекулі бензолу



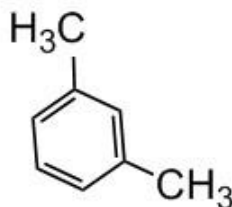
вигляд збоку

вигляд зверху

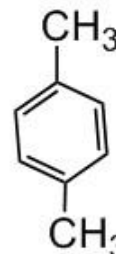
НОМЕНКЛАТУРА ТА ІЗОМЕРІЯ



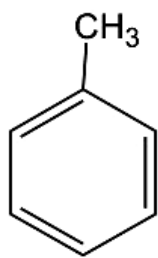
о-диметилбензен
(о-ксилол)



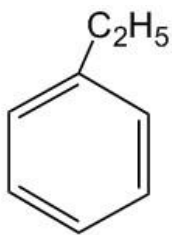
м-диметилбензен
(м-ксилол)



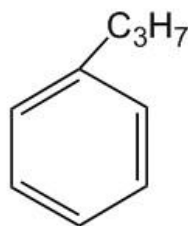
п-диметилбензен
(п-ксилол)



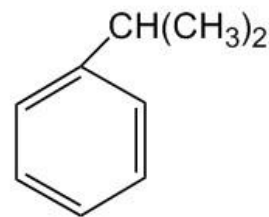
толуен



етилбензен



пропілбензен



ізопропілбензен
(кумол)

Для назв деяких гомологів бензолу використовують тривіальні назви: вінілбензол називають стиролом, метилбензол – толуолом, диметилбензол - ксилолом, ізопропілбензол – кумолом тощо.

Ароматичні радикали мають загальну назву арили (Ar).

Радикали:

C_6H_5 називається фенілом,

$C_6H_5-CH_2$ - бензилом,

C_6H_5-CN - бензиліденом,

$C_6H_4=$ - феніленом.

ОДЕРЖАННЯ АРЕНІВ

Основними природними джерелами ароматичних вуглеводнів є кам'яне вугілля та нафта.

Гомологи бензолу можна отримувати синтетичним шляхом.

1. Одержання з кам'яного вугілля

При сухій перегонці кам'яного вугілля (при 1000-1200 °C) утворюється кілька продуктів: коксовий газ, кокс, аміачна вода та кам'яновугільна смола (дьоготь).

Коксовий газ - суміш газоподібних продуктів, при пропусканні яких через систему поглиначів можна виділити смолу, аміак та пари легкої олії. Ця олія містить близько 60 % бензолу, толуол та інші вуглеводні.

В даний час до 90 % всього одержуваного бензолу виділяють з легкої олії (решта – з кам'яновугільної смоли при її фракціонуванні).

Кокс – тверда пориста маса. Він використовується як відновник при отриманні металів із руд у металургійній промисловості.

Кам'яновугільна смола утворюється у незначних кількостях (до 3 %). З неї можна виділити близько 120 різних хімічних продуктів, наприклад фенол, нафталін, антрацен, піридин, тіофен та багато інших.

При перегонці кам'яновугільної смоли виділяють такі фракції:

а) легка олія (при нагріванні до 170 °C) переважно з ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів та ін.);

б) середня олія (170–230 °C) – містить феноли, нафталін та піридинові основи;

в) важка олія (230–270 °C). Із цієї фракції виділяють крезолі, ксіленоли, нафталін, хінолін;

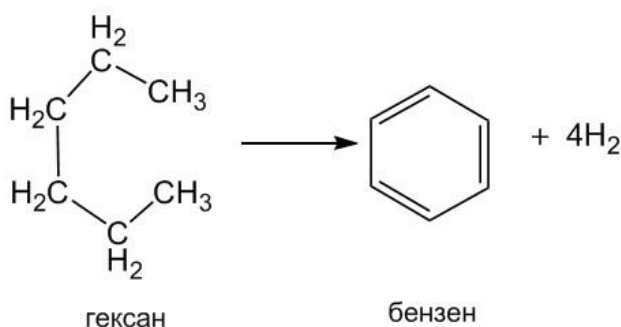
г) антраценова олія (270–340 °C) складається з антрацену, фенантрени та інших багатоядерних вуглеводнів.

Після відгону цих фракцій залишається тверда маса - пек.

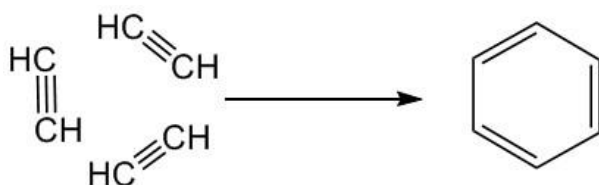
Цей залишок застосовується для приготування лаків (по дереву та металу) і як просочувальний матеріал для шпал, дерев'яних конструкцій, для підземних споруд (фундаментів, паль та ін.) для надання їм протигнільних властивостей. Використовується як покрівельний матеріал.

2. Одержання з нафти Іншим джерелом отримання ароматичних вуглеводнів є нафта. Деякі нафти містять до 60 % ароматичних вуглеводнів, які виділяють простою перегонкою або піролізом, а також каталітичним крекінгом.

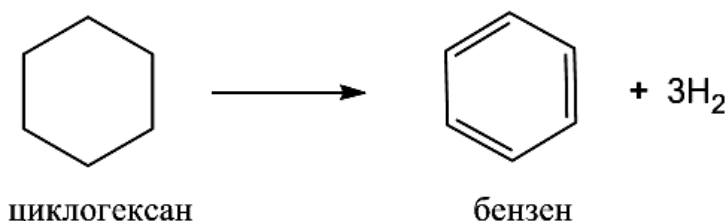
3. Ароматизація парафінів



4. Одержання з ацетилену

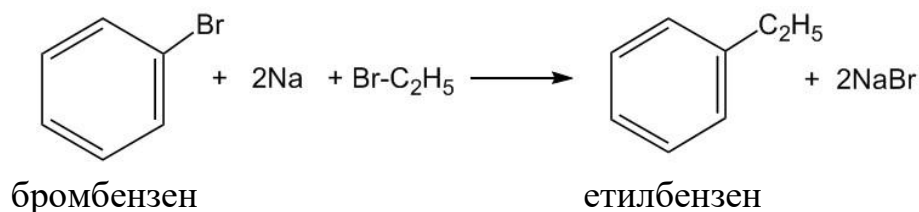


5. Одержання з аліциклічних вуглеводнів

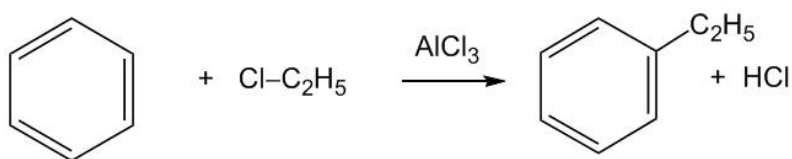


6. Реакція Вюрца – Фіттига

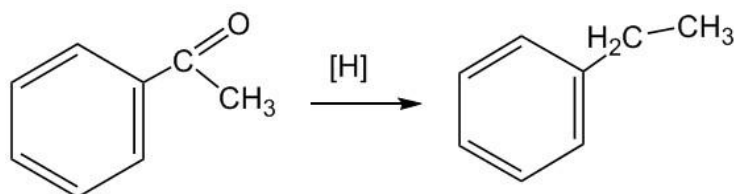
Реакція подібна до синтезу Вюрца в аліфатичному ряду. Вона також йде через стадію утворення металоорганічних сполук, але в даному випадку продукти реакції можна порівняно легко поділити:



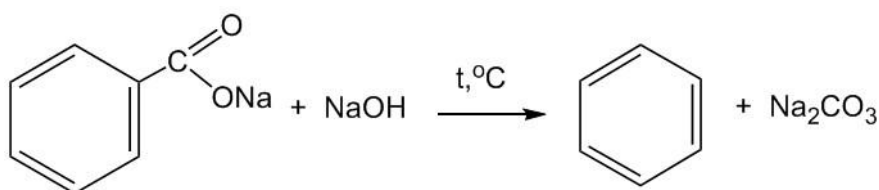
7. Реакція Фриделя-Крафтса:



8. Відновлення кетонів (метод Клеменса)



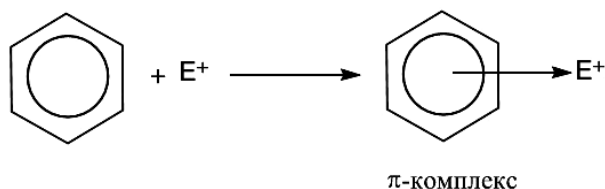
9. Синтез з солей ароматичних кислот



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

1. Реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі

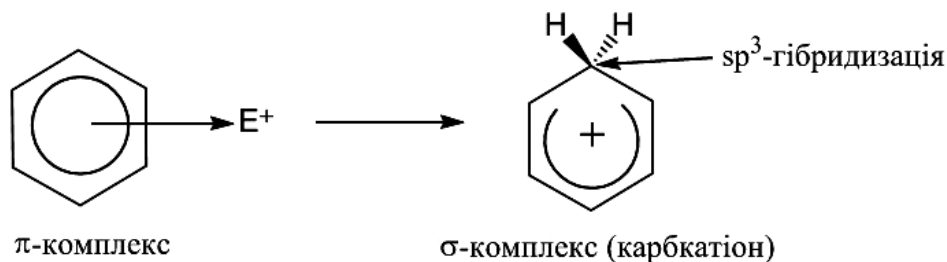
I. Утворення π -комплексу. Позитивно заряджений елемент E^+ просторово орієнтується до бензенового кільця з високою електронною щільністю. Таке угруповання називається π -комплекс. Ця стадія перебігає швидко:



II. Утворення σ-комплексу.

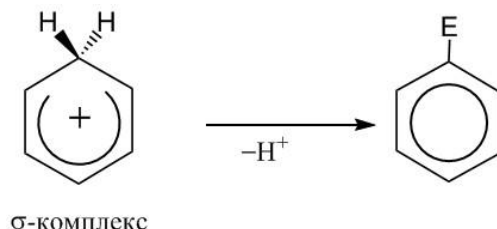
На другій стадії елемент E сильніше притягується до бензенового кільця, що супроводжується руйнацією π-спряження й утворенням одного карбону в sp^3 -гібридизації, в результаті чого утворюється σ-комплекс.

Ця стадія проходить повільно.



III. Відщеплення протону

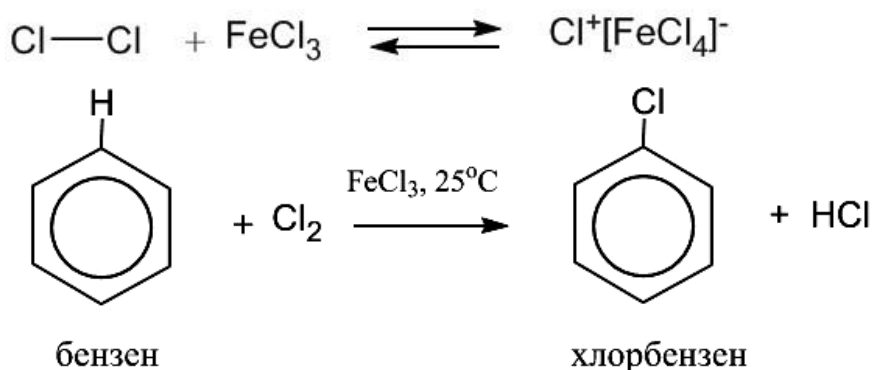
Перевантаження молекули бензену з нерівномірною гібридизацією карбону в кільці приводе до перебудови σ-комплексу з відщепленням одного атому гідрогену та закріпленням на кільці елементу E. При цьому відновлюється π-спряження кільця:

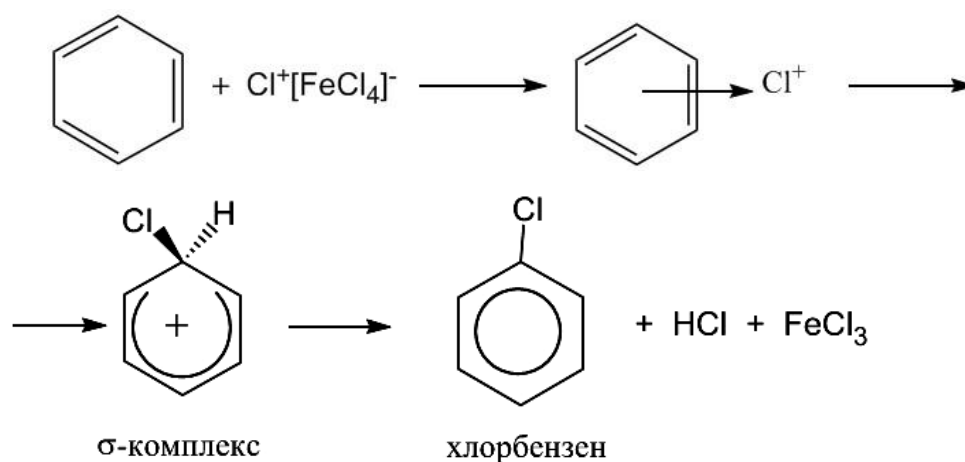


За наведеним механізмом проходять реакції галогенування, нітрування, сульфування тощо.

1) Реакція галогенування

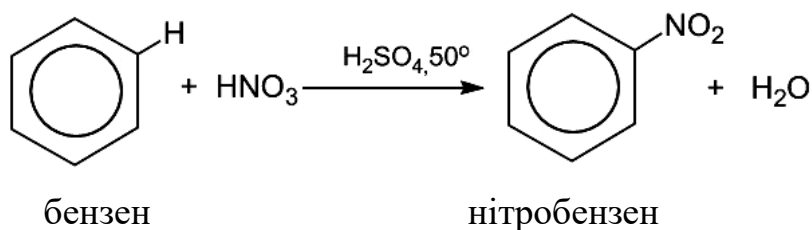
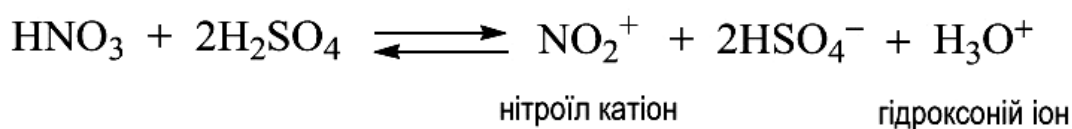
Реакція ініціюється за допомогою каталізатора, який здатний утворювати комплекс з молекулою хлору:



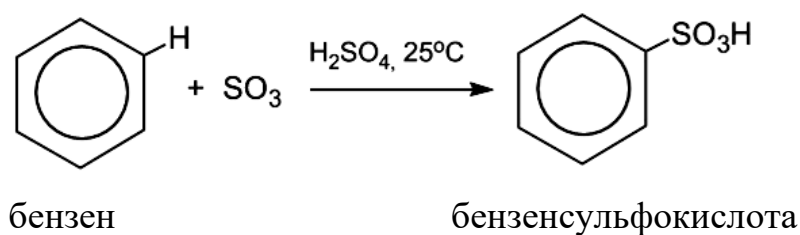


2) Нітрування

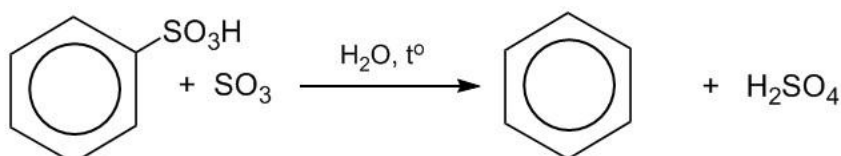
Атакуючою електрофільною часткою є нітроїл-катіон NO_2^+ , який утворюється при взаємодії азотної та сірчаної кислот:



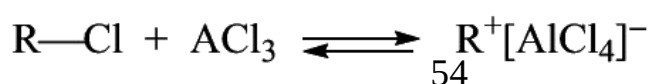
3) Сульфування

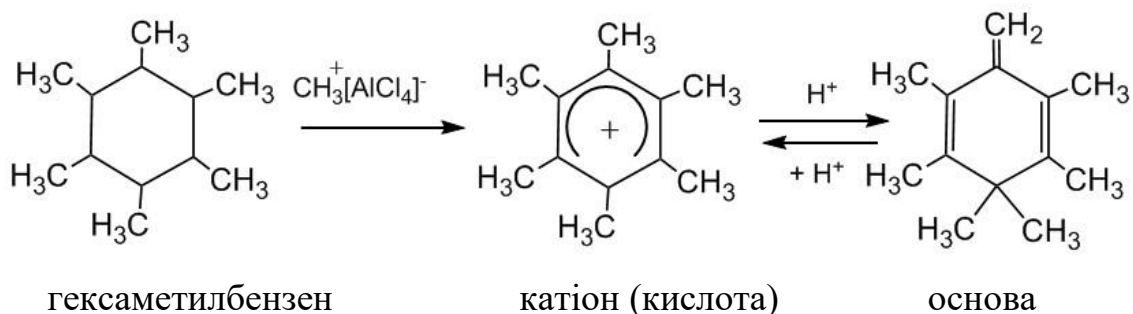
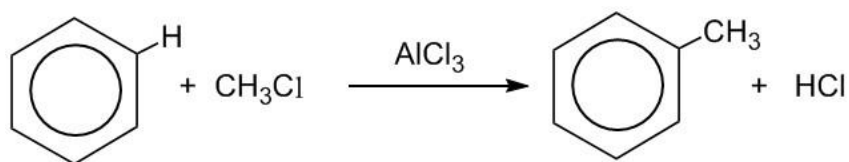


Десульфування



4) Алкілювання (за методом Фриделя-Крафтса)

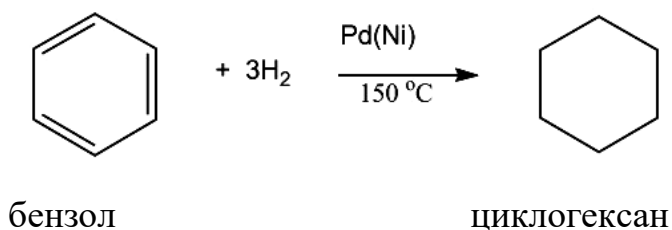




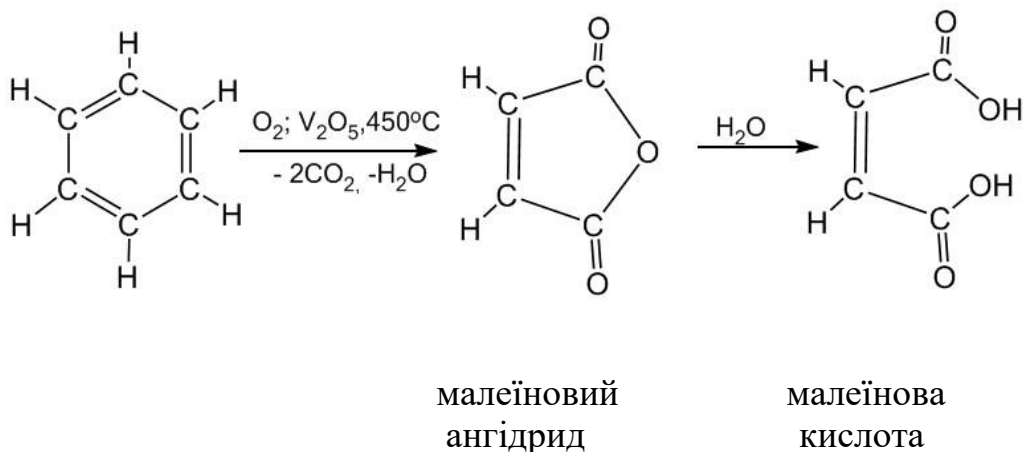
2. Реакції приєднання

Ароматичні сполуки трудно вступають у реакції приєднання. Таких реакцій небагато, але вони є. До них відносяться: гідрювання, приєднання галогенів хлорування.

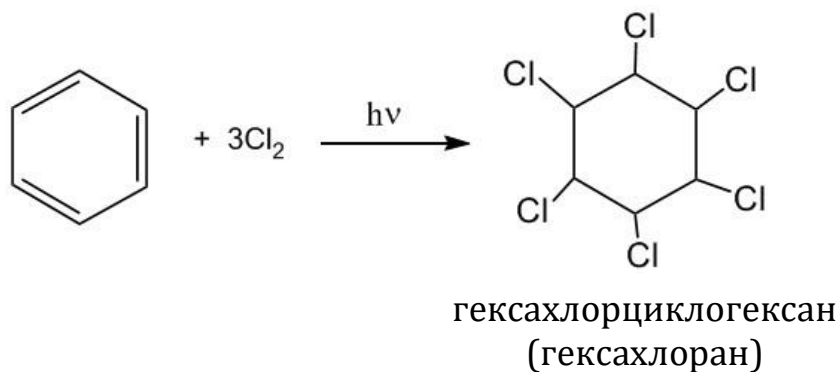
Гідрювання



Окиснення



Галогенування



ПОНЯТТЯ ПРО ОРІЄНТУВАЛЬНИЙ ВПЛИВ ЗАСТУПНИКІВ БЕНЗЕНОВОГО КІЛЬЦЯ

Якщо в бензеновому кільці знаходиться хоча б один заступник, то **неминуче порушення рівномірного розподілу π -електронної щільності**. В результаті бензенове кільце стає частково поляризованим, що і визначає входження атакуючого реагенту в те чи інше положення.

Таким чином, **реакційна здатність атомів карбону бензенового кільця залежить не тільки від характеру атакуючого реагенту, а й від природи і положення заступника, який знаходиться в ядрі та орієнтує входження нового заступника в певне місце бензенового кільця.**

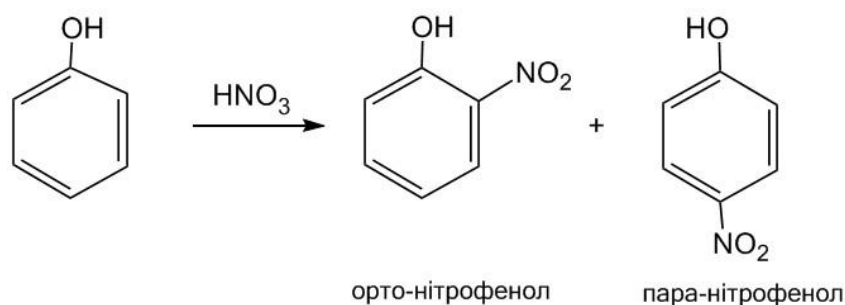
За впливом на реакційну здатність бензенового кільця всі заступники ділять на дві групи:

1. Заступники (орієнтанти) першого роду: OH, OR, OCOR, SH, NH₂, NHR, Alk, NaI. Ці заступники зміщують електронну щільність в сторону кільця, тобто мають електронодонорними властивостями. **Полегшуючи входження електрофільних реагентів в бензенове кільце, вони орієнтують новий заступник в орто- і пара-положення.** Такі заступники називаються орто- і пара-орієнтанти. При дії нуклеофільних реагентів реакція заміщення йде з трудом, а реагент стає в мета-положення.

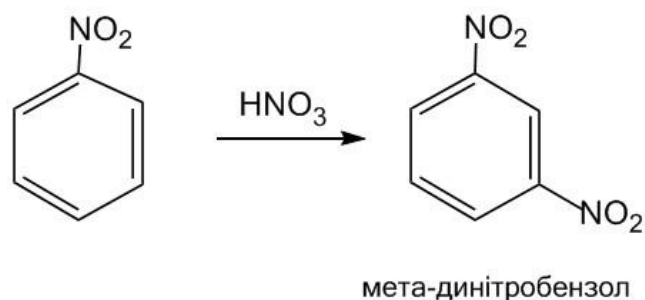
2. Заступники (орієнтанти) другого роду: NO₂, SO₃H, C $\equiv$ N, COR, COOH, COOR, CCl₃. Ці заступники зміщують електронну щільність від бензенового кільця, тобто, мають електронно-акцепторні властивості. Вони дезактивують бензенове кільце, ускладнюючи входження електрофільних реагентів і орієнтуючи наступного заступника в **мета-положення (мета-орієнтанти)**. У той же час заступники другого роду полегшують реакції з нуклеофільними реагентами, сприяючи в цьому випадку орто- і пара-орієнтації.

Наприклад:

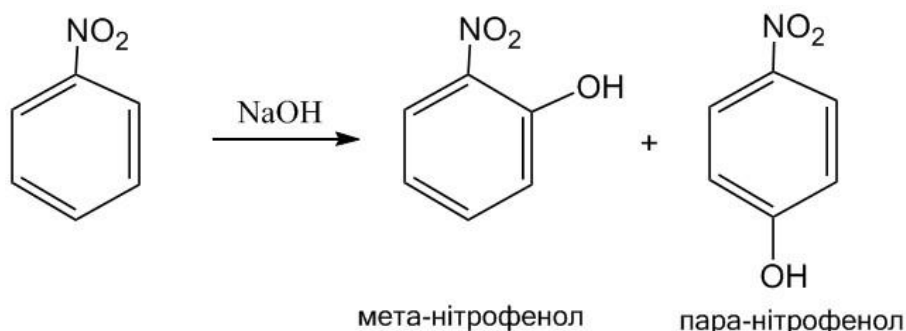
1. Заступник першого роду, реагент - електрофільний:



2. Заступник другого роду, реагент - електрофільний:



3. Заступник другого роду, реагент - нуклеофільний:



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Бензол C_6H_6 - легка безбарвна рідина зі специфічним запахом, малорозчинна у воді (утворює з нею азеотропну суміш). Бензол є сировиною для виробництва різних хімічних продуктів: нітробензолу, хлорбензолу, аніліну, фенолу, стиролу та ін.

Толуол (метилбензол) $C_6H_5-CH_3$ – безбарвна рідина, легше води. Використовується для виробництва барвників, лікарських та вибухових речовин (тротил, тол). Толуол застосовується як вихідний продукт при отриманні синтетичних миючих засобів, капролактаму. Є гарним розчинником.

Ксилоли (диметилбензоли) $C_6H_4(CH_3)_2$.

Технічний ксилол – суміш трьох ізомерів (о-, м-і п-). Застосовується як розчинник. Поділ технічного ксилолу на індивідуальні ізомери пов'язані з певними труднощами: їхньої температури кипіння різняться між собою незначну величину. о-Ксилол використовується для отримання фталевого ангідриду; м-ксилол – для синтезу терефталевої кислоти, яка є вихідною сировиною для виробництва синтетичного волокна – лавсану.

Етилбензол $C_6H_5-C_2H_5$ – безбарвна рідина. Використовується для отримання стиролу.

Ізопропілбензол (кумол) $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ – Безбарвна рідина. Служить вихідним продуктом для одночасного одержання фенолу та ацетону.

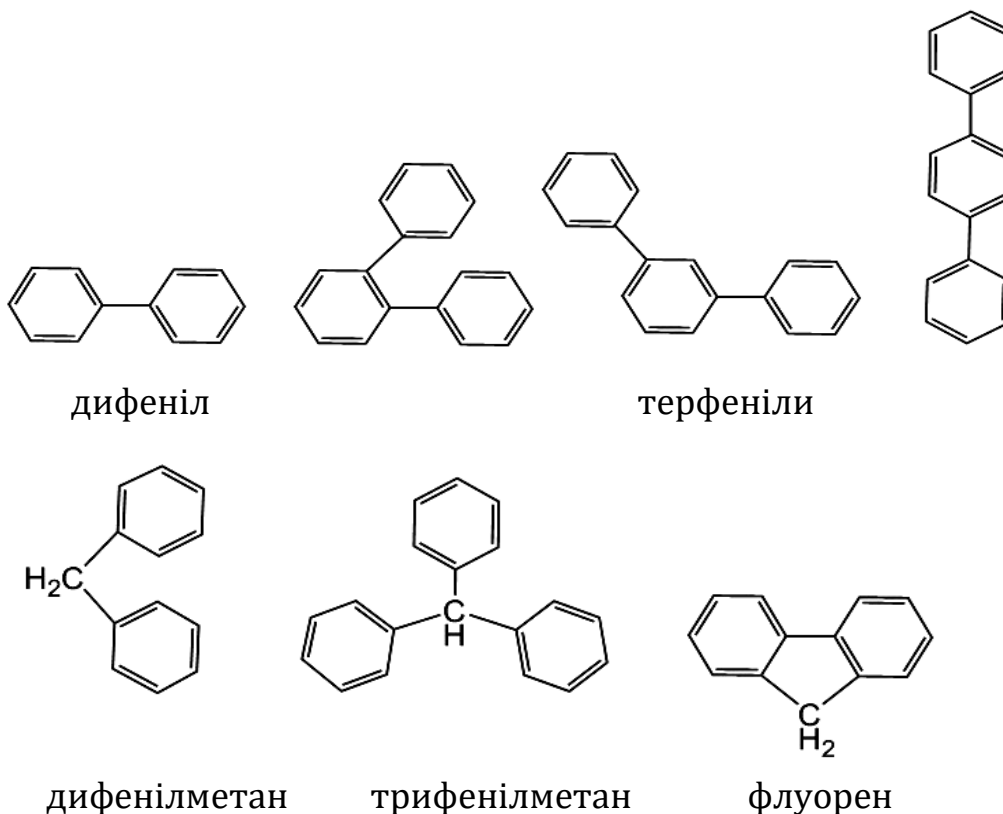
Вінілбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ – безбарвна нерозчинна у воді рідина із приємним запахом. Легко полімеризується. Використовується в основному для отримання полімеру – полістиролу та бутадієнстирольного каучуку.

1.3.3. ПОЛІАДЕРНІ АРЕНИ

Поліадерні ацени поділяються на ацени з ізольованими ядрами та конденсованими ядрами

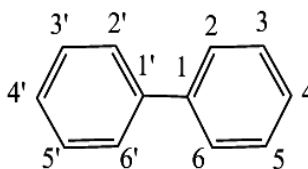
АРЕНИ З ІЗОЛЬОВАНИМИ ЯДРАМИ

Найпростішими прикладами сполук першого типу крім бензолу і заміщених бензолів можуть служити дифеніл, терфеніл, ді- і трифенілметани, флуорен:

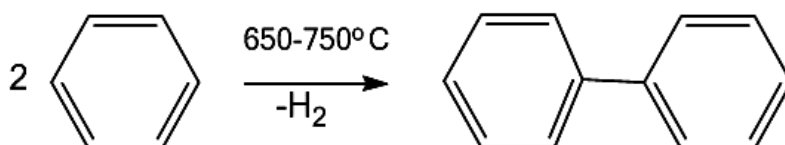


Властивості поліадерних сполук схожі з властивостями бензолу.

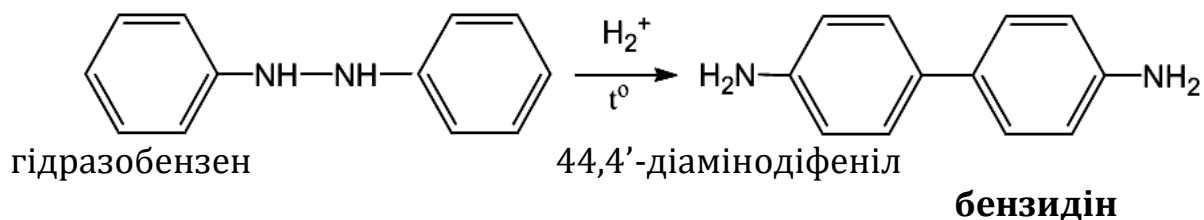
ДІФЕНІЛ



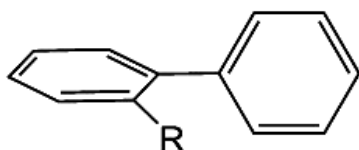
Одержання : 1. Піроліз бензену:



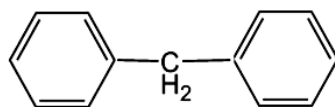
2. Відновлення нітробензену до гідразобензену та його ізомеризація (бензидінове перегрупування):



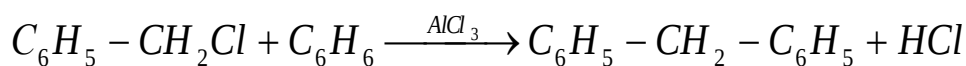
Бензидін використовують для синтезу барвників, наприклад, конго червоного. За відсутності заступників у положеннях два бензольних кільця дифенілу можуть вільно обертатися один відносно друга. Якщо ж в положенні є хоча б один заступник, бензольні кільця розташовуються під кутом:



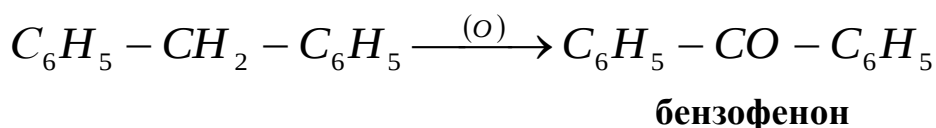
ДІФЕНІЛМЕТАН



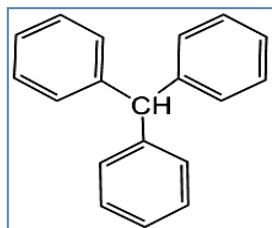
Дифенілметан отримують **реакцією Фріделя-Крафтса з бензену і хлористого бензилу**:



При окислюванні дифенілметана утворюється бензофенон:

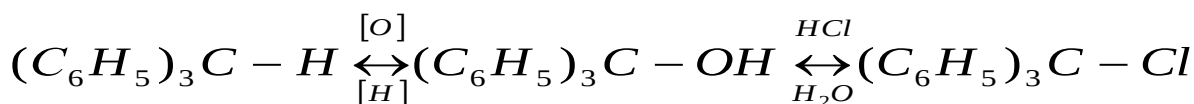
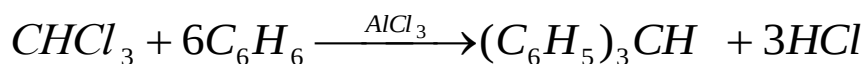


ТРИФЕНІЛМЕТАН



Трифенілметан - продукт заміщення трьох атомів водню в молекулі метану на три фенільні групи.

Відмінною особливістю трифенілметану є рухливість атома водню (або групи, що його заміщає), пов'язаного з трифенілметильною групою

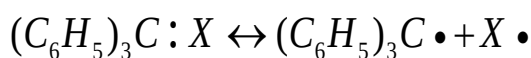


трифенілмета

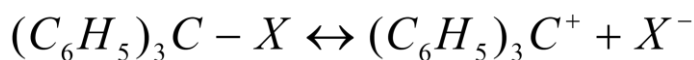
трифенілкарбіно

трифенілхлорметан

Стійкість вільних радикалів (або іонів) з фенільними групами обумовлена сполученням неспареного електрона (або, відповідно, заряду) центрального атома карбону з π-електронною системою трьох бензенових кілець:



трифенілметильний
радикал



трифенілметил-катіон

ТРИФЕНІЛМЕТАНОВІ БАРВНИКИ

З численних похідних трифенілметану найбільше значення мають аміно-і оксипохідні, бо багато з них складають великий клас трифенілметанових барвників.

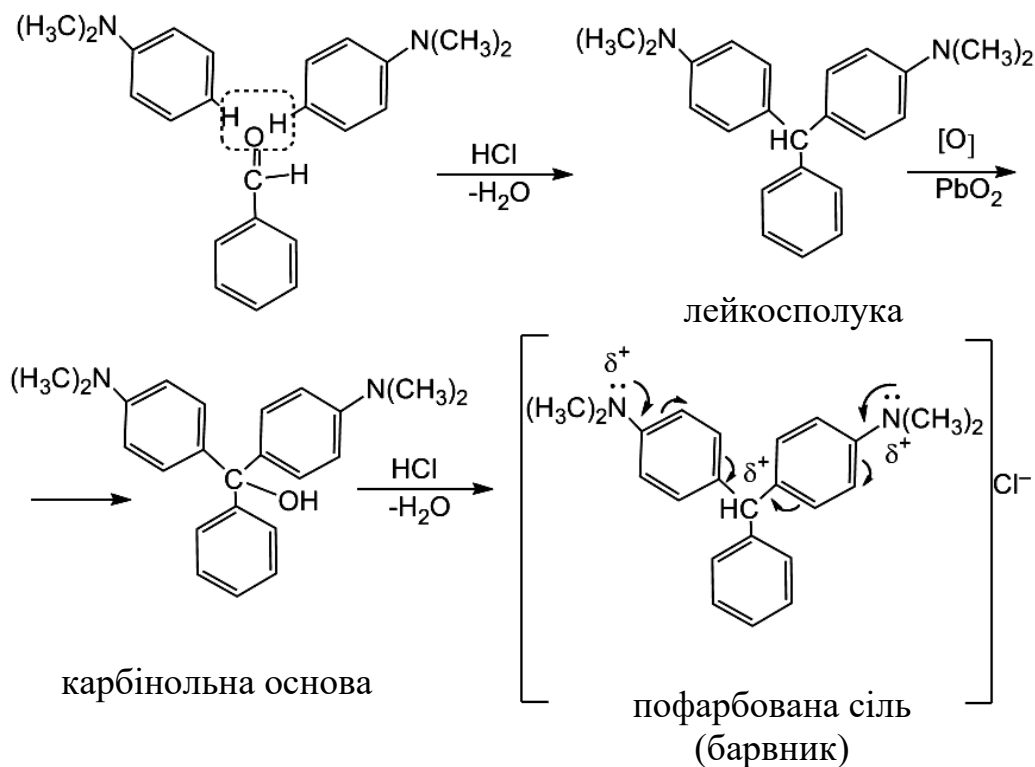
Аміно- та оксипохідні трифенілметану – сполуки безбарвні і тому називаються лейкосполуками (від грец. leukos - білий). При окисленні вони утворюють карбіноли (карбінольні основи), які з кислотами дають пофарбовані солі. Ці солі є барвниками. У процесі отримання трифенілметанового барвника спостерігається перехід усередині системи: трифенілметан-трифенілкарбінол-трифенілхлорметан.

Розглянемо як приклад утворення найпростішого барвника цього класу - малахітового зеленого. Він виходить підчас конденсації диметиланіліну з бензальдегідом.

Додаючи луг до барвника (тобто до солі) можна знову виділити безбарвну карбінольну основу.

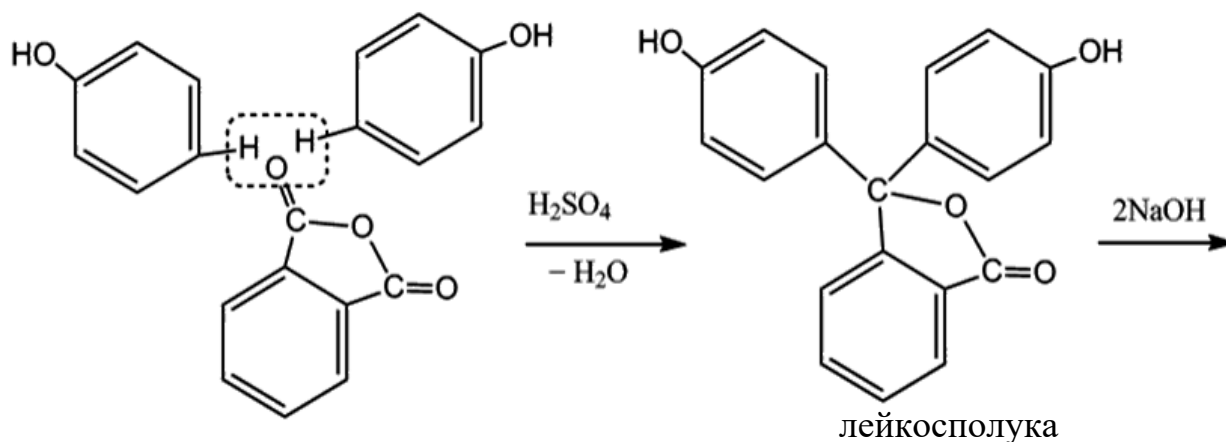
Барвник «малахітовий зелений» відноситься до амінопохідних трифенілметану. Носієм кольору в цьому фарбнику є катіон. Позитивний заряд катіону розподілений між атомами вуглецю та азоту, що і є причиною його стійкості. Рівномірний розподіл заряду пов'язане також із

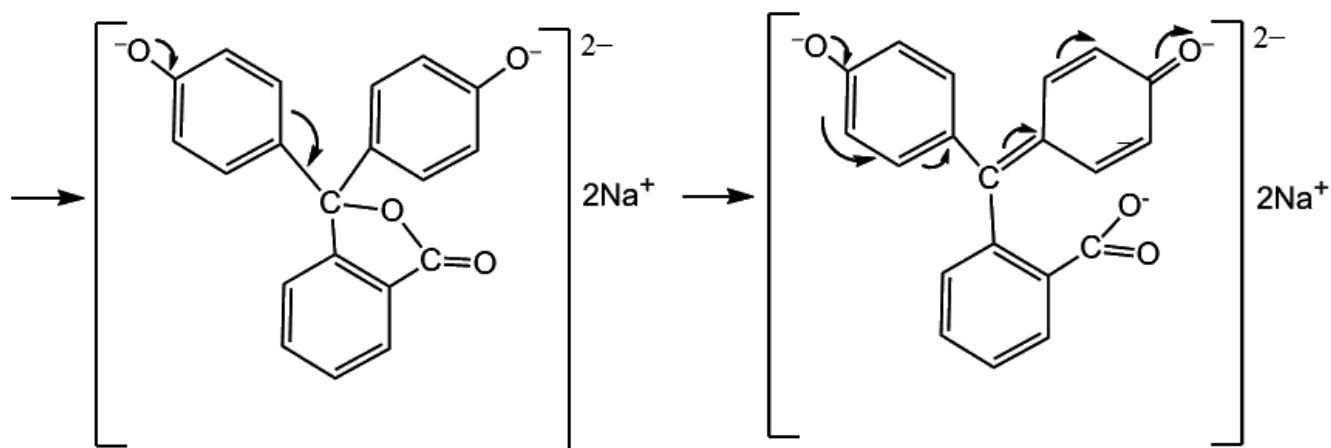
зменшенням загальної енергії молекули, а це означає, що вона здатна порушувати світлові хвилі з меншою енергією.



Фарбник «малахітовий зелений» застосовується для фарбування шовку та бавовни, а його гомолог із чотирма етильними групами замість метильних – діамантовий зелений – застосовується також і в медицині як антисептик.

До оксипохідних трифенілметану відносяться фталеїни. Найпростіший представник фталеїнів - **фенолфталеїн**. Його одержують конденсацією фенолу з фталевим ангідридом за схемою:

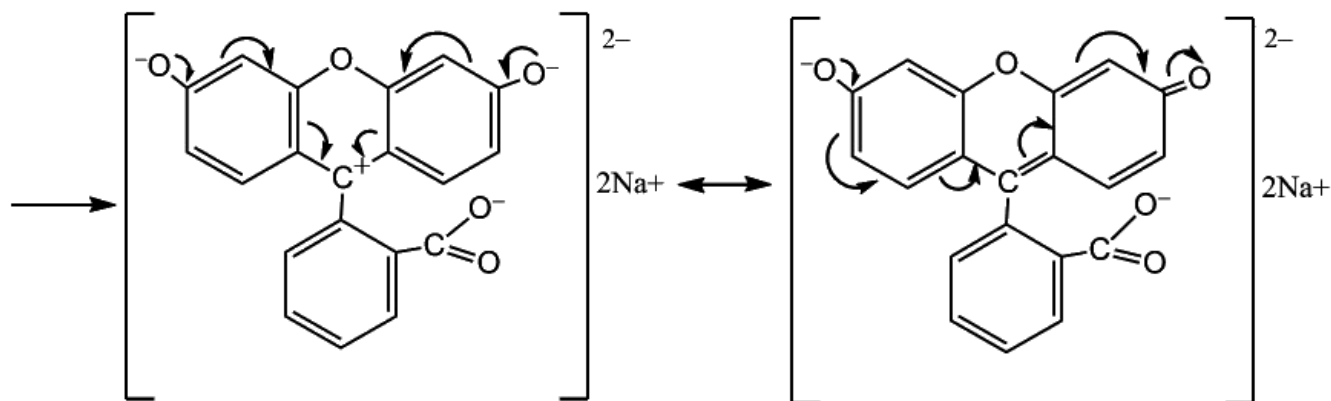
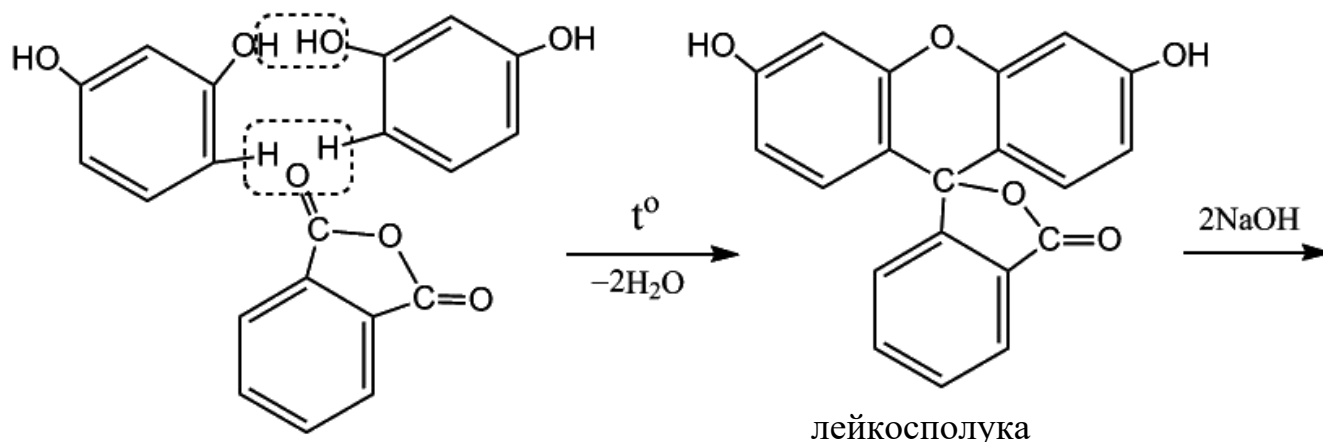




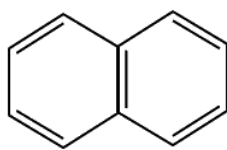
Утворення забарвленої солі супроводжується внутрішньомолекулярним перегрупуванням. Носієм кольору в цьому випадку є аніон солі. При надлишку лугу червоне фарбування зникає, що пов'язано з утворенням тризарядної карбінольної основи.

При підкисленні знову утворюється безбарвна сполука. Фенолфталеїн широко використовується як індикатор.

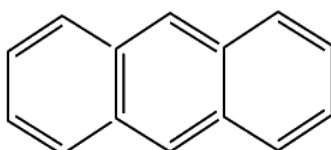
Заміна фенолу на резорцин призводить до утворення нового продукту - **флуоресцеїну**:



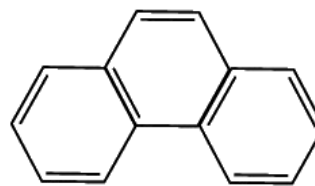
АРЕНИ З КОНДЕНСОВАНИМИ ЯДРАМИ



нафталін



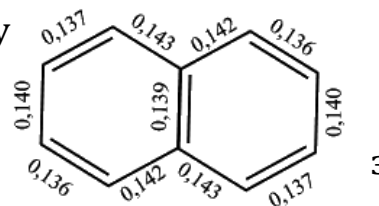
антрацен



фенантрєн

НАФТАЛІН

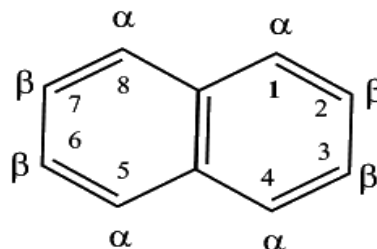
Будова та ізомерія. Молекула нафталіну складається з двох конденсованих в о-положеннях бензольних кілець. згідно сучасних уявлень молекула нафталіну має плоску будову менш рівномірним, ніж в бензолі, розподілом п-електронної щільності, що проявляється в різній довжині зв'язків С-С (нм). Положення 1, 4, 5 і 8 прийнято називати α -положеннями, а 2, 3, 6 і 7 – β -положеннями.



Для нафталіну, таким чином, можливе існування двох однозаміщених ізомерів: α - і β -ізомерів.

Основним промисловим способом отримання нафталіну є виділення його з кам'яновугільної смоли.

Нафталін - безбарвна, досить летка кристалічна речовина з $t_{пл} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Служить сировиною для синтезу фталевого ангідриду, фталевої кислоти та інших продуктів. Застосовується в побуті для відлякування молі та інших комах.



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТАЛІНУ

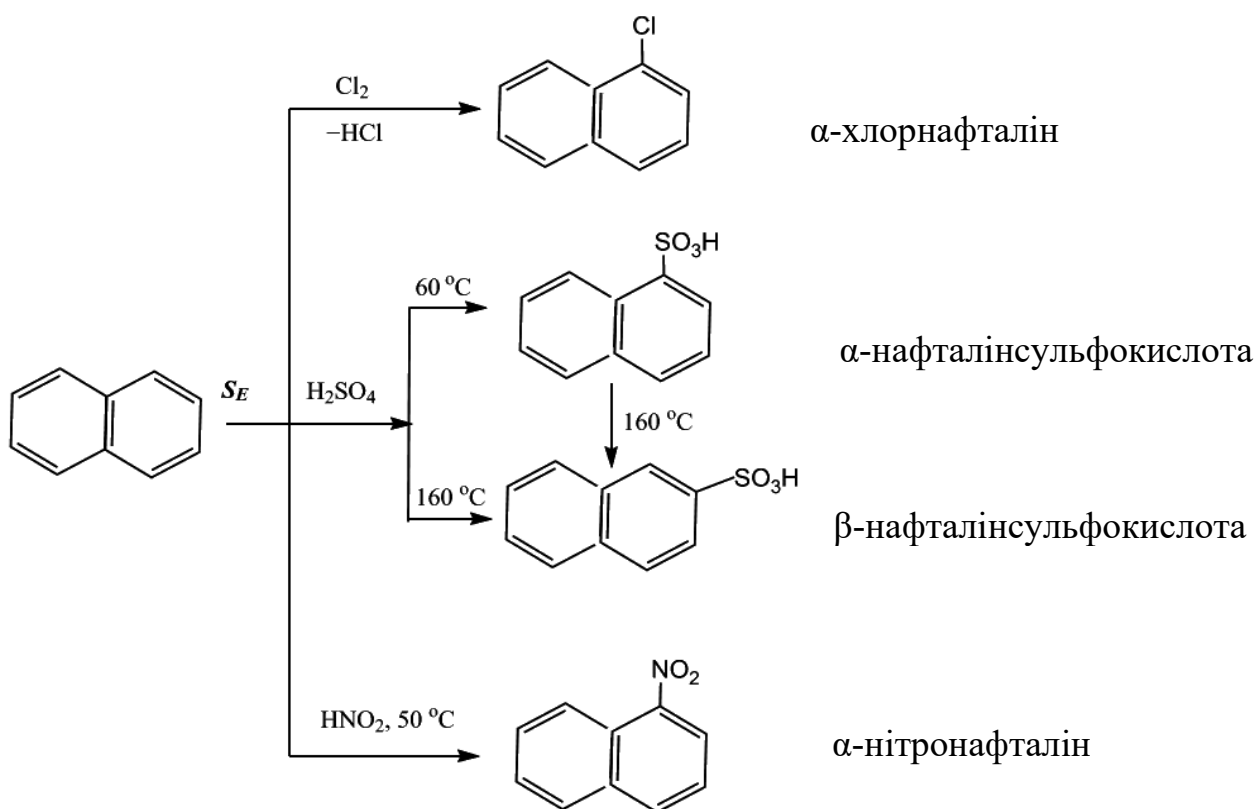
У хімічній поведінці нафталін має багато спільного з бензолом, але його ароматичні властивості виражені набагато слабше. Він вступає в реакції заміщення, приєднання та окиснення.

1. Реакція електрофільного заміщення

У ці реакції нафталін вступає легше, ніж бензол. При цьому утворюються *переважно α -похідні*.

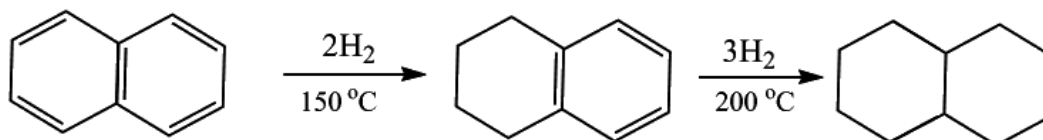
Нафталін реагує з галогенами, сірчаною та азотистою кислотами за подібною схемою, в результаті чого один атом гідрогену заміщується на функціональну групу реагенту.

У випадку дії сірчаної кислоти можливо утворення суміші α - та β -нафталінсульфокислот:



2. Реакції приєднання

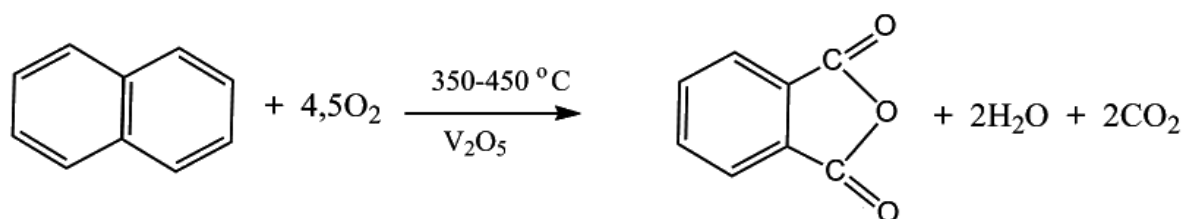
Володіючи менш рівномірним розподілом π -електронної площини в молекулі, нафталін відноситься до більш ненасичених сполук, ніж бензол. Наприклад, при **каталітичному гідруванні** виходять **тетралін і декалін**, які застосовують як розчинники:



тетралін

декалін

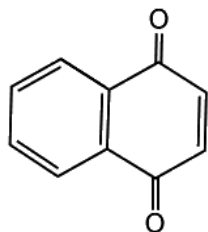
3. Окислення нафталіну. При окислюванні повітряно-нафталінової суміші над каталізатором утворюється фталевий ангідрид:



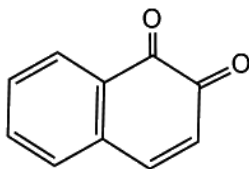
фталевий ангідрид

ПОХІДНІ НАФТАЛІНУ

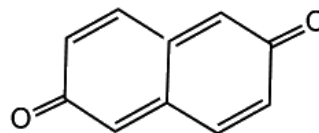
З численних похідних нафталіну слід зазначити **нафтохінони**, які існують в трьох ізомерах:



α -нафтохінон

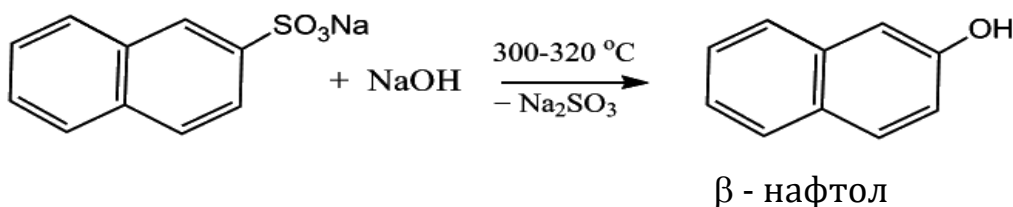


β -нафтохінон



амфі-нафтохінон

При сплаві нафталінсульфо кислоти з лугами можуть бути отримані **нафтоли** (α і β -), які є аналогами фенолів:

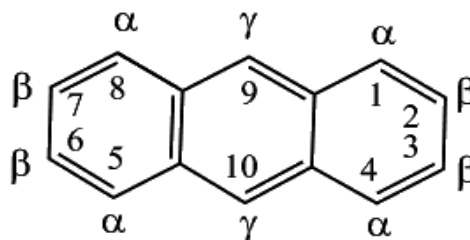


β -нафтол

Нафтоли мають всі характерні для фенолів спільні властивості. Однак гідроксильна група в нафтолах більш рухлива, ніж у фенолів.

АНТРАЦЕН

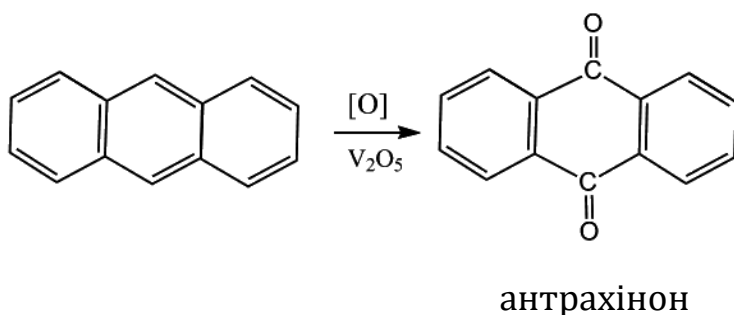
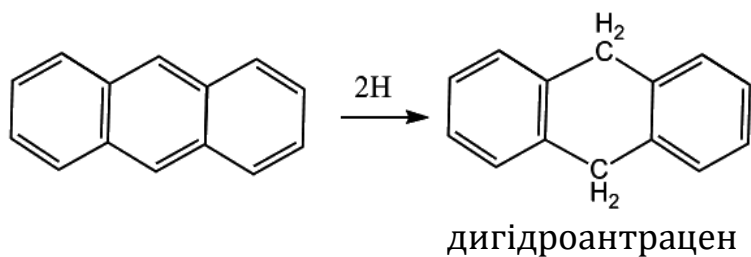
Антрацен - система, що складається з трьох конденсованих бензольних ядер, що лежать в одній площині (наведена довжина зв'язків у нм):



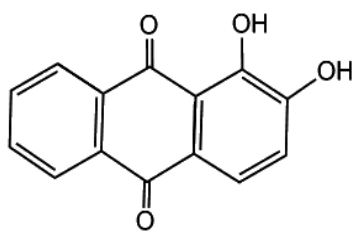
Положення 1, 4, 5 та 8 називаються а-положенням; положення 2, 3, 6 і 7 - р-положенням. Положення 9 та 10 виділяють особливо та називають у-положенням.

Антрацен — кристалічна речовина з $T_m = 213^\circ\text{C}$. Отримують його з антраценової фракції кам'яновугільної смоли. Будучи ароматичною системою, антрацен в той же час в хімічному відношенні має більшу ненасиченість, ніж нафталін, а тим більше, ніж бензол. Особливо активні у його молекули положення 9 і 10 (мезо-положення), оскільки вони перебувають під впливом двох бензольних ядер.

Антрацен вступає в реакції приєднання та окислення, торкаючись при цьому положень 9 і 10:



Антрахінон та його численні похідні – важливі органічні сполуки. Наприклад, 1,2-діоксиантрахінон відомий як барвник **алізарин**:



1,2-діоксиантрахінон
алізарин

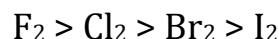
Алізарин - найпоширеніший з діоксиантрахінонових барвників. Він застосовується для фарбування вовни та бавовни, а також при виготовленні пігментів для малярних фарб тощо. Алізарин є протруйним барвником. По алюмінієвій протраві він фарбує в яскраво-червоний колір, по хромовій — у коричневий, по залізній — у фіолетовий.

2. ГАЛОГЕН- ТА ОКСИПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

2.1.1. ГАЛОГЕНПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

Галогенпохідні вуглеводнів містять в своїй структурі електронегативний елемент (галоген), тому така структура перевантажена енергетично і є геометрично асиметричною, що впливає на підвищену хімічну активність таких сполук.

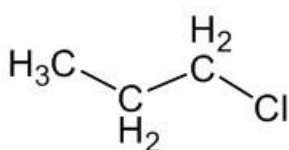
За реакційною здатністю галогени можна розподілити в ряд:



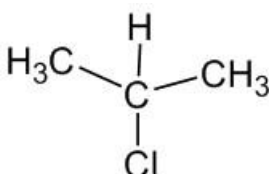
Фтор, як найактивніший галоген, реагує з органічними сполуками дуже активно, часто навіть з вибухом. Йод внаслідок великого радіусу та зменшеної активності практично не реагує з цими сполуками. Бром переважно реагує за умови наявності в молекулі органічної речовини третинного карбону. Тому найпоширенішими є реакції хлорування.

НОМЕНКЛАТУРА ГАЛОГЕНПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

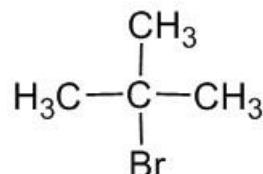
За замісною номенклатурою:



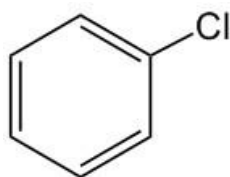
1-хлорпропан



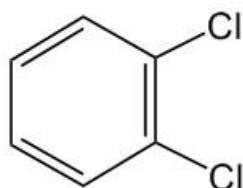
2-хлорпропан



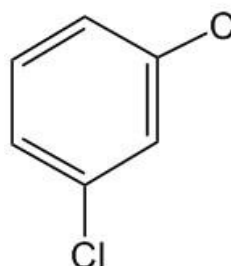
2-бром, 2-метилпропан



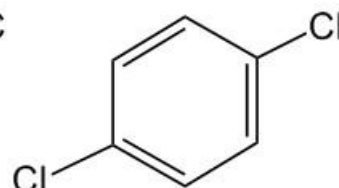
хлорбензол



1,2-дихлорбензол



1,3-



дихлорбензол 1,4-

За радикально - функціональною номенклатурою:



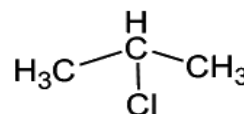
метилйодид



етилхлорид



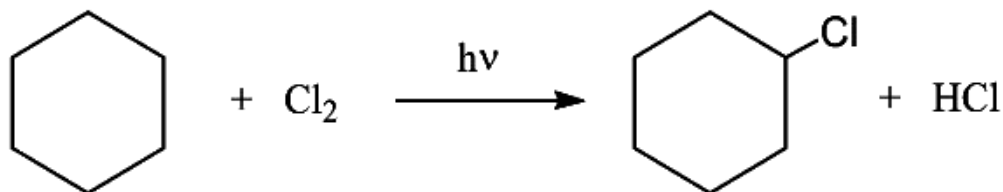
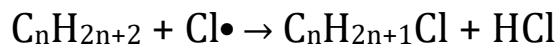
пропілфторид



ізопропілхлорид

ОДЕРЖАННЯ ГАЛОГЕНПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

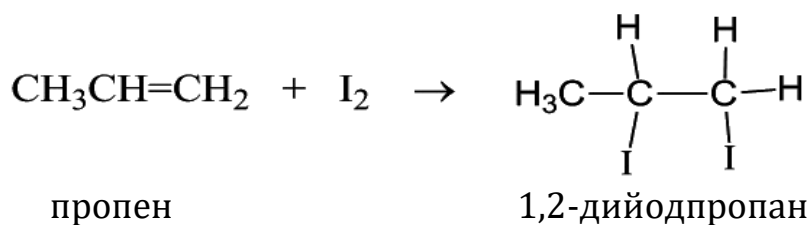
1. Реакція металепсії – послідовне заміщення атомів водню в насичених вуглеводнях на галогени при дії світла та каталізатору (за вільнорадикальним механізмом):



циклогексан

хлорциклогексан

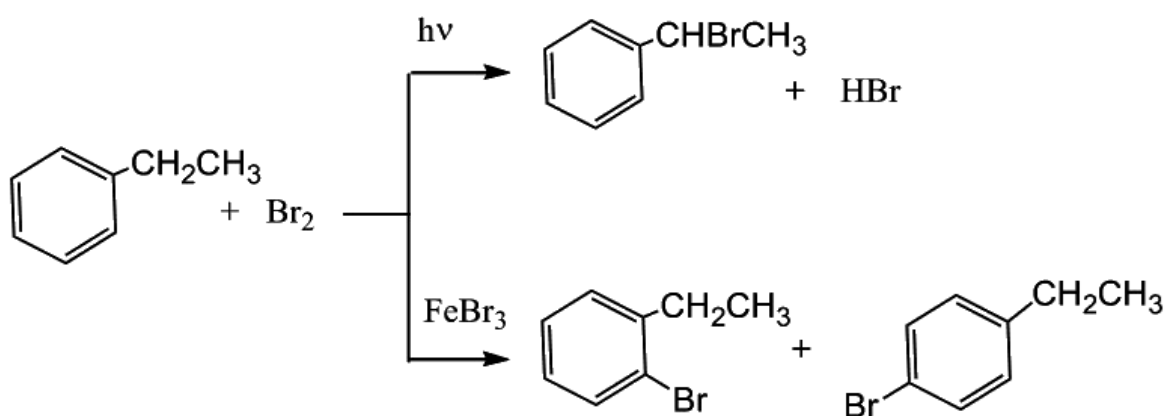
Електрофільне приєднання A_E:



пропен

1,2-дйодпропан

Електрофільне заміщення S_E:



Етилбензол

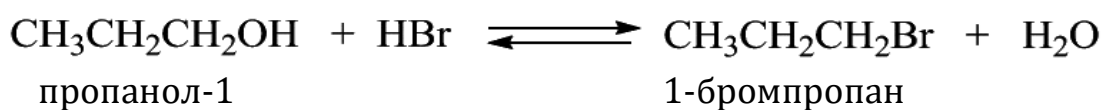
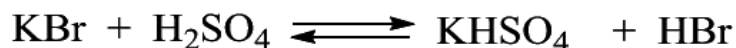
1-бром,2-етилбензол

1-бром,4-етилбензол

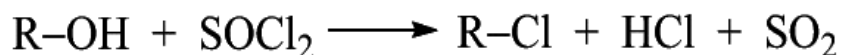
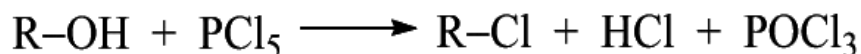
2. Гідрогалогенування:



У разі необхідності додавання HBr використовують суміш KBr з сірчаною кислотою:

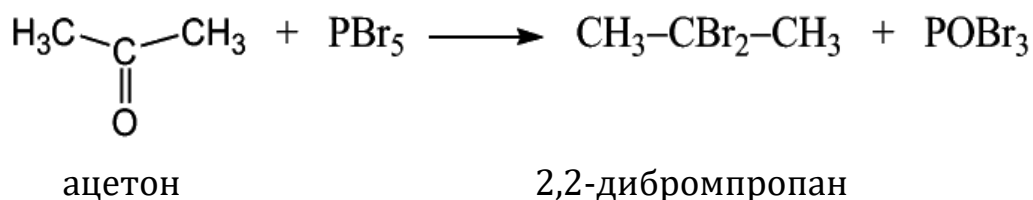
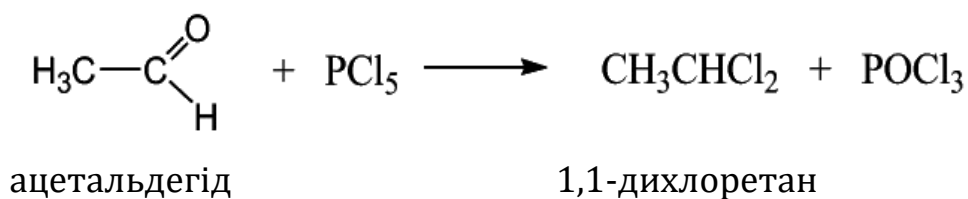


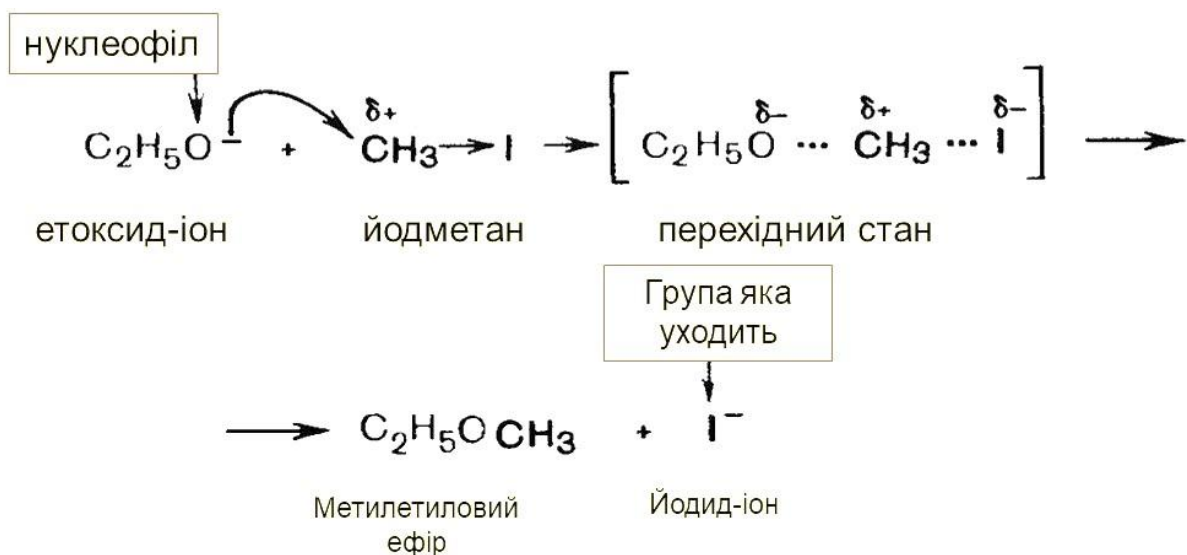
3. Заміщення гідроксилу в спиртах на галоген:



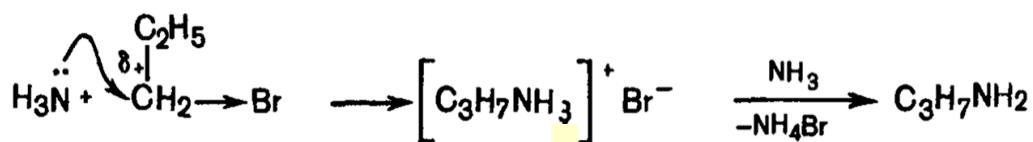
хлористий
тіоніл

4. Реакція галогенидів фосфору з альдегідами та кетонами:





3. Реакція аммоноліза (з амміаком):



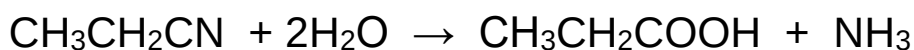
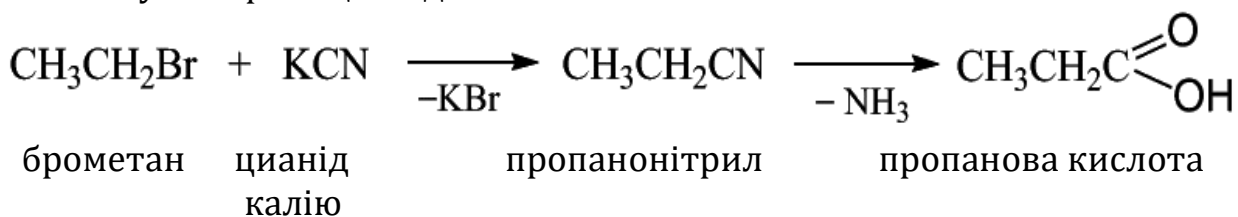
4. 1-бромпропан пропіламмонійбромид

пропіламін

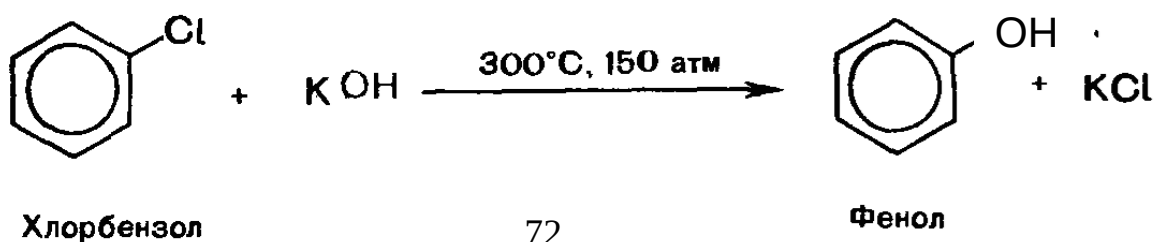
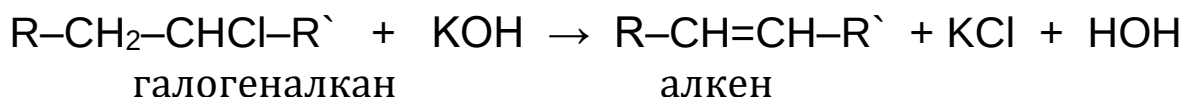
Реакція з
солями

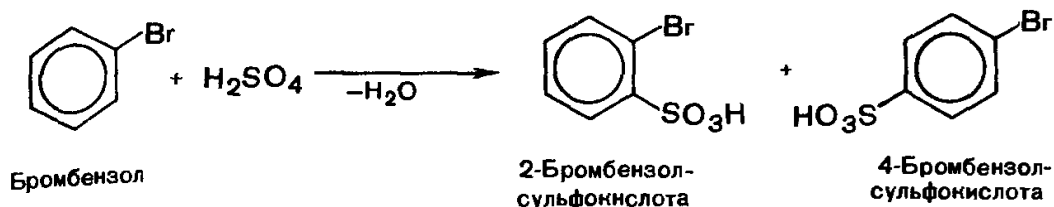
циановодневої кислоти:

нуклеофіл – ціанід-іон:



5. Реакції елімінування





ОСНОВНІ ПРЕДСТАВНИКИ

Хлоретан C_2H_5Cl – анестетик

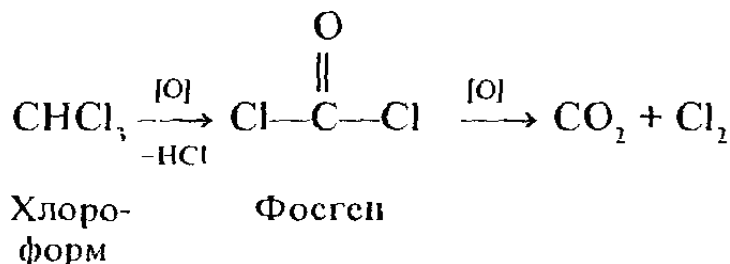
2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлоретан (фторотан) $CF_3CHClBr$ – використовують для інгаляційного наркозу

Тетрахлорметан CCl_4 – використовують у вогнегасниках, розчинник жирів та олій

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 – хладоагент, використовують в аерозольних упаковках

Хлоретилен (вінілхлорид) – $CH_2=CHCl$ – утворює полімер для виготовлення електроізоляційних матеріалів, штучної шкіри, плівки

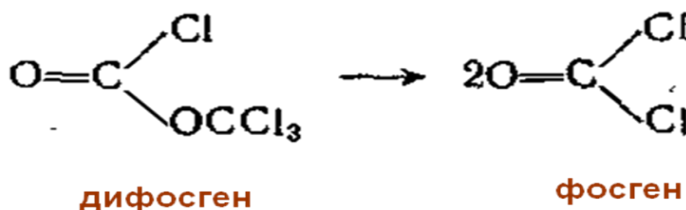
Трихлорметан $CHCl_3$ (хлороформ) – наркотична речовина, використання в якості наркоза скорочено. Здатен окислюватися до фосгену:



2.1.2. Отруйні речовини задушливої дії. Фосген. Методи дегазації

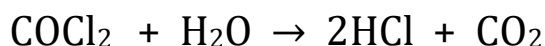
ФОСГЕН – дихлорангидрид вугільної кислоти (карбонілхлорид), токсична речовина, яка в часи першої світової війни використовувалася як хімічна зброя.

Одержання:



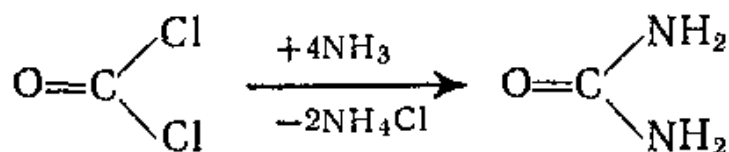
Хімічні властивості фосгену:

Розчин фосгену швидко гідролізується:

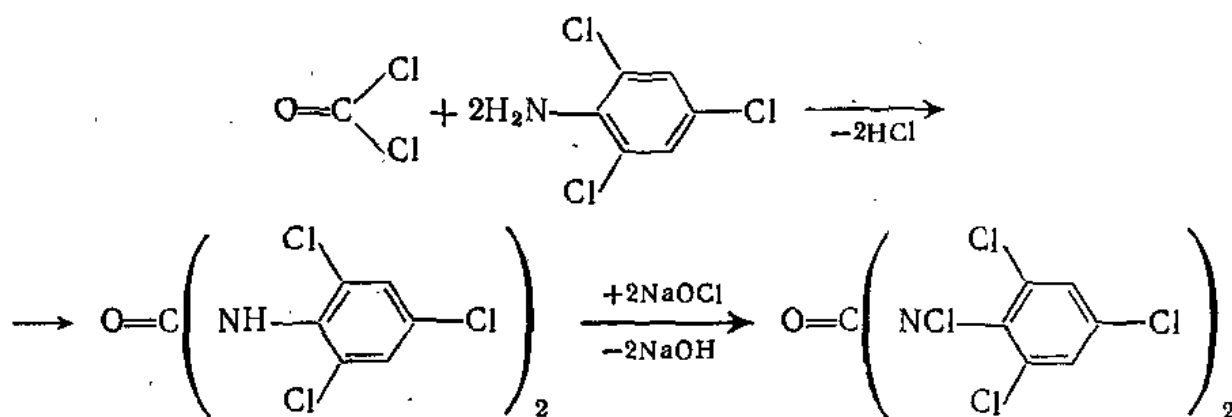


Парами води фосген практично не гідролізується, тому в повітрі може бути тривалий час без явних змін

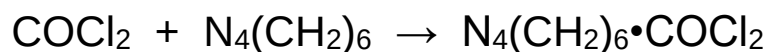
Спосіб дегазації фосгену сумішшю газоподібного аміаку та водної пари:



В американській армії цей процес використовували для імпрегнування обмундирування для захисту від отруйних речовин шкірнонаривної дії:



Фосген реагує з третинними амінами, наприклад:



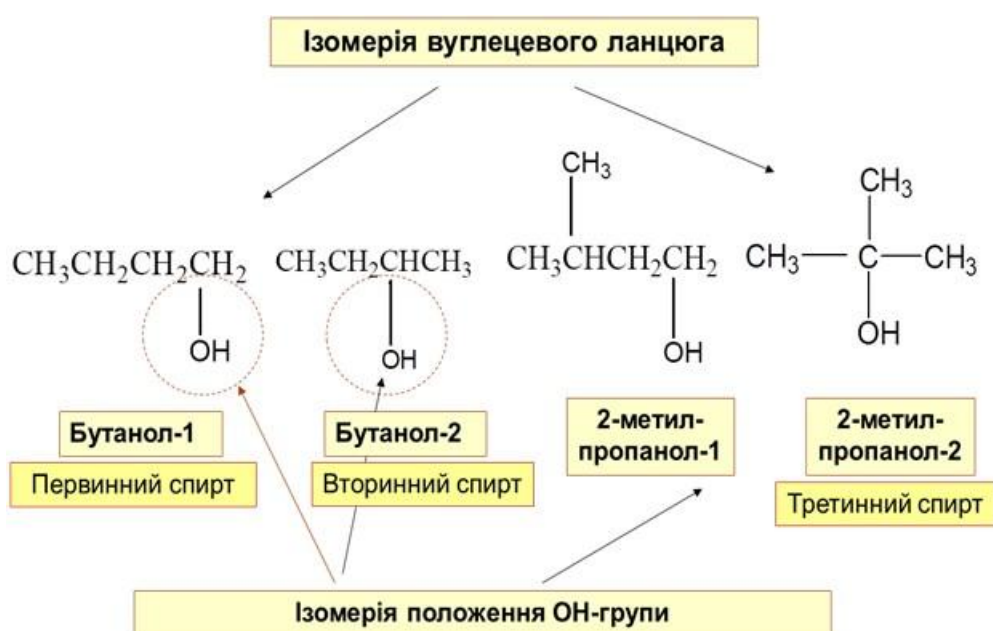
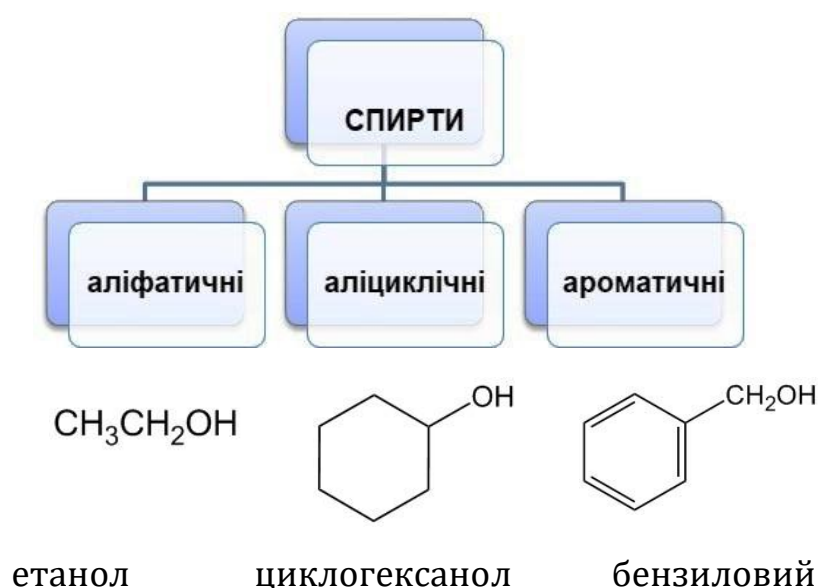
Тетрамін використовували в рідинних респираторах для захисту від фосгену.

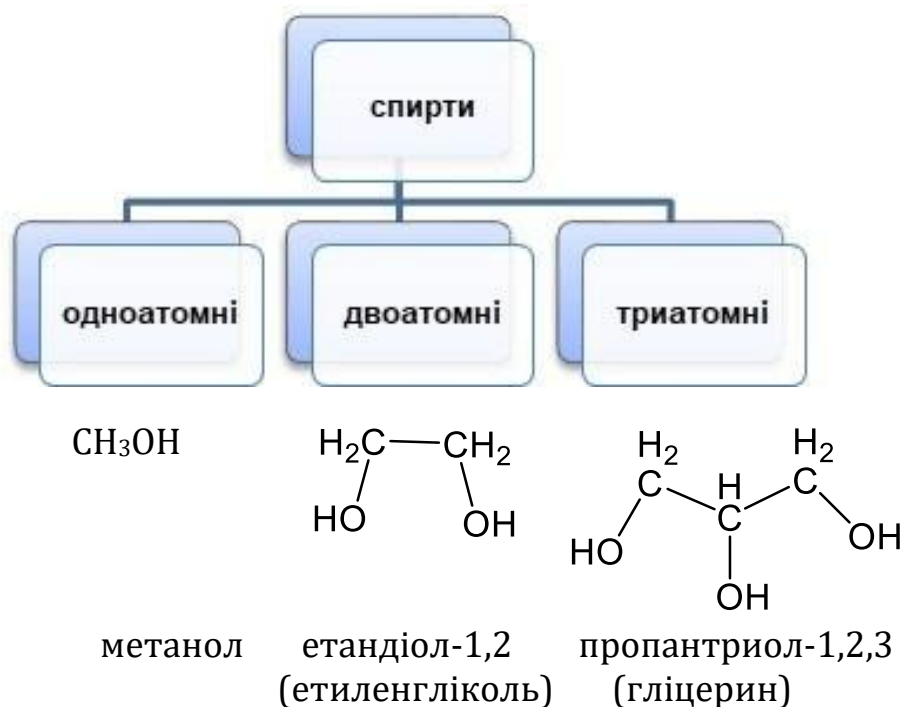
Тема 2.2. Гідроксипохідні вуглеводнів. Спирти

2.2.1. СПИРТИ

Гідроксипохідні вуглеводнів (спирти) поділяються на три основні групи: аліфатичні, аліциклічні та ароматичні спирти. До аліфатичних спиртів відносяться спирти з ланцюговою формою вуглеводневого радикалу (розгалуженою та нерозгалуженою), наприклад, етанол, метанол.

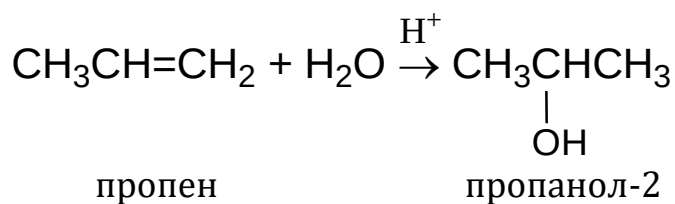
Аліциклічні спирти мають вуглеводневий радикал у вигляді насиченого циклу, наприклад, циклогексанол. Ароматичні спирти складаються з бензенового кільця та вуглеводневого замісника, в якому один атом водню замінений на групу OH (наприклад бензиловий спирт).



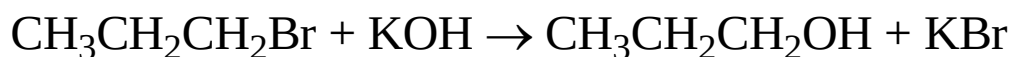


ОДЕРЖАННЯ СПИРТІВ

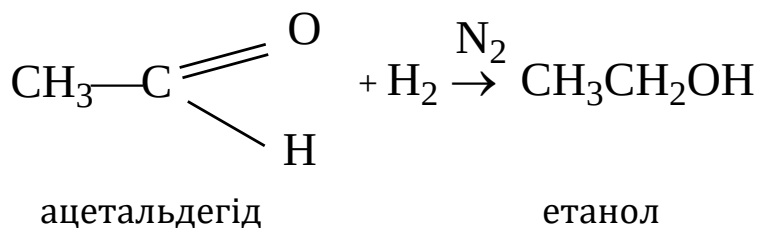
1. Гідратація алкенів



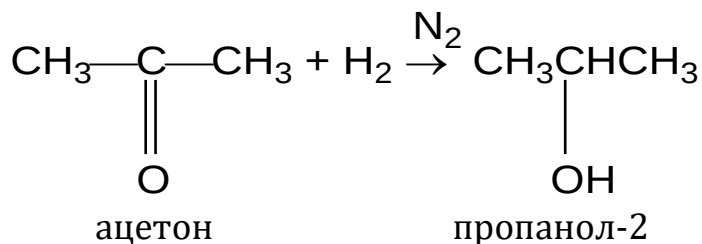
2. Гідроліз галогенпохідних



3. Відновлення альдегідів



4. Відновлення кетонів



Найбільшу схильність до утворення водневих зв'язків проявляють первинні спирти. Для вторинних і особливо третинних спиртів схильність до асоціації зменшується, тому що утворенню водневих зв'язків запобігають розгалужені вуглеводневі радикали.

ПРИЧИНИ ВИНИКНЕННЯ АМФОТЕРНОСТІ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ. ТЕОРІЯ БРЕНСТЕДА-ЛОУРІ

Наявність в структурі вуглеводню гетеро атома (наприклад, кисню), який містить неподілену пару електронів, значно змінює хімічні властивості органічних сполук: утворення нових сполук може проходити за різними механізмами через формування проміжних комплексів.

У цьому зв'язку принципово важливо вивчити причини процесу перетворення речовини за різними механізмами, тому що знання загальних закономірностей у виявленні цих властивостей служить основою для розуміння механізмів багатьох перетворень, які притаманні усім класам органічних сполук.

Відомо декілька теорій пояснення кислотних та основних властивостей хімічних сполук, серед яких поширені теорія Бренстеда – Лоурі та теорія Льюїса.

Згідно протолітичної теорії Бренстеда-Лоурі кислотою називають речовину, яка здатна віддавати протон, а основою – речовину, яка здатна зв'язувати (приймати) протон. Звідси виходить, що будь-яка сполука в складі якої є атом гідрогену, здатна його віддавати у вигляді протона, отже, проявляти властивості кислоти.

Здатність віддавати протон можуть проявляти не тільки нейтральні молекули, але й заряджені частинки: катіони та аніони, наприклад: катіон амонію NH_4^+ , гідросульфат-іон HSO_4^- тощо.

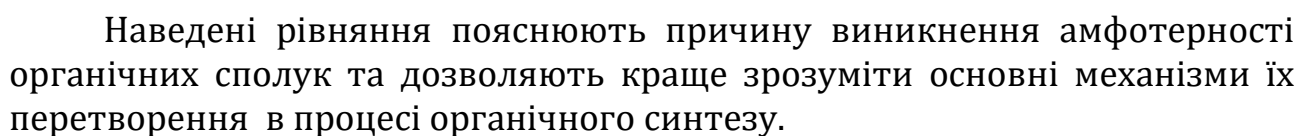
Проявляти властивості основ можуть негативно заряджені частинки наприклад, хлорид-іон, гідросульфат-іон тощо. Основами можуть бути також і нейтральні молекули, в складі яких є гетеро атом (зазвичай, атом нітрогену, кисню або сірки), який має неподілену пару електронів.

Таким чином, нейтральні молекули або заряджені частинки можуть за різних умов проявляти як кислотні, так і основні властивості, тобто амфотерні.

Треба взяти до уваги, що кислоти та основи проявляють свої властивості тільки в присутності один одного. Жодна сполука не стане віддавати протон, тобто проявляти кислотні властивості, якщо в системі немає акцептора протону – основи. І навпаки, жодна сполука не проявить властивості основи, тобто не буде приймати протон, якщо в системі немає джерела протонів – кислоти.

Кислота, віддаючи протон, перетворюється у спряжену основу, а основа, приймаючи протон, трансформується у спряжену кислоту.

Взаємодію кислоти та основи можна в загальному вигляді представити рівнянням:



Основний центр

Нуклеофільний центр

Кислотний центр

Електрофільний центр

$R \rightarrow CH_2 \rightarrow \ddot{O} \leftarrow H$

δ^+

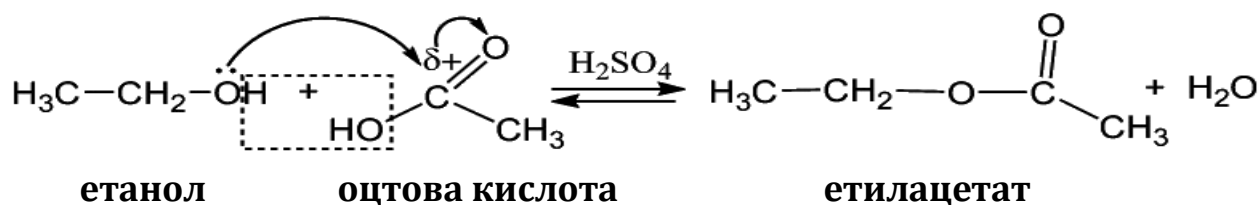
δ'^+

Кислотні властивості

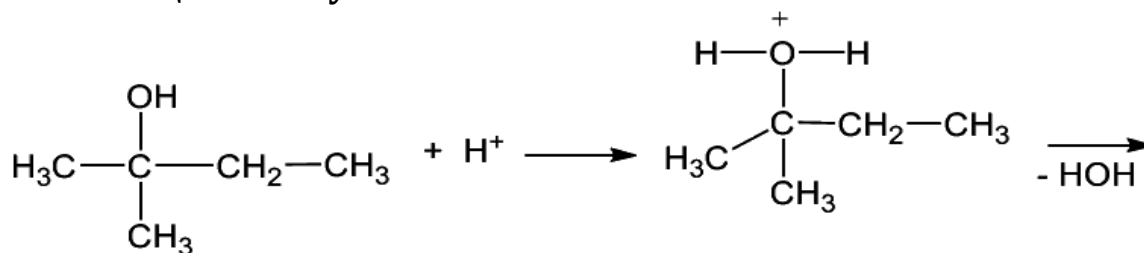



$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}\text{H} + \text{HO}-\text{S}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$$

етанол
етилгідросульфат

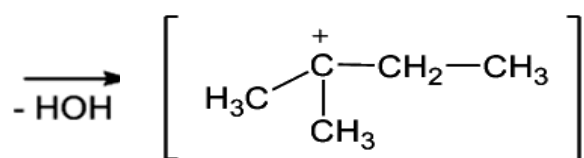

$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \quad \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

3. Реакції елімінування



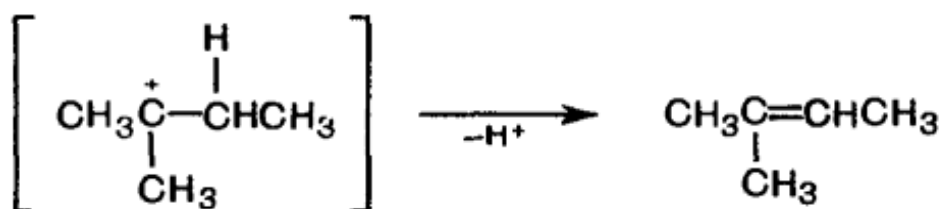
2-метилбутанол-2

алкілоксонієвий іон



карбкатіон

Повернення каталізатору

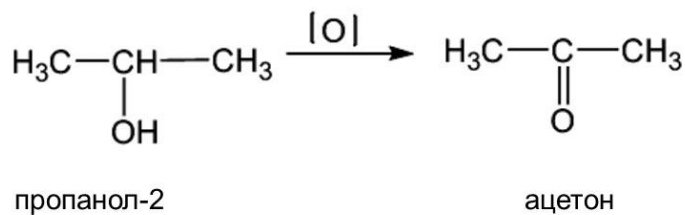
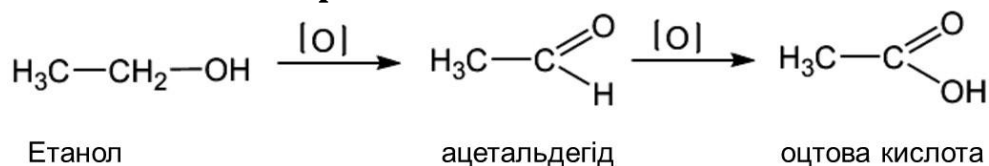


карбкатіон

2-метилбутен-2

Відщеплення водню відбувається за правилом Зайцева (від найменш гідрогенізованого атома вуглецю).

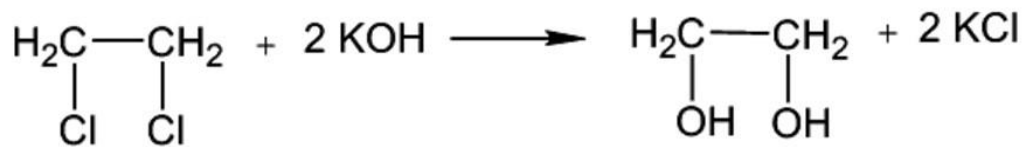
4. Окислення спиртів



ДВОАТОМНІ І ТРИАТОМНІ СПИРТИ

Одержання:

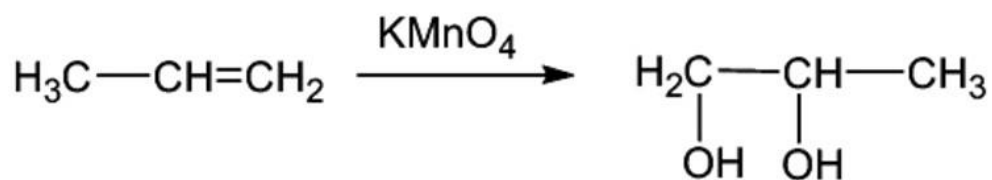
1. Гідроліз дигалогенпохідних:



1,2-дихлоретан

етандіол-1,2

2. Окиснення олефінів:

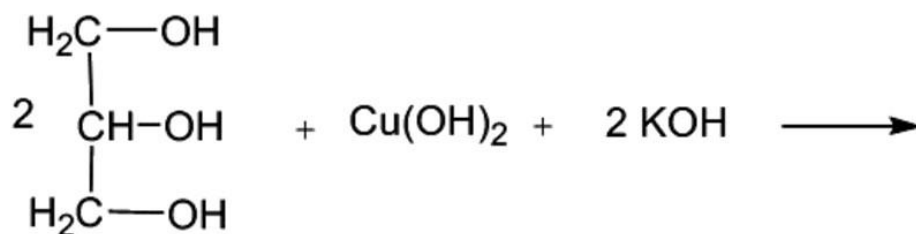


пропен

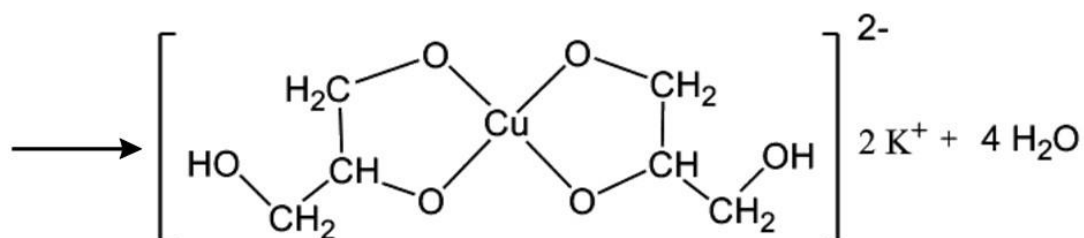
пропандіол-1,2

Хімічні властивості

1. Утворення комплексів з важкими металами:



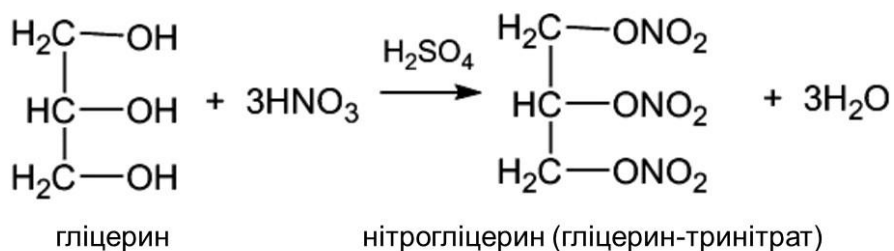
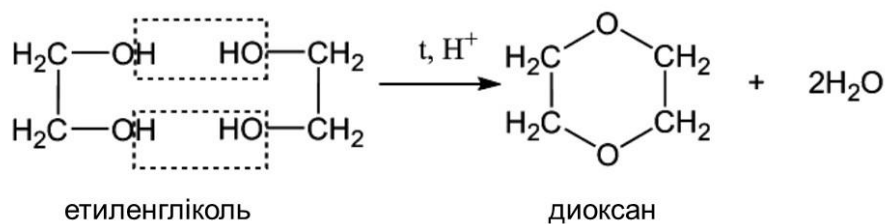
гліцерин



гліцерат міді (II)

Дана реакція є якісною для визначення гліцерину.

2. Реакція міжмолекулярної дегідратації



Нітрогліцерин широко застосовувався для вибухотехніки. У чистому вигляді він дуже нестійкий і небезпечний. На його основі виготовляють динаміт, одержуваний змішуванням нітрогліцерину з кізельгуром (діатомітом, інфузорною землею).

ОСНОВНІ ПРЕДСТАВНИКИ СПИРТІВ

Метанол CH_3OH - Розчинний у воді і полярних органічних розчинниках. Дуже отруйний. В організмі окислюється в мурашиний альдегід і мурашину кислоту.

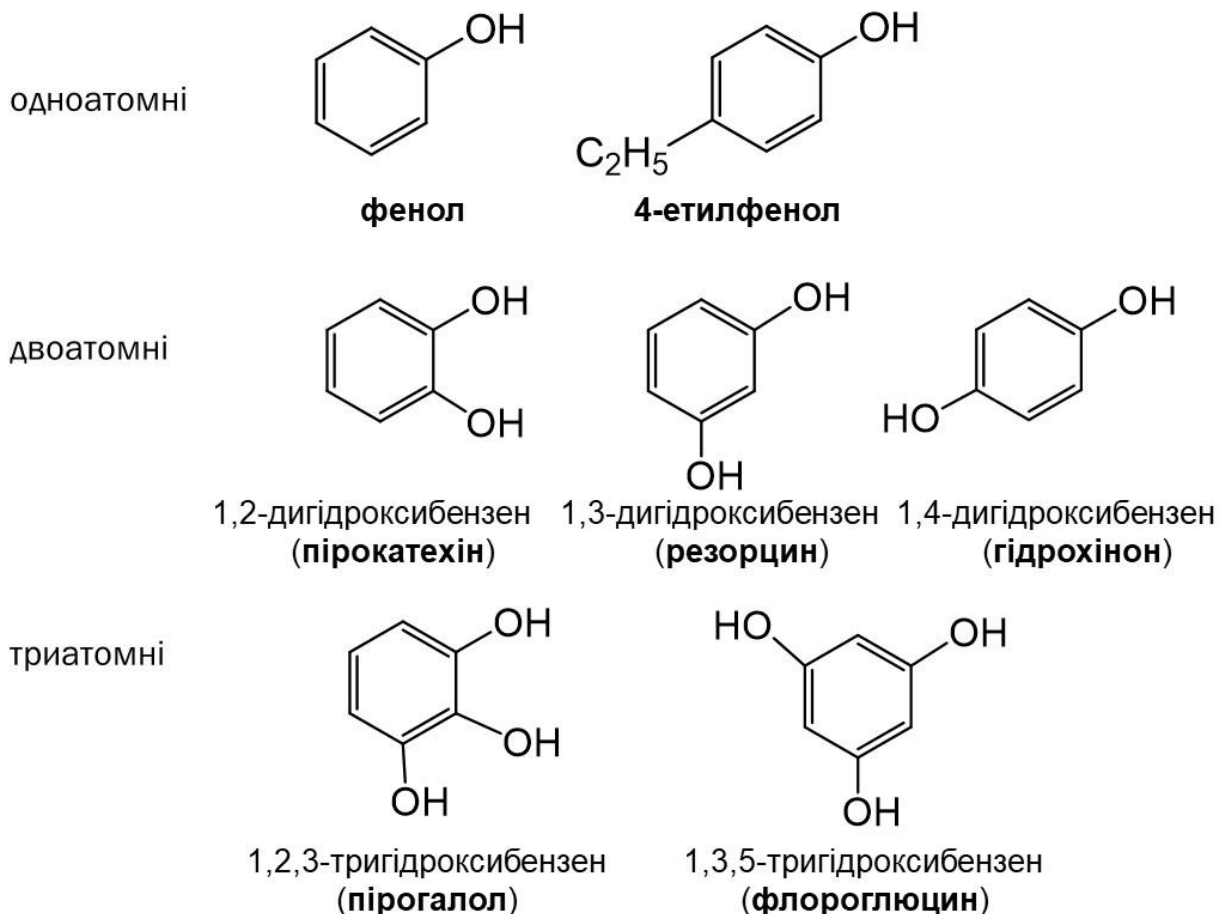
Етанол (етиловий спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - безбарвна рідина зі слабким запахом, легко запалюється. Змішується з водою в усіх співвідношеннях. Прийом всередину навіть невеликих кількостей етанолу знижує сприйнятливість органів чуття, викликає сильне ураження центральної нервової системи.

Етандіол-1,2 (етиленгліколь, гліколь) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ - безбарвна масляниста рідина, солодкуватого смаку. Сильна отрута. У вигляді 50 % водного розчину застосовується як антифриз - незамерзаюча рідина для охолодження двигунів внутрішнього згорання (температура застигання - 37°C). Широко використовується як вихідна сировина для одержання синтетичних волокон, наприклад лавсану.

Пропантриол-1,2,3 (гліцерин) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ - безбарвна масляниста рідина без запаху, має солодкий смак, гігроскопічний і оберігає змащені їм предмети від висихання, тому використовується в косметичі, шкіряній і текстильній галузях промисловості. Широко застосовується в харчовій промисловості.

2.2.2. ФЕНОЛИ

Феноли – органічні речовини, в яких гідроксильна група безпосередньо з'єднана з бензольним кільцем. Розрізняють одноатомні, дво- та триатомні феноли:



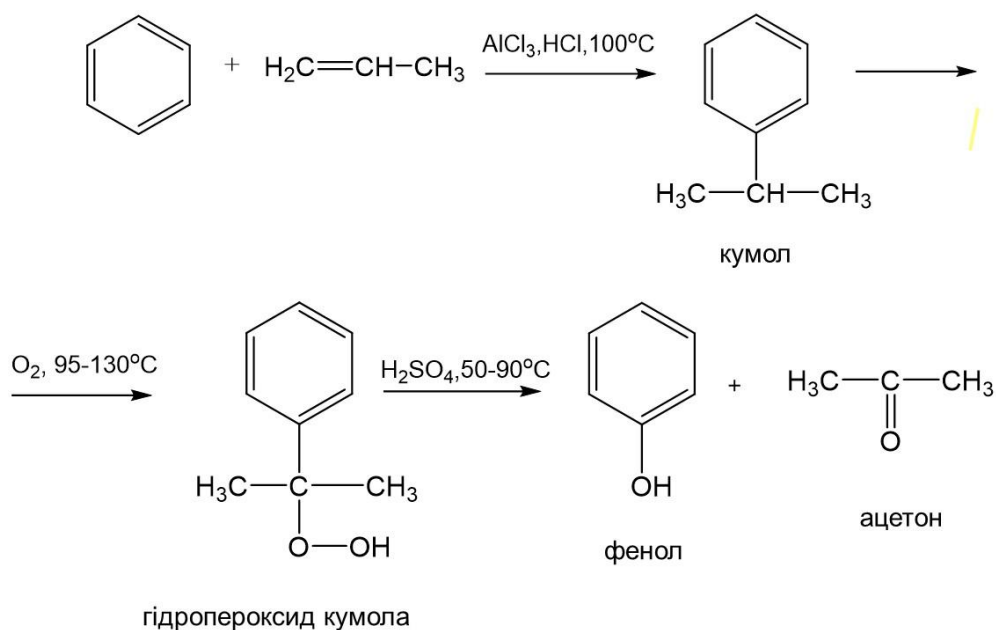
Якщо до бензольного кільця приєднана група-замісник, можливі три ізомери:



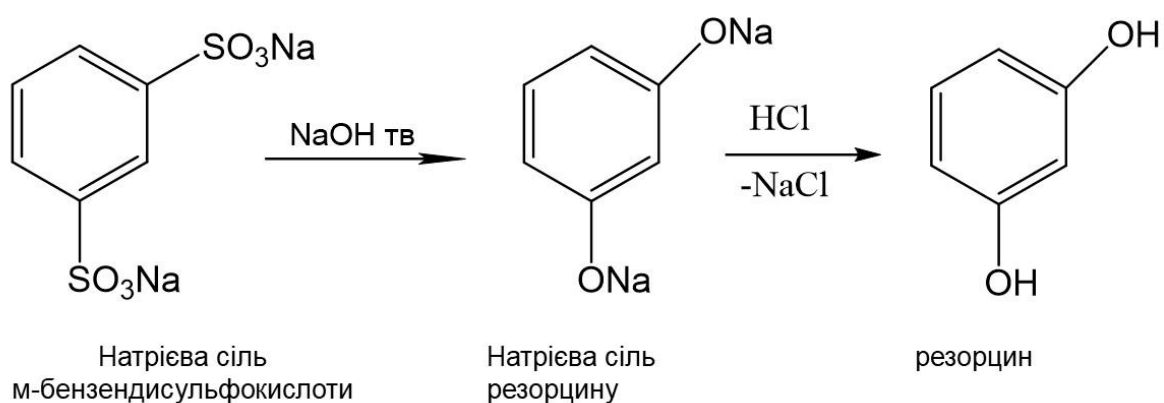
ОДЕРЖАННЯ ФЕНОЛУ

Існує декілька методів одержання фенолу. Одноатомний фенол можна одержати за реакцією Фріделя-Крафтса за участі бензолу та пропену. Реакція перебігає за умов нагрівання та наявності каталізатора (AlCl_3 , HCl). В результаті можна отримати суміш фенолу та ацетону, які легко розганяються:

1. Одержання з бензолу:

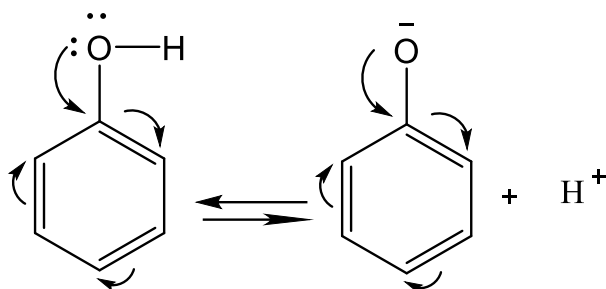


2. Одержання з ароматичних сульфокислот. Двоатомні феноли можна одержати з ароматичних сульфокислот. Зазвичай використовують їх натрієві солі, які легко піддавати гідролізу за участі мінеральної кислоти:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНОЛІВ

Хімічні властивості фенолів визначаються наявністю в бензольному кільці гідроксильної групи –ОН.



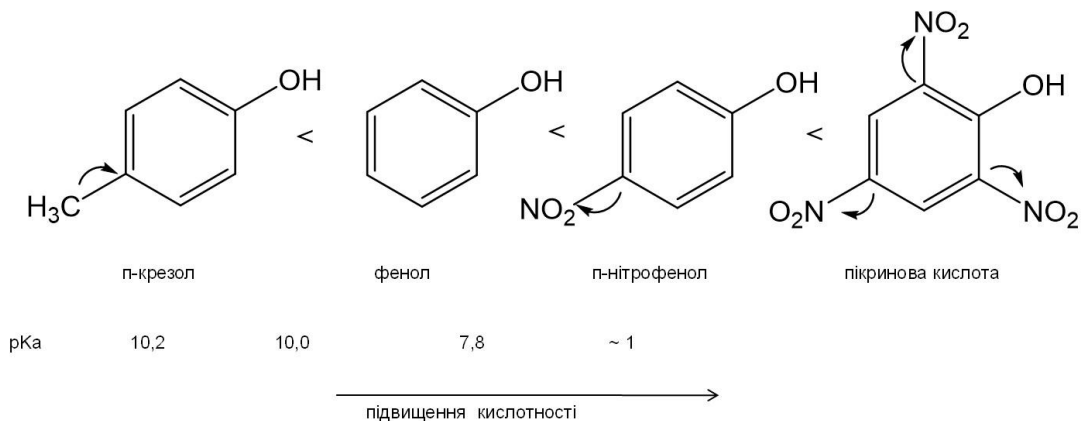
Бензольне кільце володіє ароматичністю завдяки π -спряженню трьох подвійних зв'язків, розташованих в кільці через один σ -зв'язок. Наявність π -спряження на кільці приводе до деякого зсуву електронної густини зв'язку O–C у бік кільця. На кільці при цьому утворюється додатковий δ^- заряд.

Оксиген гідроксильної групи електронегативний, має неподілену електронну пару на зовнішньому шарі, електронна густина якої теж декілька притягується до кільця. Тому нестача електронної густини на оксигені поповнюється зсуванням електронної густини зв'язку O–H в бік оксигена. У такому випадку гідроген OH-групи набуває підвищеної рухливості і може достатньо легко відриватися у вигляді протона. Таким чином, перерозподіл електронної густини в молекулі фенолу є поясненням проявлення кислотних властивостей.

У разі наявності на кільці замісників кислотні властивості фенолів можна знизити (використанням замісників I роду) або підвищити (використанням замісників II роду). Наприклад, наявність на кільці вуглеводневого замісника CH_3- (пара-крезол) знижує кислотні властивості фенолу. Це пояснюється наступним чином. Метильна група відштовхує електронну густину в бік кільця, створюючи частковий заряд δ^- на кільці. Тому що на кільці вже створився частковий негативний заряд, по зв'язку O–C електронна густина зсувається у бік кільця у меншому ступені, відповідно, зсування електронної густини по зв'язку O–H також менше, а це є причиною меншої рухливості гідрогену OH-групи.

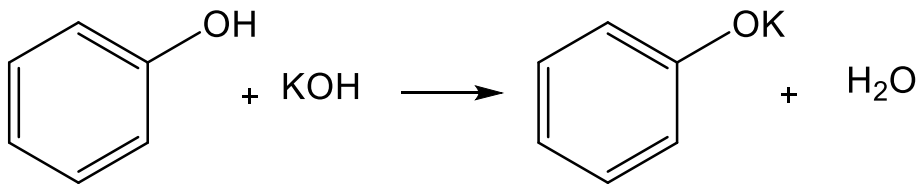
Замісники II роду (особливо ті, що мають кратні зв'язки в своїй структурі) відтягують до себе електронну густину бензольного кільця, створюючи на кільці заряд δ^+ . Компенсація цього заряду відбувається за рахунок зсування електронної густини зв'язку O–C у бік кільця, відповідно, електронна густина зв'язку O–H також зсувається у бік кисню, що підвищує рухливість гідрогену, тобто кислотні властивості фенолів збільшуються.

Наприклад, пікринова кислота є дуже сильною органічною кислотою, (за силою наближається до соляної кислоти) значно сильнішою за фенол:

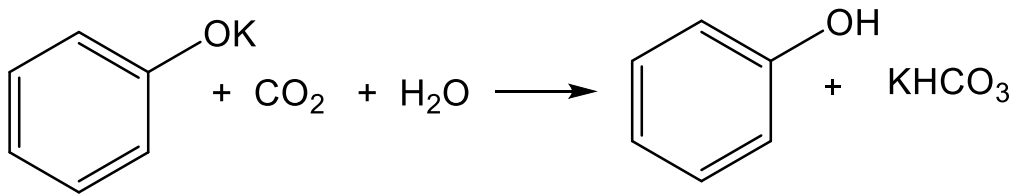


1. Кислотні властивості (реакції по гідроксильній групі).

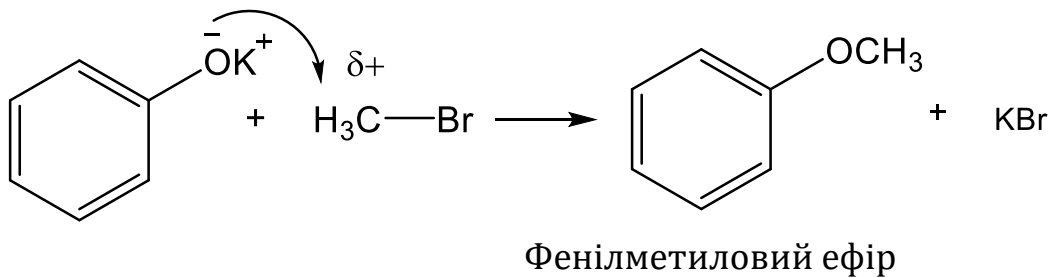
Виявляючи кислотні властивості феноли активно реагують з лугами, утворюючи солі – феноляти (або феноксида):

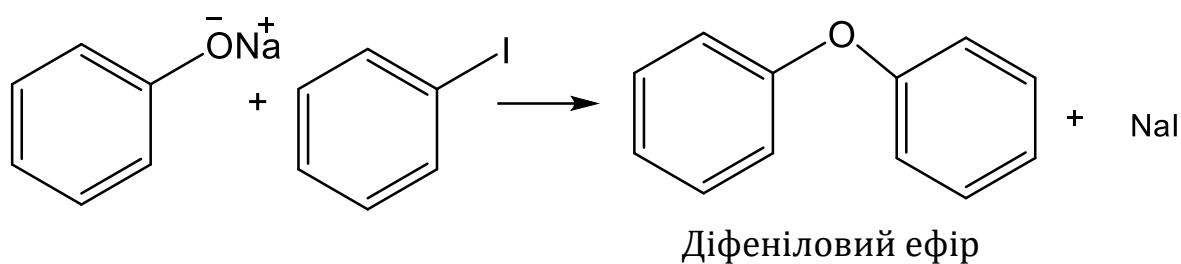


Але кислотні властивості фенолів все ж таки значно менші у порівнянні з мінеральними кислотами, тому навіть така слабка кислота як вугільна, яка дуже легко розпадається, може витіснити фенол з його солі:

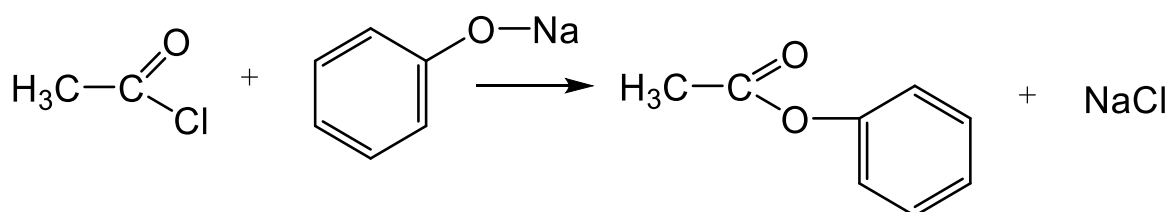


Солі фенолів достатньо легко реагують з галогенпохідними вуглеводнів, утворюючи прості ефіри:



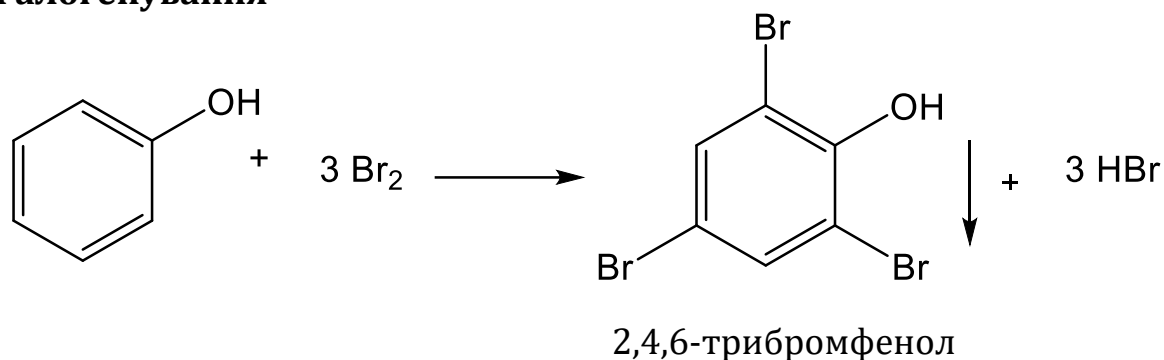


З органічними кислотами феноли можуть утворювати складні ефіри. Зазвичай для проведення цієї реакції використовують галогенангідриди кислот та феноляти:

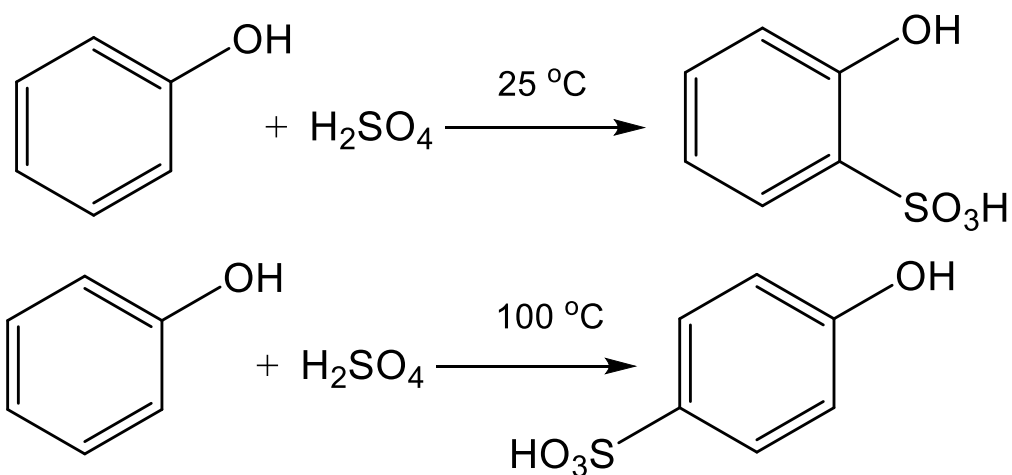


2. Реакції вуглеводневого радикалу:

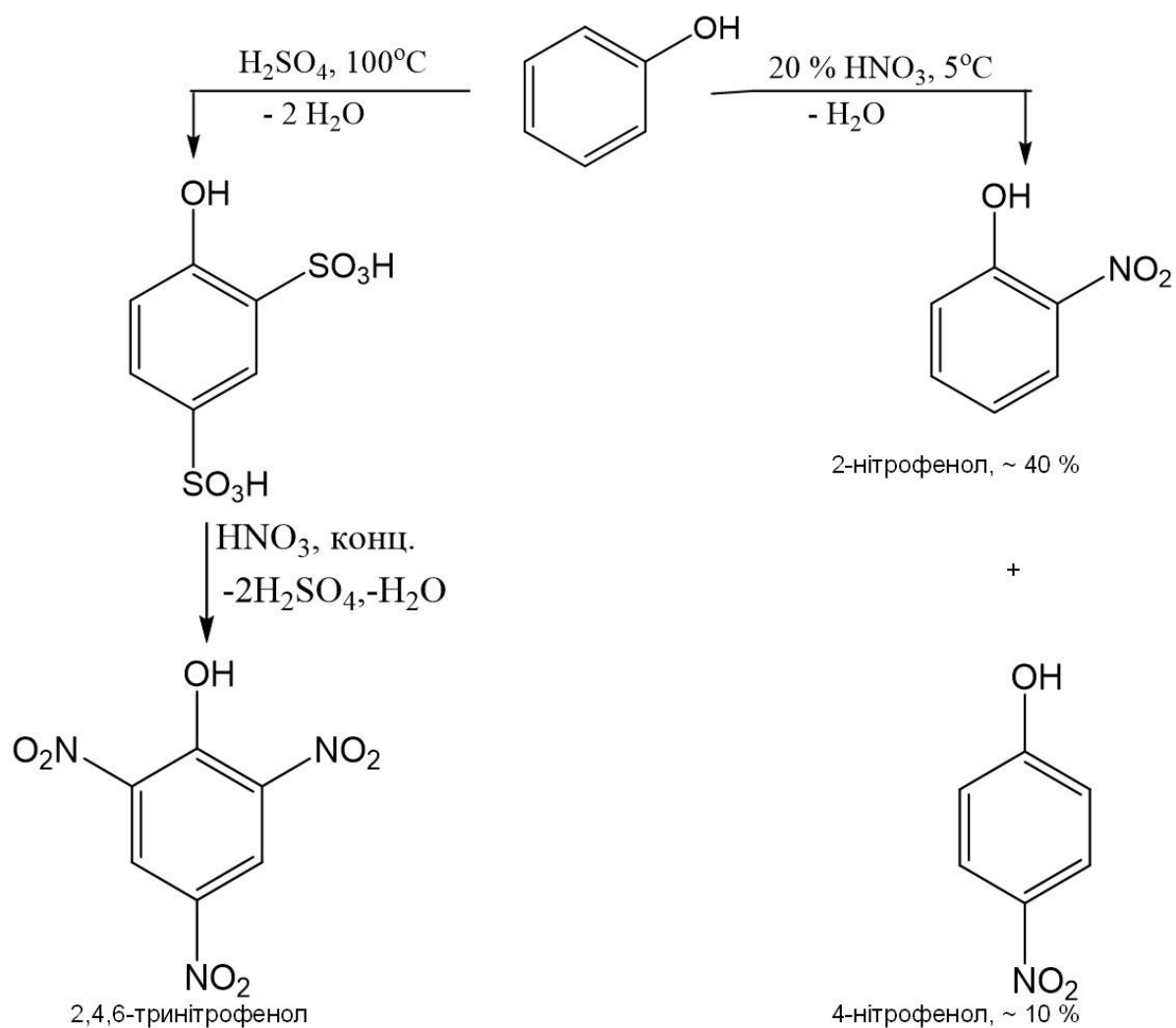
Галогенування



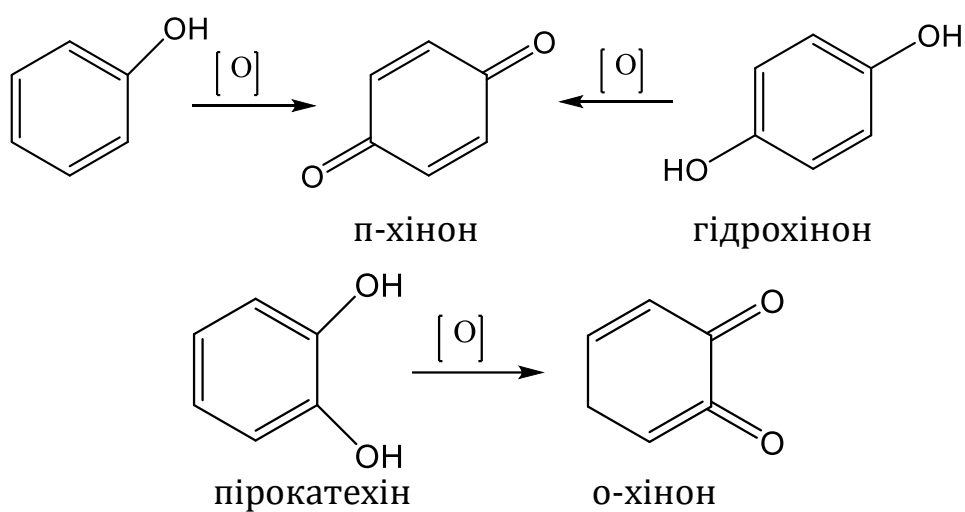
Сульфування:



Нітрування:



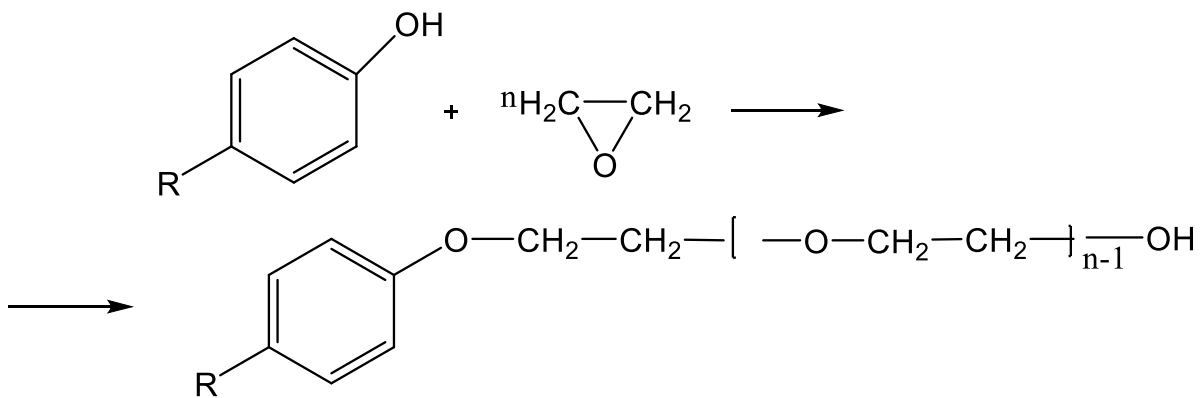
3. Окиснення



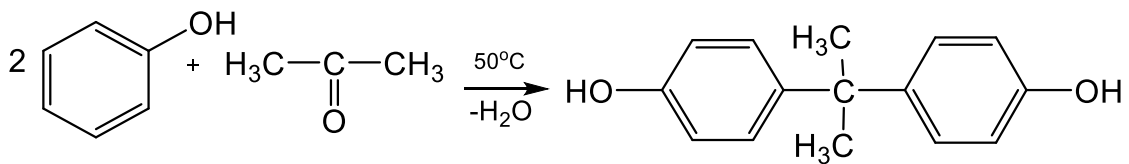
Феноли дають кольорову реакцію з хлоридом заліза (III) : для одноатомних фенолів характерна синьо-фіолетове забарвлення, а для

багатоатомних фенолів – забарвлення різних відтінків. – **Якісна реакція на феноли**

4. Одержання поліоксиетиленових ефірів алкілфенолів



Взаємодія з ацетоном



4,4'-диоксидифенілпропан (діан)

5. Полімеризація

В кислому середовищі утворюються **новолаки** – **термопластичні смоли**:

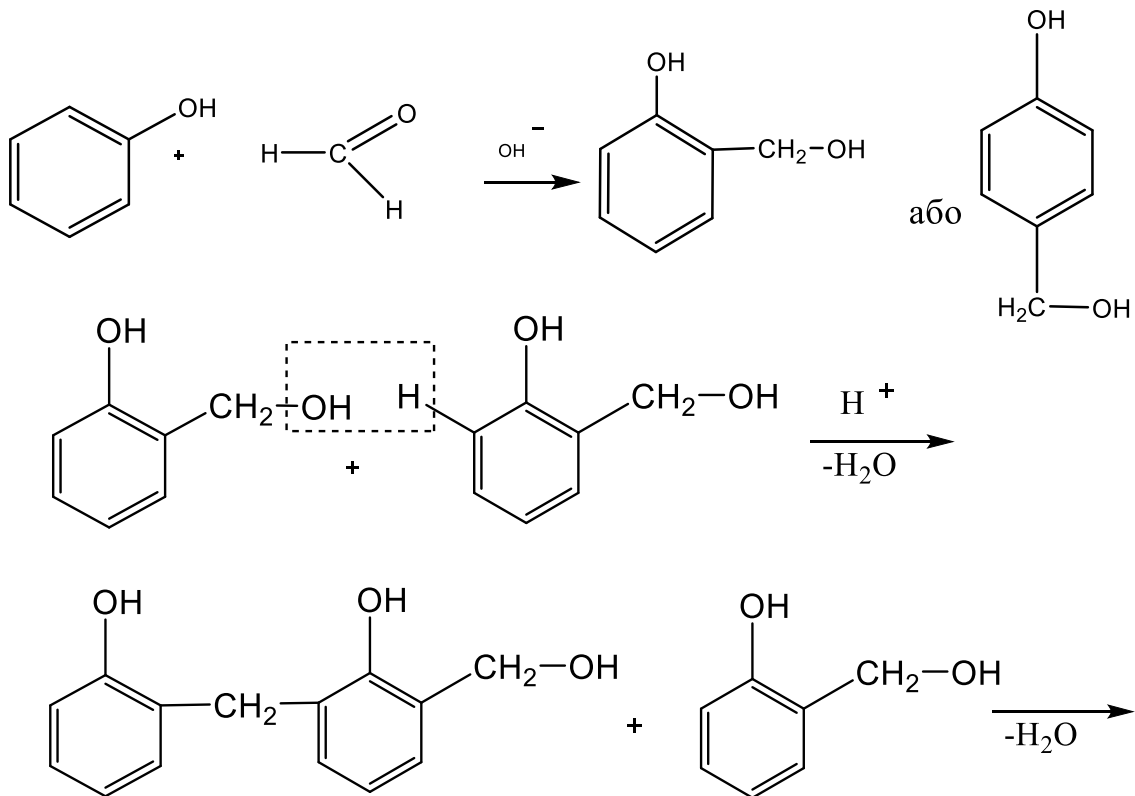
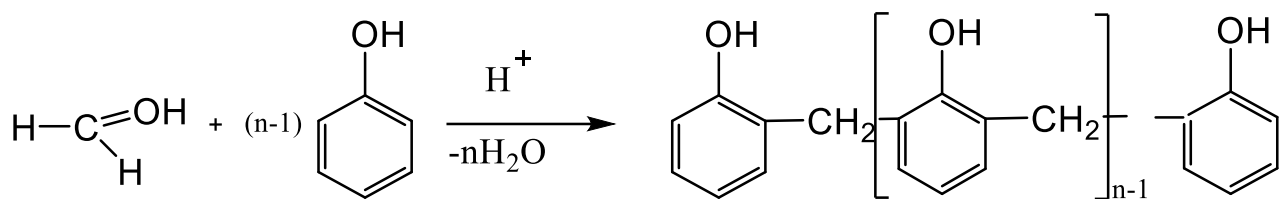
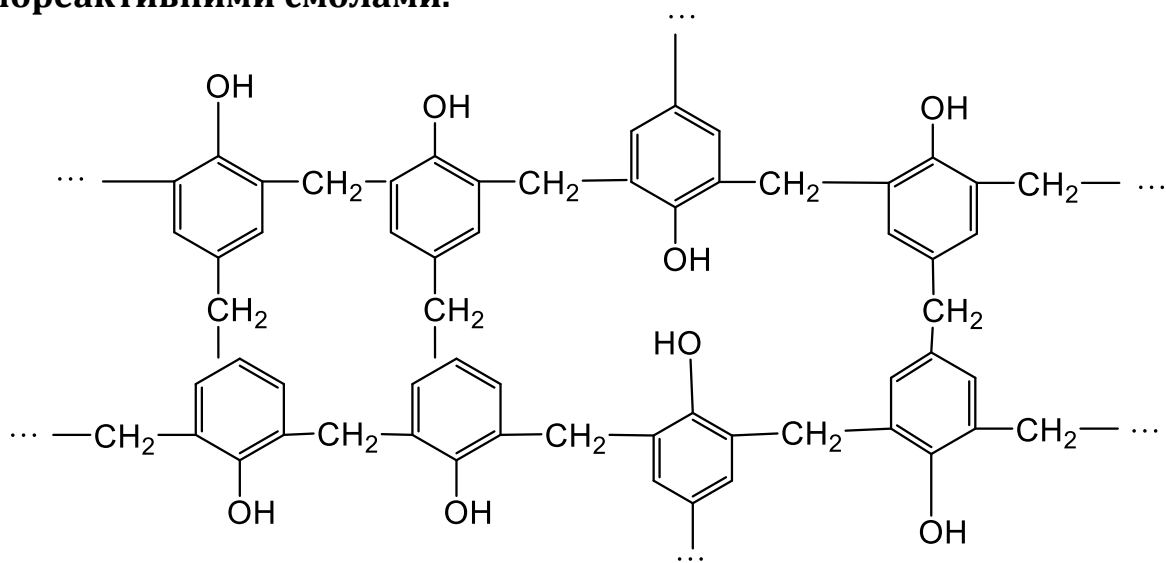


Схема утворення новолачних смол



В лужному середовищі утворюються резольни смоли, які є термореактивними смолами.



3. ОКСОВІСНІ СПОЛУКИ

Тема 3.1. Оксосполуки (альдегіди та кетони)

3.1.1. АЛЬДЕГІДИ. КЕТОНИ

Органічні сполуки, які в своїй структурі містять карбонільну групу $C=O$, називаються карбонільними сполуками або оксосполуками.

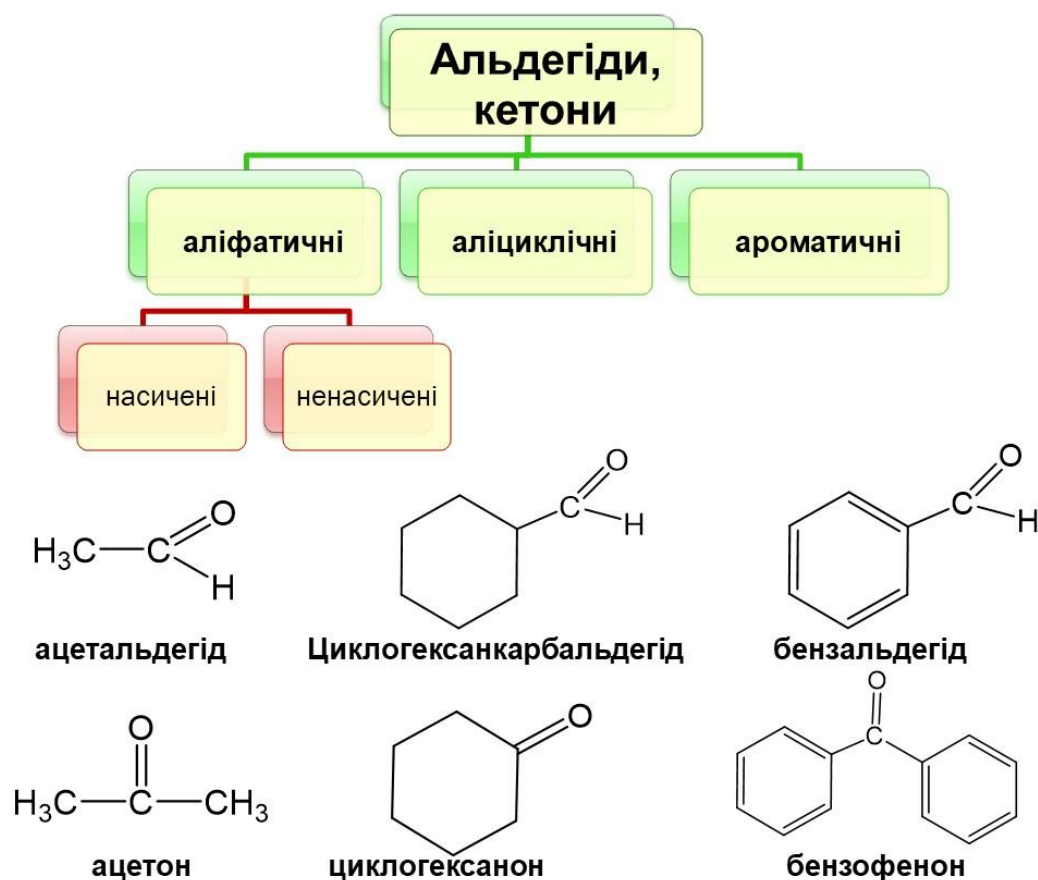
Карбонільні сполуки поділяються на дві великі групи: альдегіди та кетони.

Альдегіди містять карбонільну групу, обов'язково пов'язану з атомом гідрогену. Така група називається альдегідною групою.

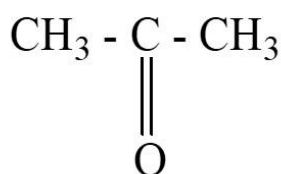
Кетони містять карбонільну групу, пов'язану з двома вуглеводневими радикалами. В цих сполуках карбонільну групу часто називають кетонною групою.

Залежно від будови вуглеводневого радикалу альдегіди та кетони бувають аліфатичними, аліциклічними та ароматичними.

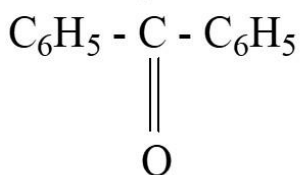
В кетонах карбонільна група може бути пов'язана з однаковими або різними радикалами, тому розрізняються симетричні та асиметричні кетони:



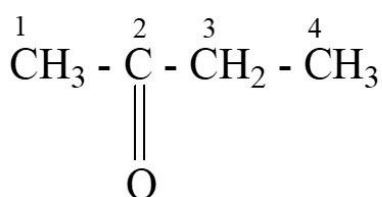
НОМЕНКЛАТУРА ОКСОСПОЛУК



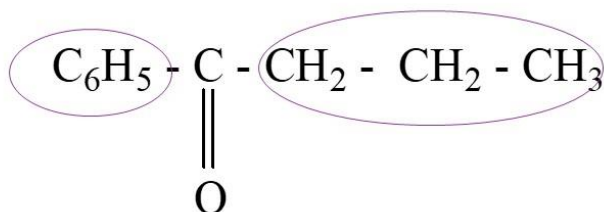
пропанон,
диметилкетон,
ацетон



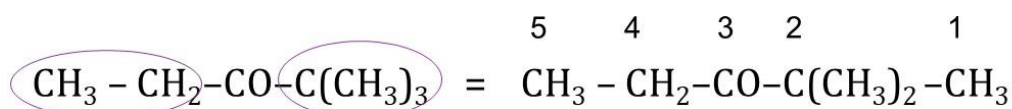
Дифенілкетон
(бензофенон)



Бутанон-2,
метилетилкетон

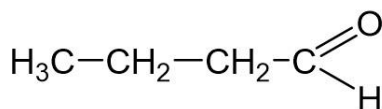


пропилфенілкетон

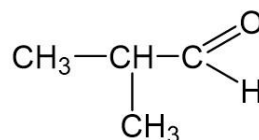


Етил-трет-бутилкетон АБО 2,2-диметилпентанон-3

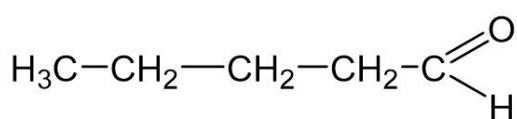
Важливі ізомери:



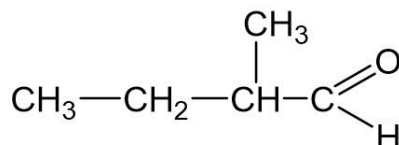
н-масляний альдегід,
бутаналь



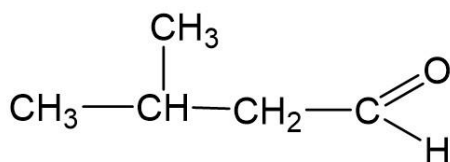
Ізомасляний альдегід,
2-метилпропаналь



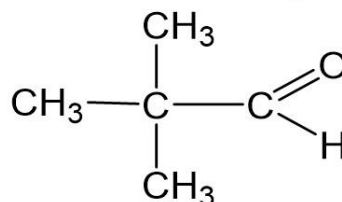
Валеріановий альдегід,
пентаналь



Метилетиловий альдегід,
2-метилбутаналь



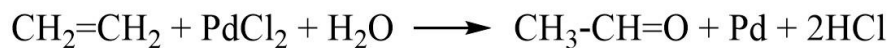
Ізовалеріановий альдегід,
3-метилбутаналь



Триметиловий альдегід,
2,2-диметилпропаналь

ОДЕРЖАННЯ АЛЬДЕГІДІВ ТА КЕТОНІВ

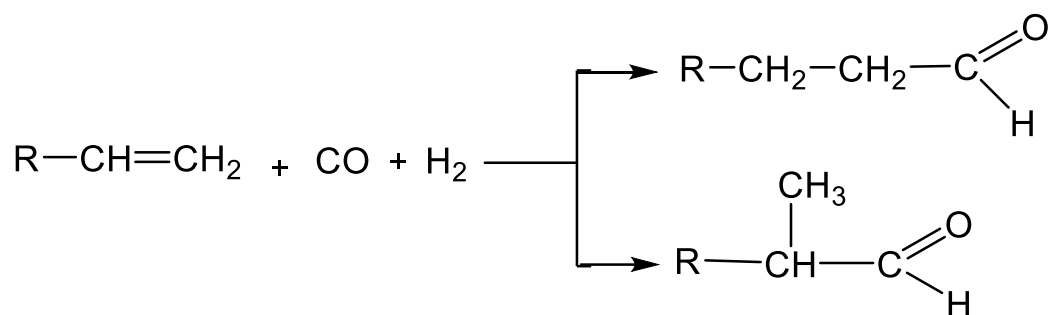
1. Окислення алкенів (Вакер-процес):



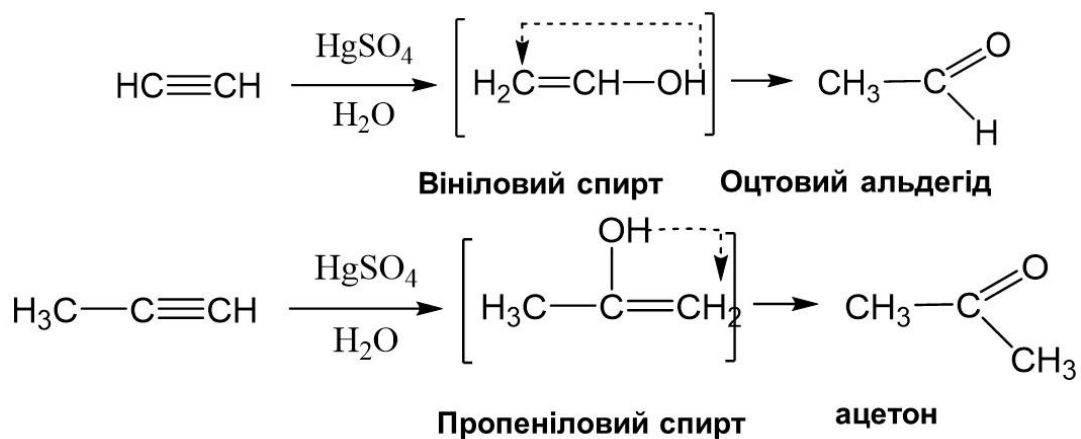
ацетальдегід, 98%



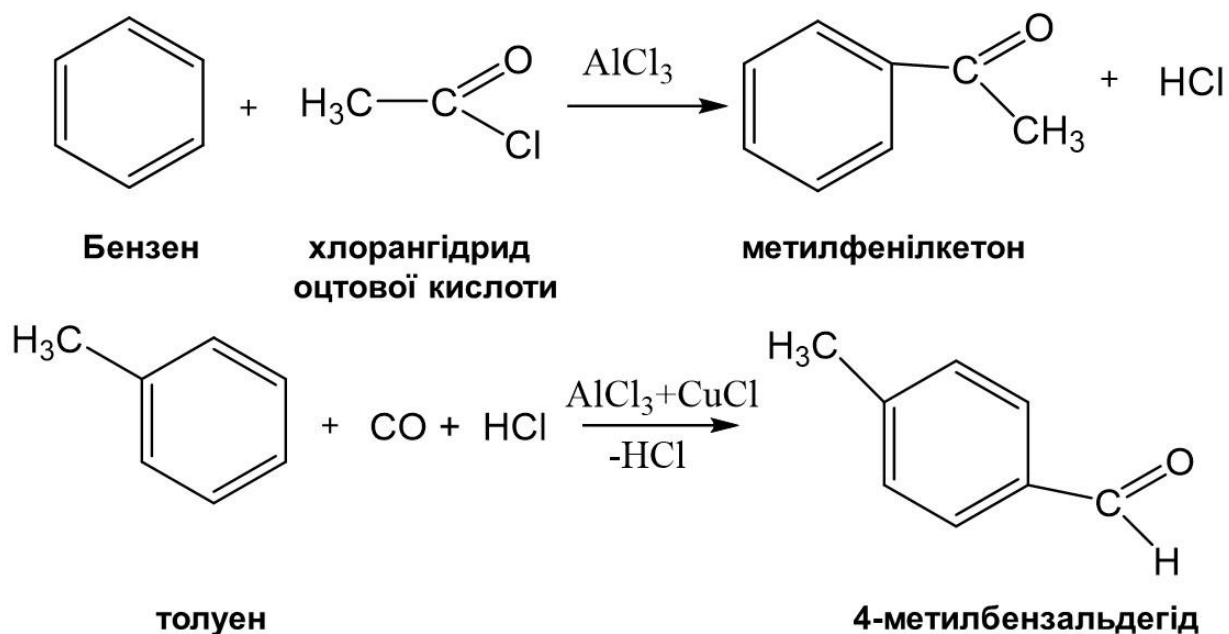
2. Оксо-синтез (пряме приєднання CO та H₂ до олефінів)



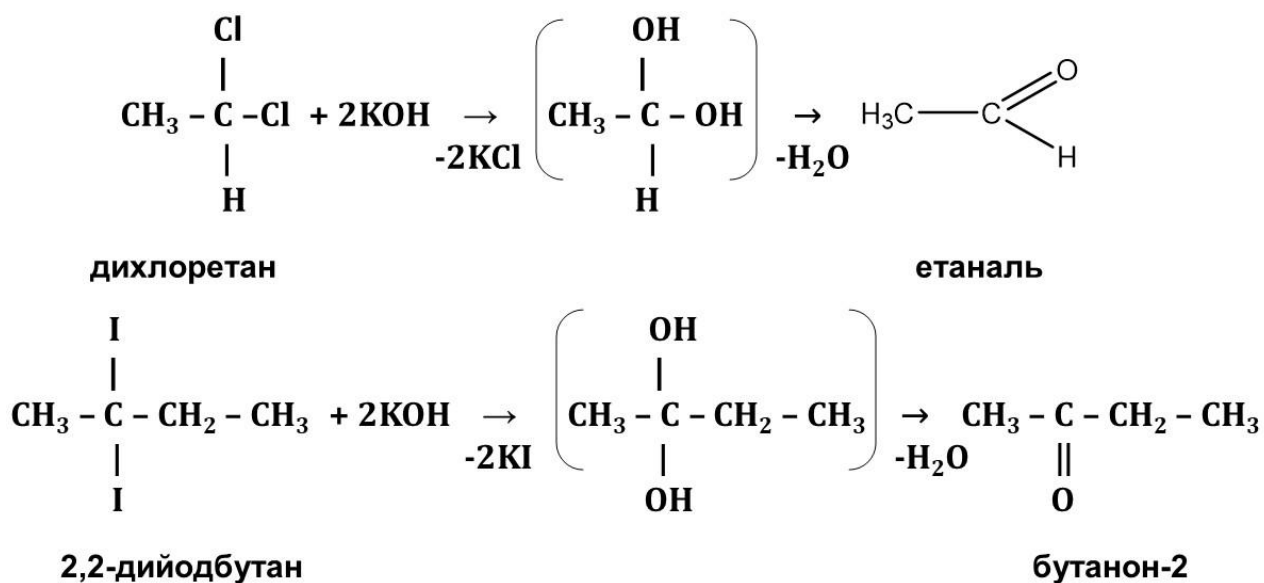
3. Гідратація ацетилену та його гомологів (реакція М. Г. Кучерова)



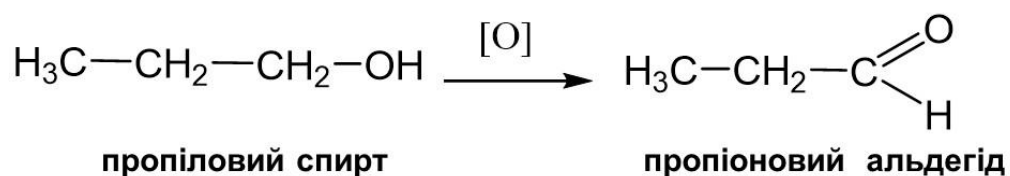
4. Ацилювання ароматичних вуглеводнів

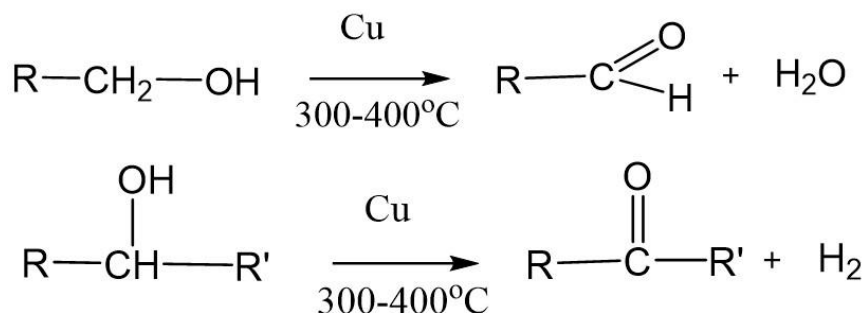


5. Одержання з галогенпохідних



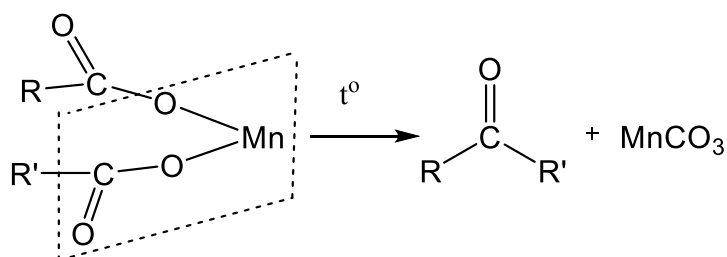
6. Окиснення (дегідрування) спиртів:





7. Отримання з карбонових кислот

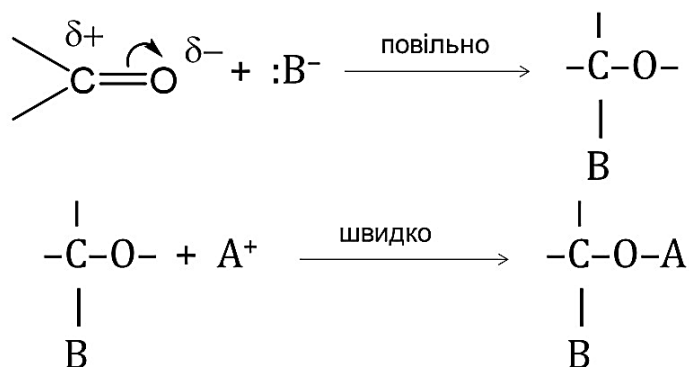
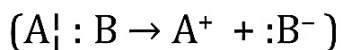
При пропущенні суміші карбонових кислот над каталізатором (MnO_2) за умови високої температури утворюються їх солі, які потім піддаються гідролізу:



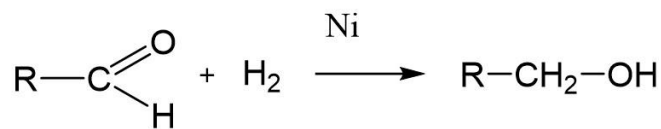
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

I. Реакції приєднання по подвійному зв'язку карбонільної групи.

Наявність електронегативного кисню в карбонільній групі обумовлює поляризацію подвійного зв'язку та зсуванню його електронної густини в бік кисню. При цьому на карбоні утворюється частковий позитивний заряд δ^+ , а на кисні – частковий негативний заряд δ^- . Тоді схему нуклеофільного приєднання реагенту А-В можна представити наступним чином:

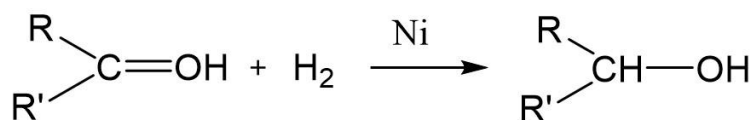


1. Приєднання водню (гідрування):



альдегід

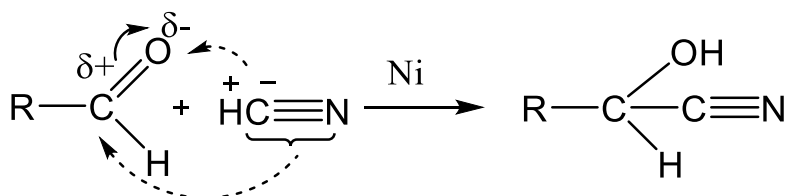
первинний спирт



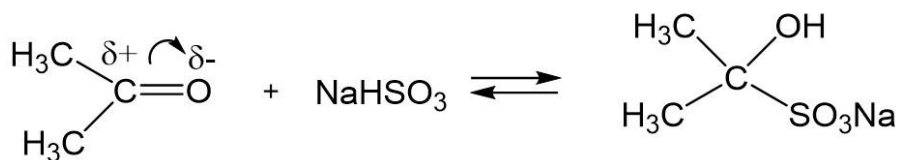
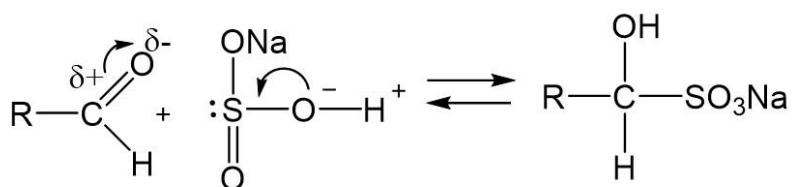
кетон

вторинний спирт

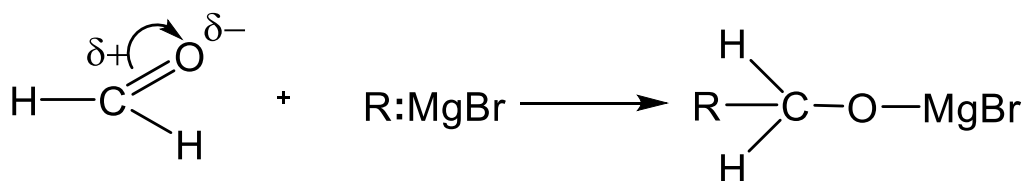
2. Приєднання синильної кислоти (HCN):

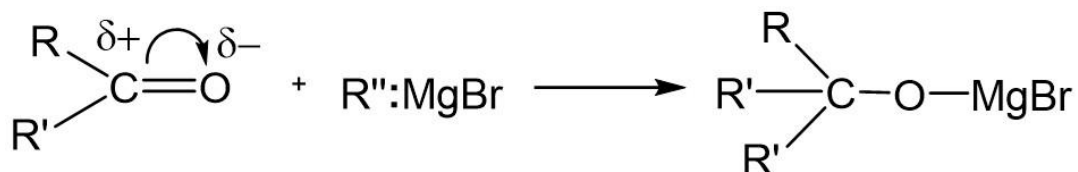


3. Приєднання гідросульфїту натрію (NaHSO₃)

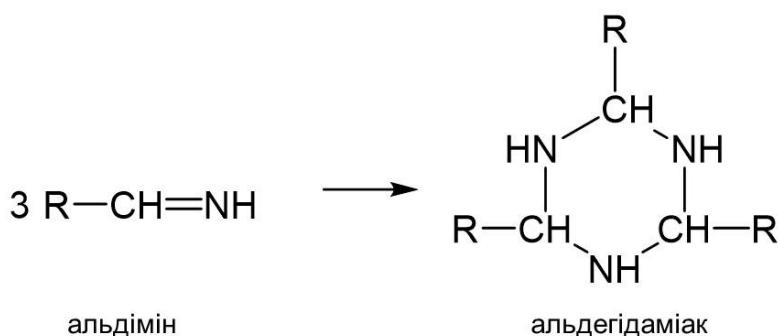


4. Приєднання магнійорганічних сполук (реактивів Грин'єра)

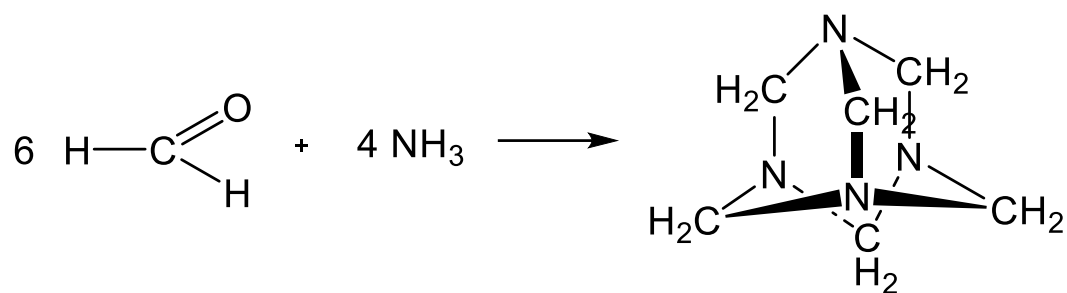



$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{:}\ddot{\text{N}}\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(\text{NH}_2\text{H})^+\text{O}^- \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{NH}) \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}=\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Альдімін легко полімеризується (ціклізується) з утворенням альдегідаміака:

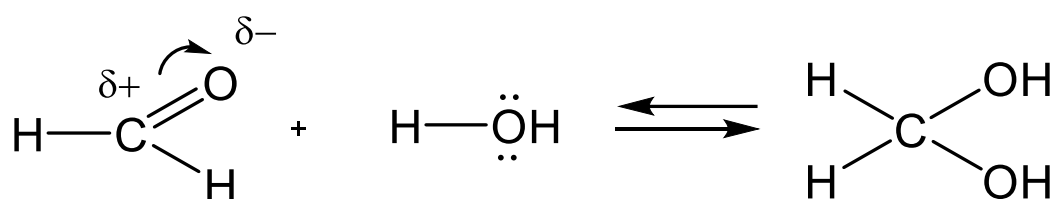


97

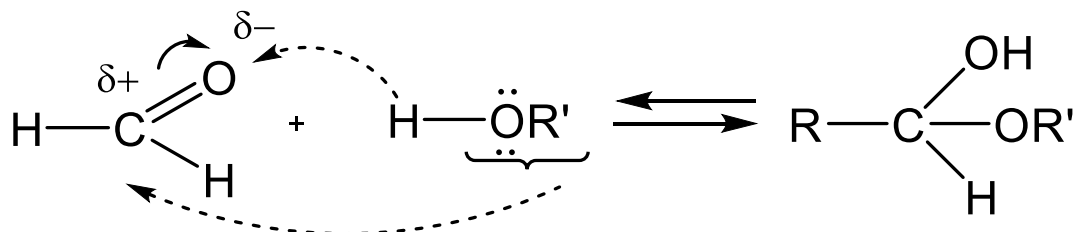


Кетони також вступають у взаємодію з аміаком, але дають більш складні продукти.

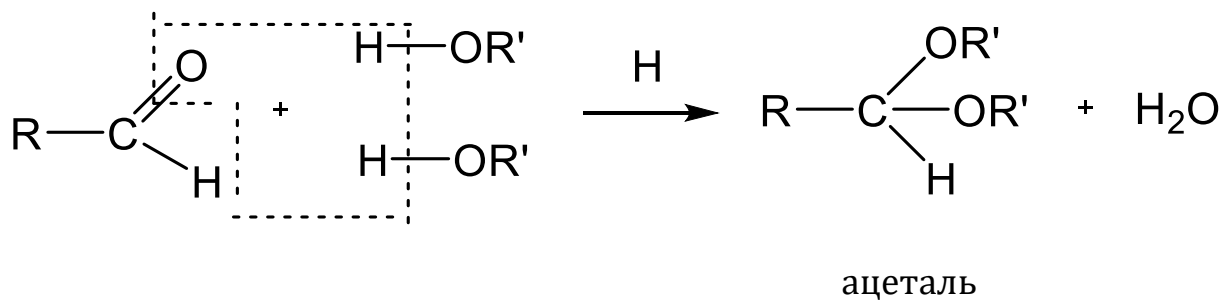
6. Приєднання води (реакція гідратації)



7. Приєднання спиртів

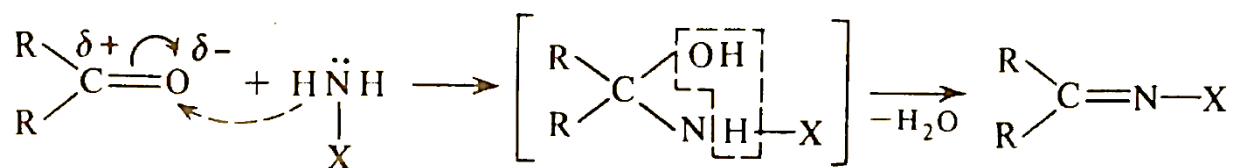


У надлишку спирту в присутності хлороводню можна отримати повні прості ефіри гідратної форми альдегіду - ацеталі:



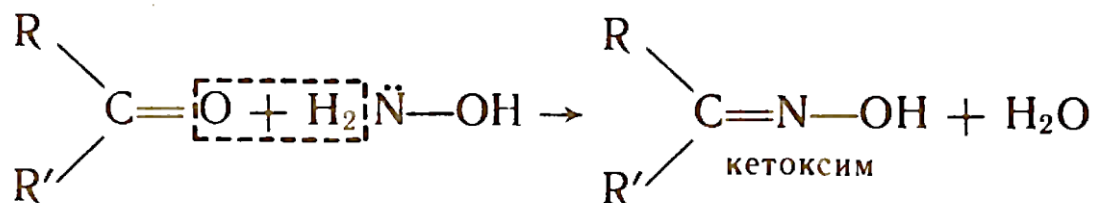
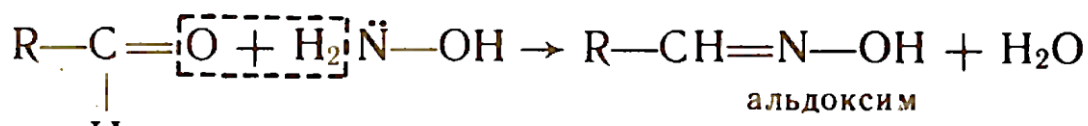
II. Реакції заміщення

1. Реакції заміщення карбонільного кисню:

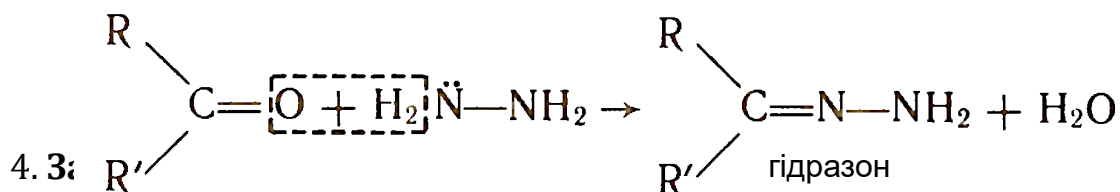
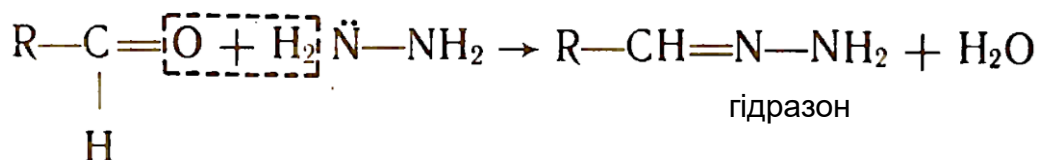


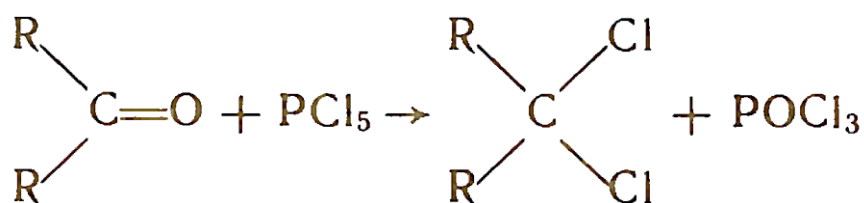
Заміщення карбонільного кисню відбувається у разі наявності в структурі реактиву елемента з неподіленою парою електронів, наприклад нітрогену. Своєю електронною парою він орієнтується до позитивного зарядженого карбону карбонільної групи, а гідроген – до кисню. Переходний комплекс, що утворився, перебудовується в безкисневу сполуку з виділенням молекули води. За такою схемою відбуваються реакції альдегідів та кетонів з гідроксиламіном та гідразіном:

2. Утворення оксимів та гидразонів:

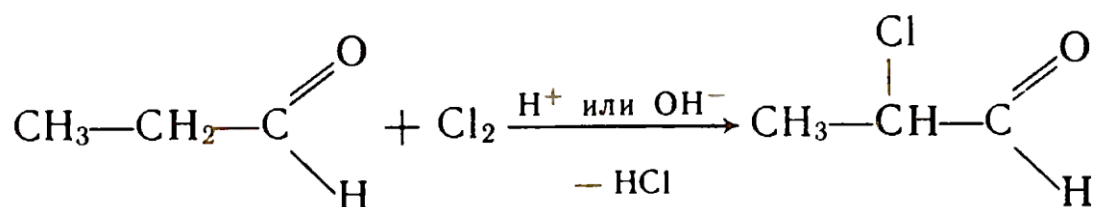


3. Реакції з гідразином $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$:





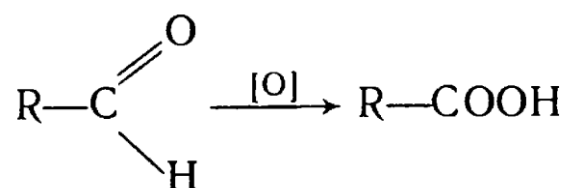
5. Заміщення на галоген атомів гідрогену у радикалі:



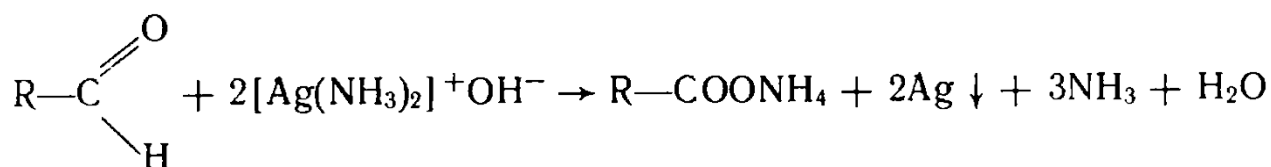
пропіоновий альдегід

α- хлорпропіоновий альдегід

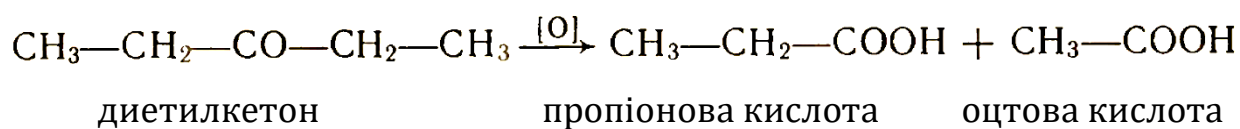
6. Окислення альдегідів

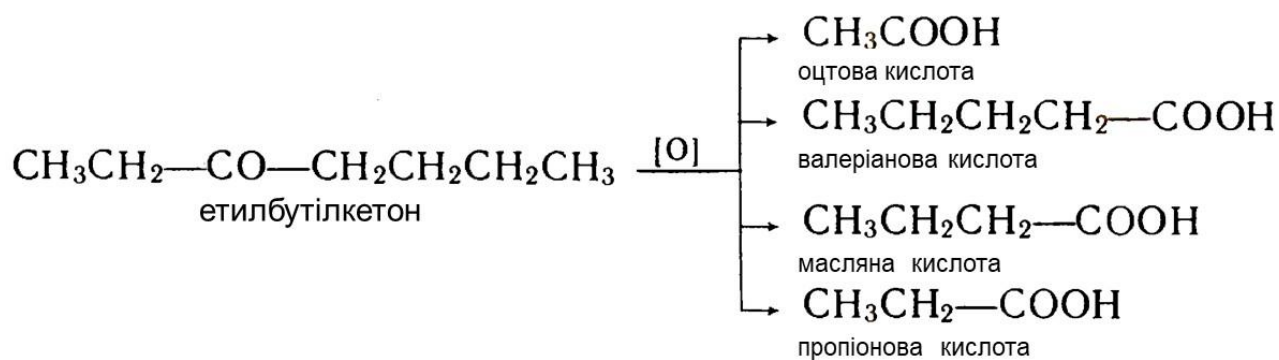


Реакція срібного дзеркала (якісна реакція на альдегідну групу)



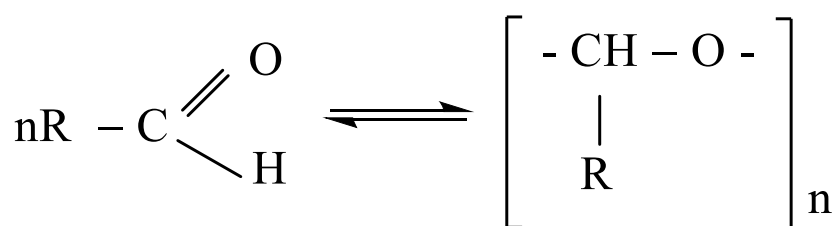
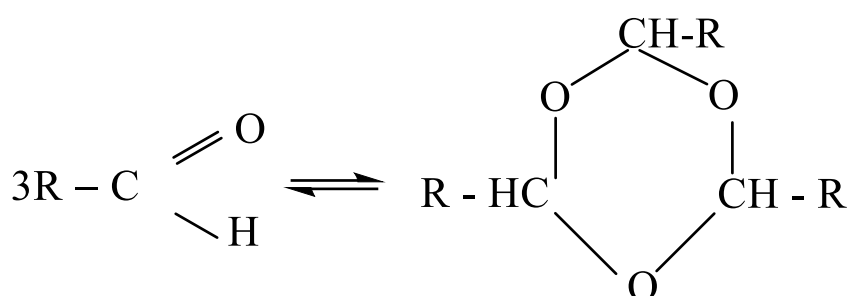
7. Окислення кетонів



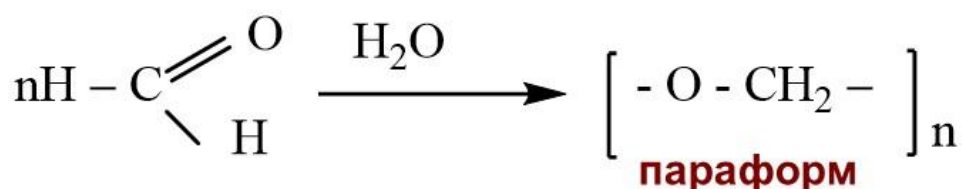


Реакції полімеризації

Альдегіди здатні утворювати лінійні та циклічні полімери:



Мурашковий альдегід полімеризується з утворенням переважно лінійного продукту – параформа:



$$n = 10 \div 100$$

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Формальдегід (мурашковий альдегід або метаналь) НСОН – 40%-й розчин формальдегіду називається формаліном. Формальдегід застосовується для отримання фенолоформальдегідних і карбамідних полімерів, органічних барвників, вибухових речовин, різних клеїв і лаків, використовується в шкіряній промисловості, а також в якості дезинфікуючого засобу в медицині.

Оцтовий альдегід (ацетальдегід, або етаналь) $\text{CH}_3\text{СОН}$.

З ацетальдегіду отримують оцтову кислоту, етиловий спирт, етилацетат, бутиловий спирт, хлораль і багато інших продуктів.

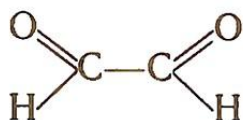
Ацетон (диметилкетон або пропанон) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$.

Безбарвна рідина. Отримують окисленням ізопропілбензолу (кумолу) або ізопропілового спирту. Застосовують як розчинник лаків і фарб, використовують у виробництві кіноплівки, ацетатного шовку, як вихідну речовину для синтезу хлороформу, йодоформу.

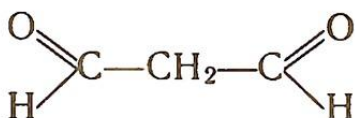
Бензальдегід $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$ - безбарвна масляниста рідина з запахом гіркого мигдалю. Не розчинний у воді. Використовується для отримання барвників, запашних і лікарських речовин. У природі зустрічається у зв'язаному вигляді в гіркому мигдалі, листі лавровишні, кісточках абрикосів, персиків, слив.

ДИКАРБОНІЛЬНІ СПЛУКИ

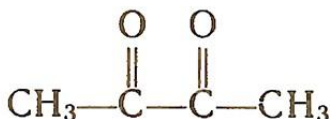
Існують сполуки, що містять в молекулі два карбонільні групи: діальдегіди і дикетони:



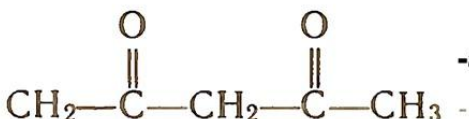
- гліоксаль або етандіаль (α-діальдегід)



-малоновий альдегід або пропандіаль (β-діальдегід)



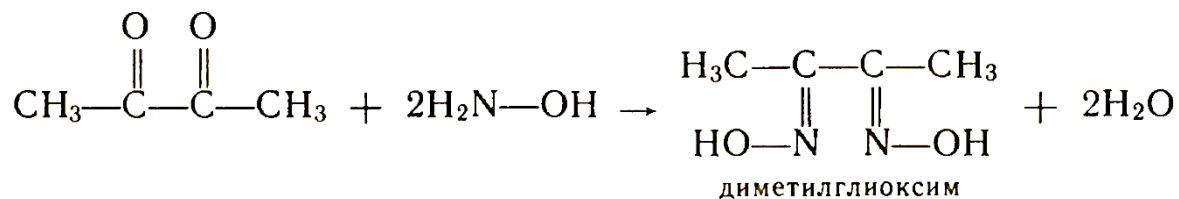
- діацетіл або бутандіон-2,3 (α-дікетон)



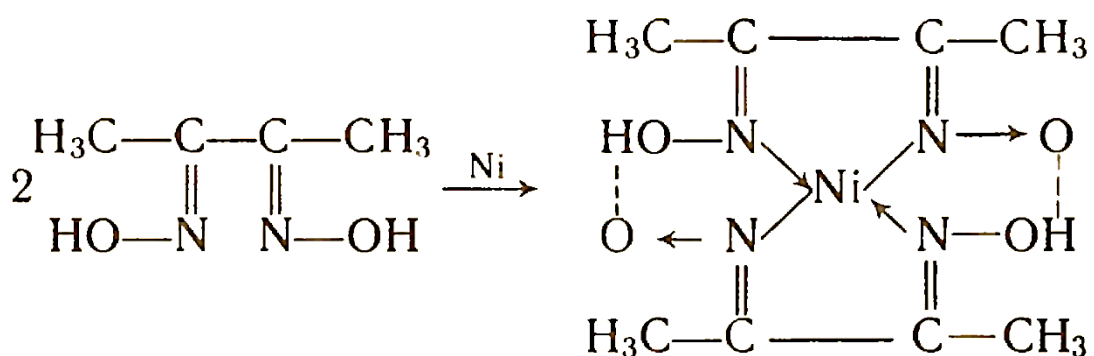
-ацетілацетон або пентадіон-2,4 (β-дікетон)

Властивості діальдегіду і дикетонів залежать від взаємного розташування карбонільних груп. Сполуки, що містять карбонільні групи поруч (α-положення), мають підвищену реакційною здатністю.

З таких α -дикетонів слід назвати діацетил, який легко утворює діоксим - діметилгліоксим (реактив Чугаєва):

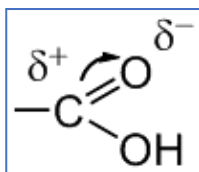


Ця сполука є реактивом на нікель, з яким він утворює комплекс, забарвлений в рожевий колір:



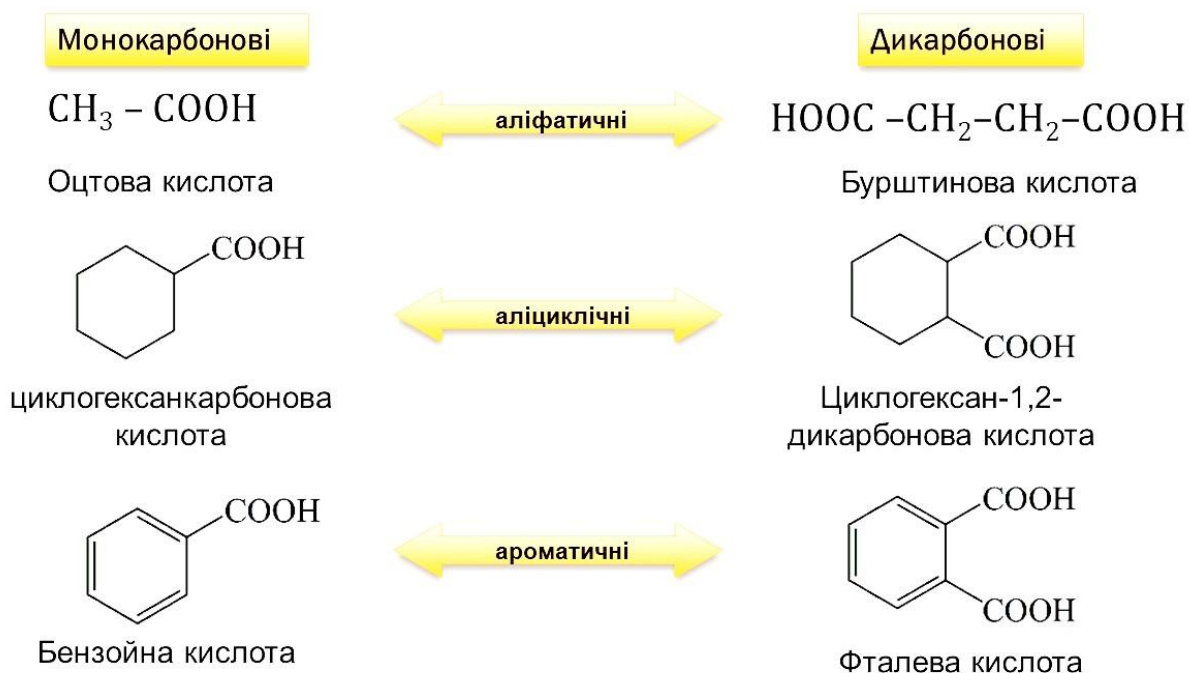
Тема 3.2. Карбонові кислоти та їх функціональні похідні

Карбонові кислоти – органічні сполуки, які мають в своїй структурі карбоксильну групу:



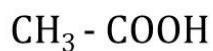
Відповідно до структури вуглеводневого радикала карбонові кислоти поділяються на аліфатичні, аліциклічні та ароматичні.

Аліфатичні карбонові кислоти відповідно до ступеню насиченості вуглеводневого радикалу поділяються на насичені та ненасичені, тобто такі, що в структурі вуглеводневого радикалу мають подвійні або потрійні зв'язки. Окрім того, в карбонових кислотах може бути не одна функціональна група, а декілька, тому розрізняють монокарбонові, дикарбонові кислоти тощо:

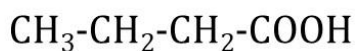


3.2.1. НАСИЧЕНІ МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

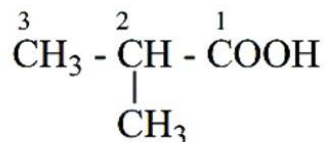
Назва карбонової кислоти складається з назви насиченого алкану та закінчення -ова кислота, наприклад, етанова кислота. Два атоми карбону – етан+ ова кислота.



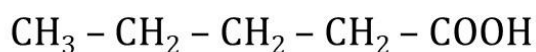
Етанова
(оцтова) кислота



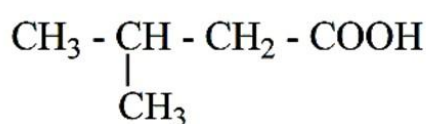
Бутанова
(масляна) кислота



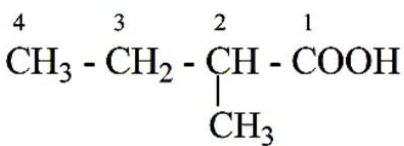
2-метилпропанова
(ізомасляна) кислота



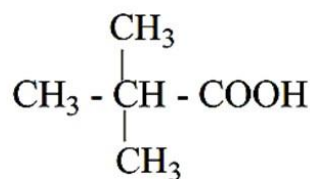
Пентанова (валеріанова) кислота



3-метилбутанова
(ізовалеріанова) кислота



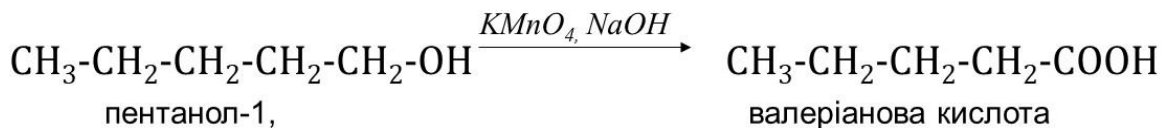
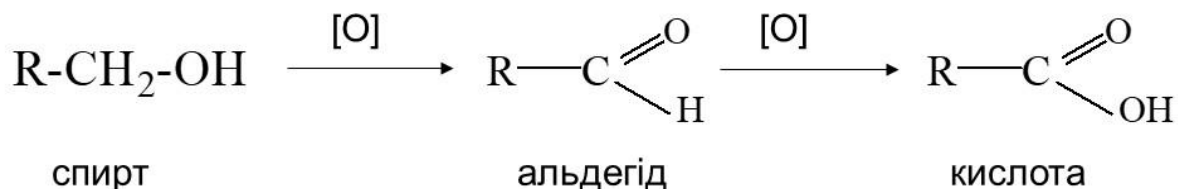
2-метилбутанова
(ізовалеріанова) кислота



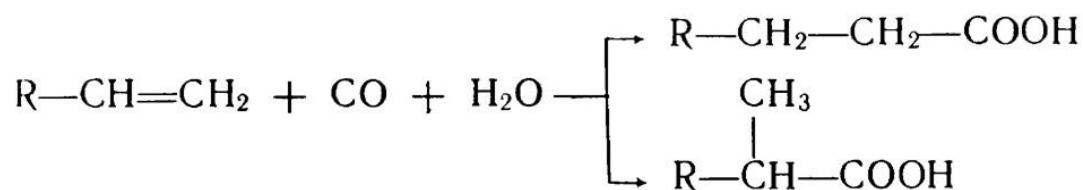
2,2-диметилпропанова
(триметилоцтова) кислота

ОДЕРЖАННЯ

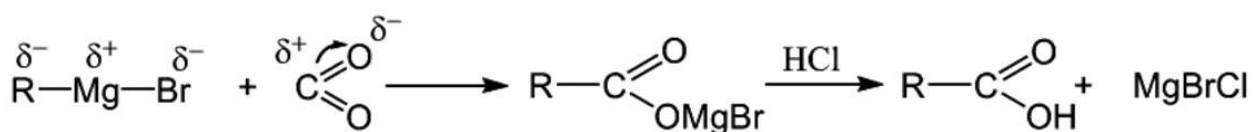
1. Окиснення спиртів, альдегідів



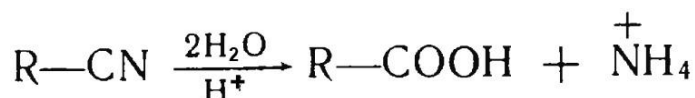
2. Оксо-синтез



3. Взаємодія магнійорганічних сполук з диоксидом карбону



4. Гідроліз нітрилів ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$) у кислому або лужному середовищі при нагріванні:

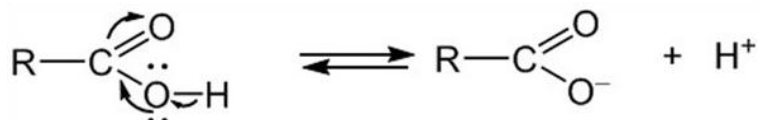


5. Гідроліз тригалогенпохідних:

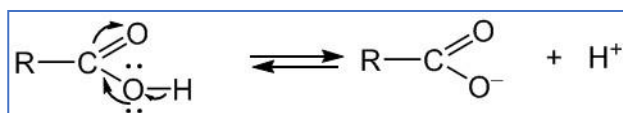


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості карбонових кислот обумовлені наявністю в їх структурі карбоксильної групи, яка перевантажена електронегативними елементами:



Найбільший вплив оказує поляризована карбонільна група $\text{C}=\text{O}$: електронна густина зв'язку $\text{C}-\text{O}$ зсувається у бік електронегативного кисню, створюючи на карбоні частковий позитивний заряд δ^+ . Цей заряд можна компенсувати зміщенням електронної густини зв'язку $\text{C}-\text{O}$ від групи $\text{C}-\text{OH}$. Зміщення електронної густини в бік карбону приводить до додаткової поляризації зв'язку $\text{O}-\text{H}$ та відриву протона.

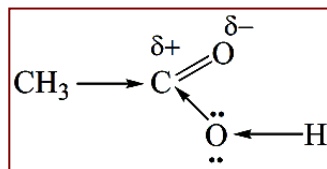


Таким чином, величина кислотності карбонової кислоти залежить від того, наскільки легко від'єднується протон від карбоксильної групи.

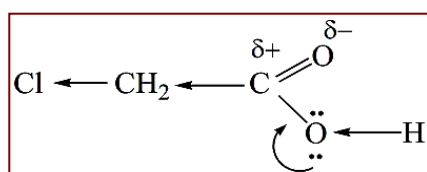
Відтягування електронної густини від кисню може бути зменшено завдяки дії вуглеводневого радикалу, який відштовхує електронну густина від себе в бік карбону з зарядом δ^+ . В такому випадку зсув електронної густини від кисню до карбону зменшується,

відповідно, в меншому ступені зсувається електронна густина зв'язку O–H і протону буде складніше відриватися від структури кислоти.

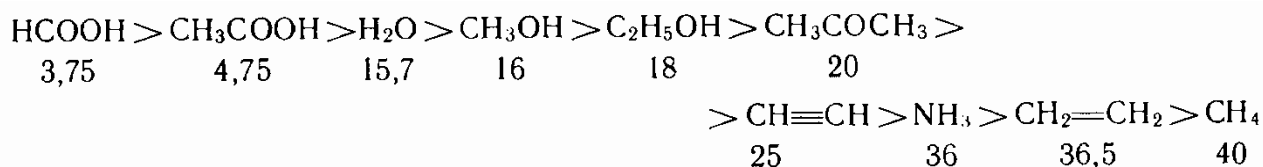
Чим більший вуглеводневий радикал, тим більший вплив він оказує на компенсацію позитивного заряду на карбоні, тим менше кислотні властивості карбонової кислоти:



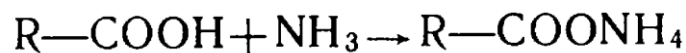
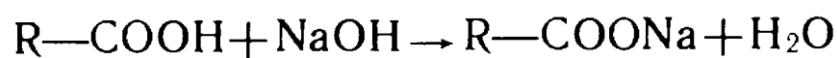
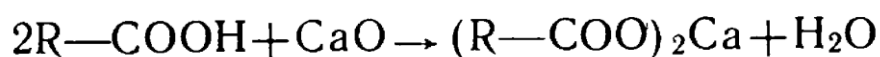
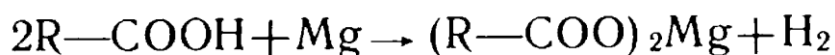
У разі наявності в структурі вуглеводневого радикалу кратних зв'язків або електронегативного елементу кислотні властивості карбонової кислоти різко підвищуються:



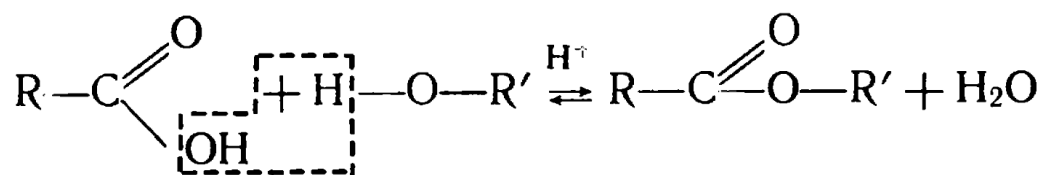
Таким чином, карбонові кислоти можна вишикувати в ряд згідно величини кислотності:



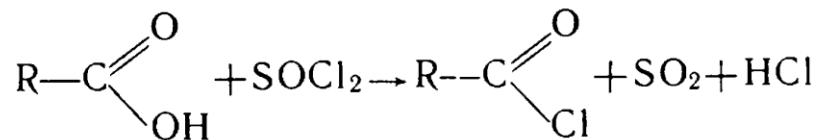
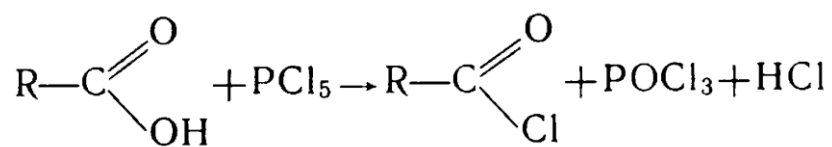
Утворення солей



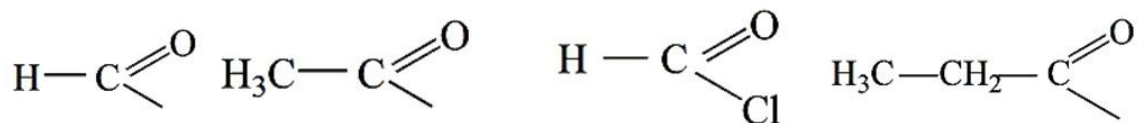
2. Реакція етерифікації



3. Утворення галогенангідридів



4. Реакція ацилювання галогенангідридів

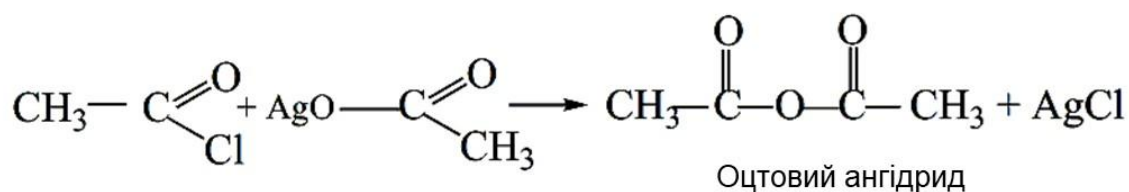


форміл

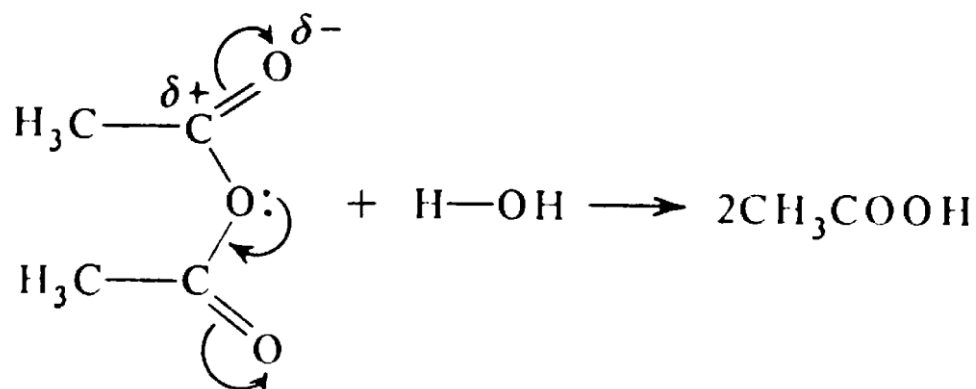
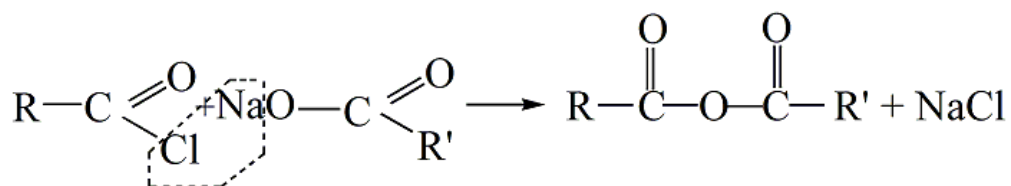
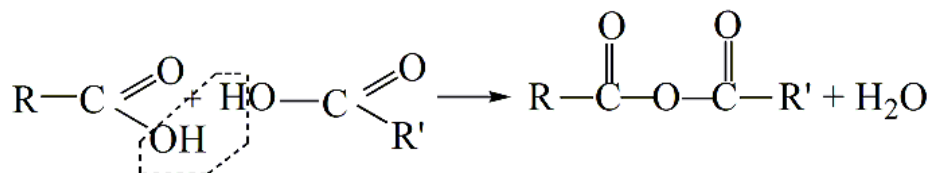
ацетил

Хлористий форміл
(формілхлорид)

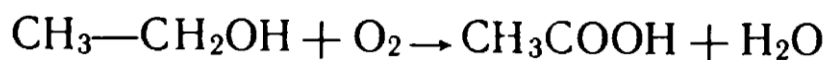
пропіоніл



5. Утворення ангідридів



(вино, пиво та ін.). Це відбувається під впливом «оцтового грибка», завжди присутнього в повітрі:



Водні розчини оцтової кислоти використовуються **в харчовій промисловості (харчова добавка E260)** і побутової кулінарії, а також в консервуванні та для позбавлення від накипу.

Оцтову кислоту застосовують для одержання лікарських і запашних речовин, як розчинник (наприклад, у виробництві ацетилцелюлози, ацетону), в книгодрукуванні і фарбуванні, в органічному синтезі

Оскільки пари оцтової кислоти володіють різким дратівливим запахом, можливо її застосування в медичних цілях у якості заміни нашатирного спирту для виведення хворого з непритомного стану.

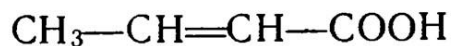
Хлороцтова кислота ClCH_2COOH (монохлороцтова кислота) – проміжний продукт в синтезі індиго і багатьох інших кубових барвників; її застосовують також при отриманні карбоксиметилцелюлози (КМЦ), снодійного засобу (барбіталу), гербіцидів (наприклад, солей і ефірів 2,4-діхлорфеноксіуксусної кислоти), вітаміну В6.

Трифтороцтова кислота (трифторетанова) $\text{CF}_3\text{—COOH}$ – сильніша, ніж хлороцтова. Застосовується як каталізатор ацилювання спиртів і целюлози.

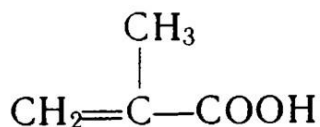
3.2.2. НЕНАСИЧЕНІ ОДНООСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ



Вінілоцтова (бутен-3-ова)
кислота



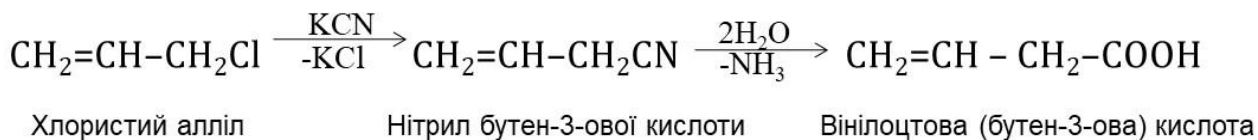
Кротонова (бутен-2-ова) кислота



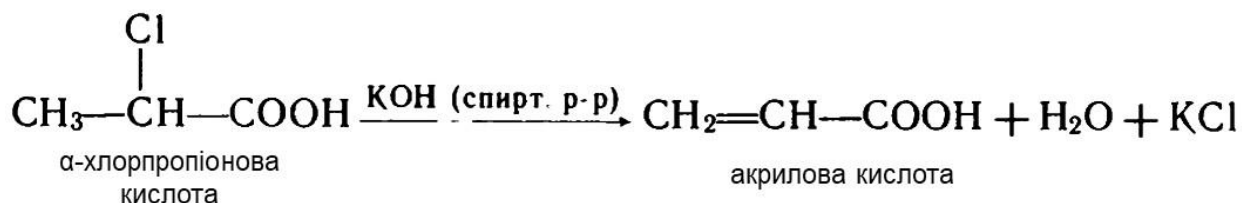
Метакрилова (2-метилпропенова)
кислота

ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ

1. Введення в сполуки, що містять подвійні зв'язки, карбоксильної групи:

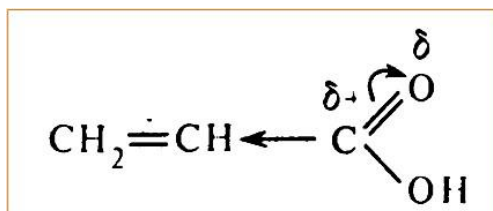


2. Введення подвійного зв'язку в сполуки, що містять карбоксильну групу:

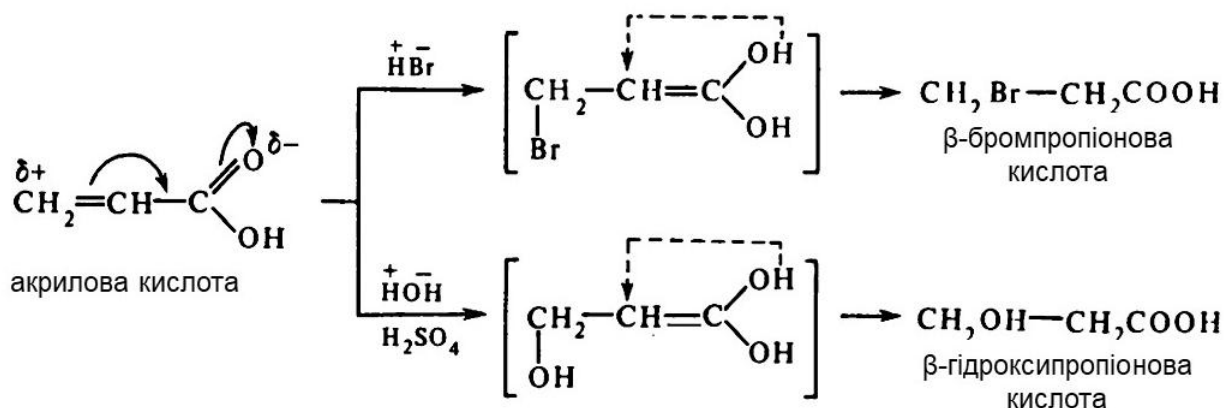


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ

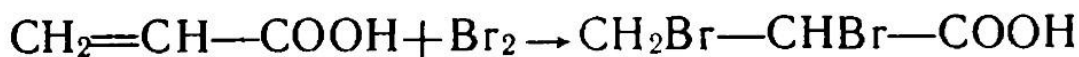
Ненасичені одноосновні кислоти сильніші, ніж насичені кислоти. Причина цього – негативний індуктивний ефект (-/), який проявляє подвійний зв'язок:



1. Приєднання галогеноводнів



1. Реакція галогенування:

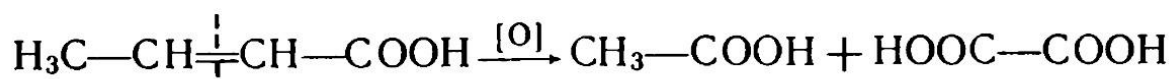


α, β – дибромпропіонова кислота

3. Реакція окиснення:



α, β – дигідроксипропіонова кислота

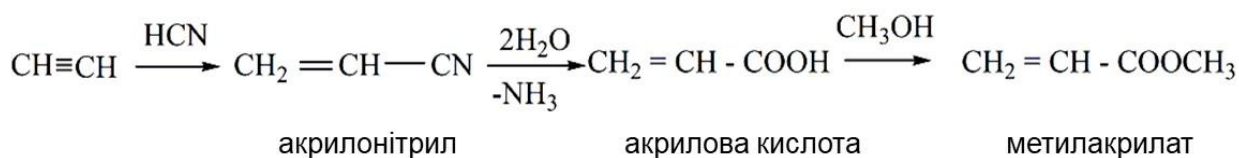
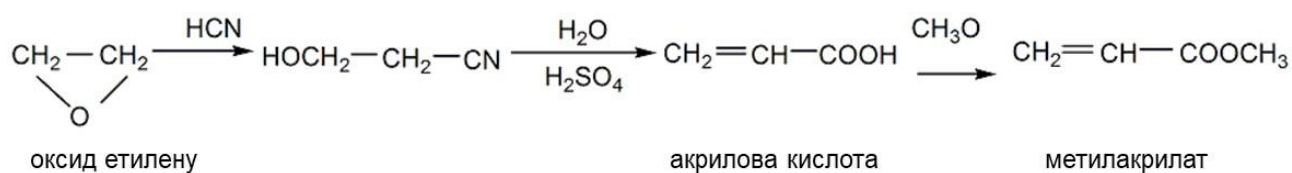


кротонова кислота

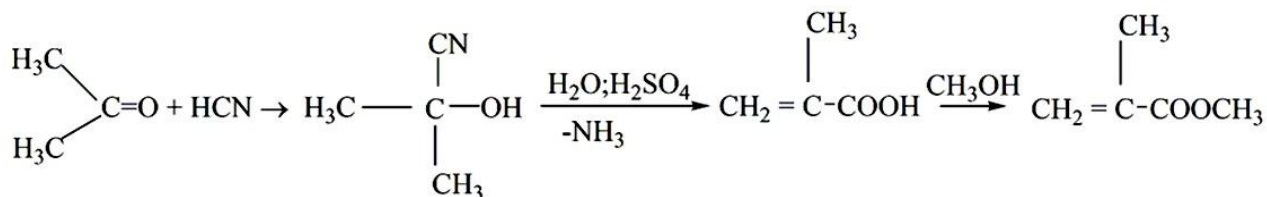
щавлева кислота

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Акрилова кислота $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH}$ - рідина з різким запахом. У промисловості цю кислоту та її ефіри (в основному, метиловий) можна отримувати з оксиду етилену або ацетилену:

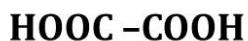


Метакрилову кислоту $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ та її метиловий ефір (метилметакрилат) одержують з ацетону та синільної кислоти:



3.2.3. ДИКАРБОНОВІ НАСИЧЕНІ І НЕНАСИЧЕНІ КИСЛОТИ

Двохосновні (дикарбоніві) кислоти містять в своїй структурі дві карбоксильні групи. Першим членом гомологічного ряду є щавлева (етандиова) кислота.



етандиова (щавлева) кислота



пропандиова (малонова) кислота



бурштинова кислота



глутарова кислота

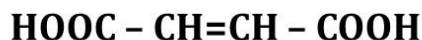


адіпінова кислота

Ізомерія граничних двоосновних кислот залежить від будови вуглецевого ланцюга, з якою пов'язані два карбоксили, а неграничних – від положення подвійного зв'язку в цьому ланцюзі.

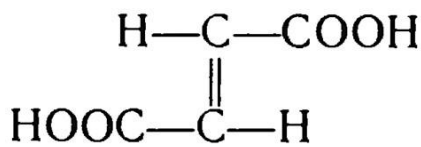
Ненасичені двохосновні кислоти, подібно одноосновним ненасиченим, можуть існувати у вигляді двох геометричних (цис-і транс-) ізомерів.

Наприклад, найпростіша двохосновна негранична кислота)

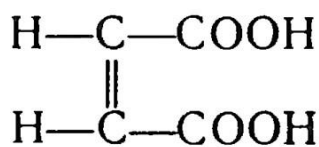


бутен-2-диова
(етилен -1,2-дикарбонова кислота)

існує в транс-формі (фумарова кислота) і цис-формі (малеїнова кислота):



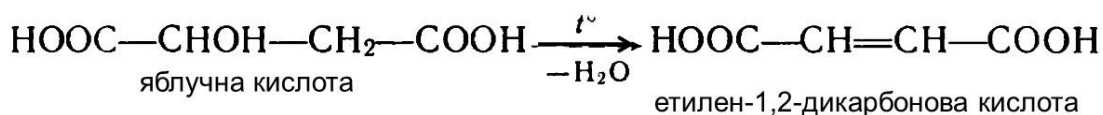
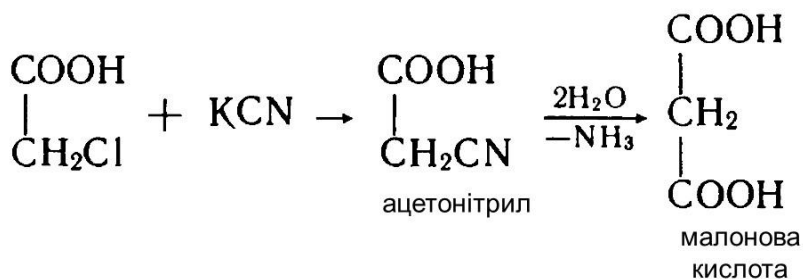
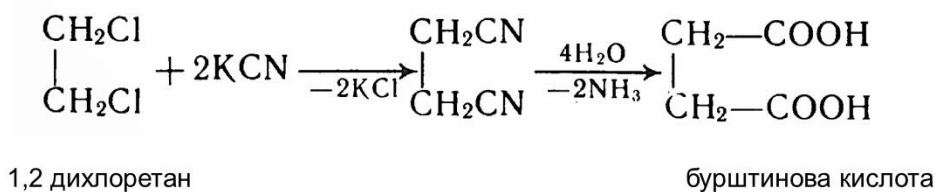
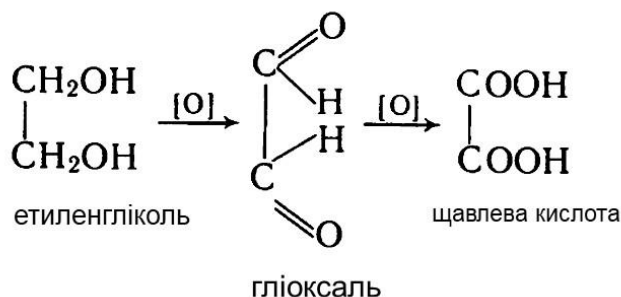
фумарова кислота
(транс - ізомер)



малеїнова кислота
цис - ізомер

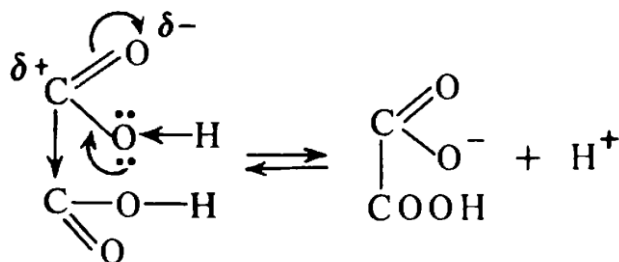
ОДЕРЖАННЯ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

При отриманні дикарбонівих кислот в якості вихідних продуктів застосовують сполуки з двома функціональними групами, здатними перетворюватися на карбоксильні:

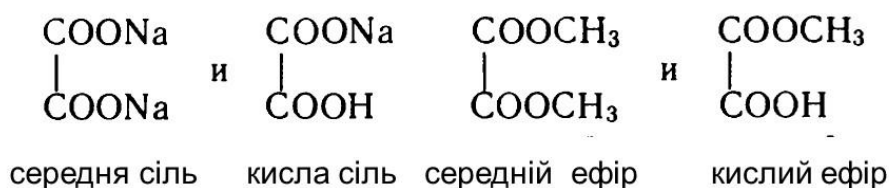


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Карбоксильні групи, впливаючи одна на одну, підвищують кислотні властивості цих кислот:

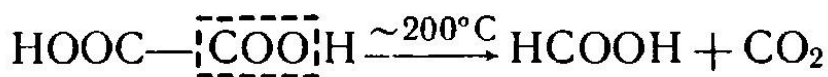


Найбільш сильною в ряду двохосновних кислот є щавлева кислота (вона набагато сильніше, наприклад, оцтової кислоти). Для дикарбонових кислот у водному розчині характерна ступінчаста дисоціація:

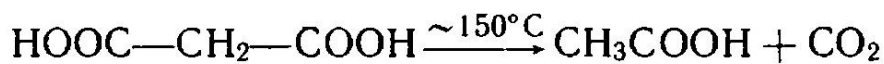


Дикарбонові кислоти при термічному розкладанні утворюють різні продукти, характер яких визначається взаємним розташуванням карбоксилу.

Кислоти, у яких ці групи знаходяться поруч (1,2-положення) або розташовані через одну метиленову групу (1,3-положення), при нагріванні вище температур плавлення піддаються декарбоксиліруванню:

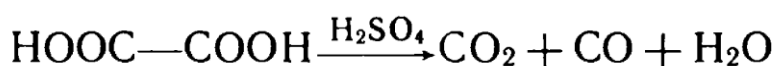


щавлева кислота

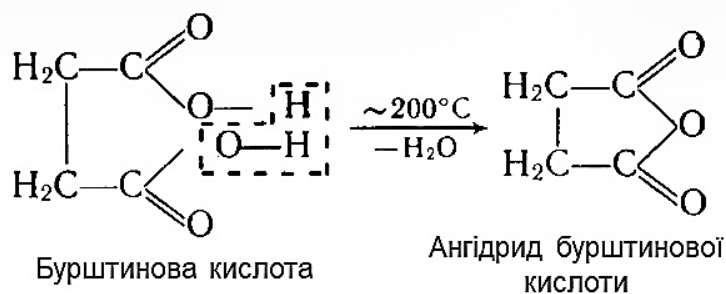


малонова кислота

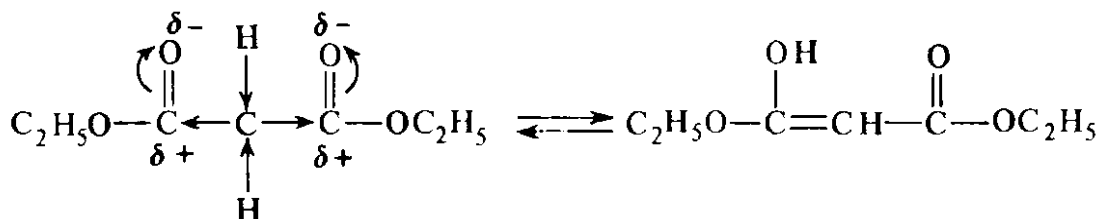
У присутності концентрованої сірчаної кислоти і при нагріванні щавлева кислота розпадається на оксид і диоксид вуглецю і воду:



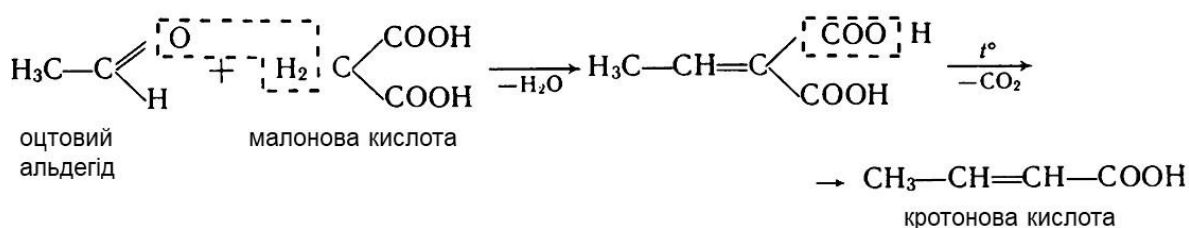
Дикарбонові кислоти з карбоксильними групами в положеннях 1,4 і 1,5 (бурштинова (янтарна) і глутарова кислоти) при нагріванні понад 200 °С утворюють внутрішні циклічні ангідриди:



Водневі атоми метиленової групи малонової кислоти та її ефіру, розташованої між двома карбонілами, мають досить високу рухливість :



Активна метиленова група малонової кислоти може вступати в реакцію конденсації з альдегідами і кетонами з утворенням α, β - ненасичених кислот (реакція Кнєвенагеля):



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Щавлева кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ у природі міститься в щавлі, ревені, карамболі і деяких інших рослинах у вільному вигляді і у вигляді оксалатів калію і кальцію.

Області застосування:

- в текстильній і шкіряній промисловості як протрава.
- для осадження металевих покриттів - алюмінію, титану та олова.
- органічному синтезі
- для видалення іржі і оксидних плівок на металі;
- для осадження рідкісноземельних елементів.

Похідні щавлевої кислоти - діалкілоксалати, головним чином діетілоксалат і дібутілоксалат - застосовуються як розчинники целюлози. Ряд складних ефірів щавлевої кислоти і заміщених фенолів використовуються як хемілюмінесцентні реагенти.

Щавлева кислота і її солі токсичні.

Адипінова кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ - сировина у виробництві полігексаметіленадіпінаміда (~ 90% усієї виробленої кислоти), її ефірів, поліуретанів; **харчова добавка E355** для надання кислого смаку харчовим продуктам (зокрема, у виробництві безалкогольних напоїв). Є основним компонентом різних засобів для хімічного видалення накипу.

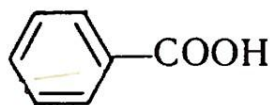
Використовується також для видалення залишкового клею після заповнення швів між керамічними облицювальними плитками.

Малонова кислота $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – використовується в синтезі ненасичених кислот, амінокислот, барбітуратів, вітамінів В1 і В6.

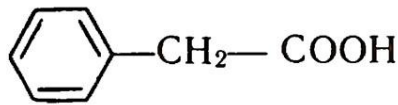
Яблучна кислота $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – міститься в незрілих яблуках, винограді, горобині, барбарисі, малині, апельсині, мандарині, лимоні [1] та ін. Рослини махорки і тютюну містять її у вигляді солей нікотину. У природі переважає L-форма яблучної кислоти. Застосовується як **харчова добавка (E296)** природного походження при виготовленні фруктових вод і кондитерських виробів. Також застосовується в медицині.

3.2.4. АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

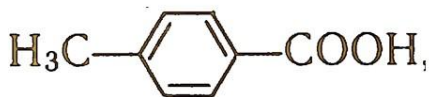
Ароматичні кислоти - органічні речовини, молекули яких містять карбоксильну групу, пов'язану безпосередньо з бензеновим ядром або з атомом вуглецю бічного ланцюга:



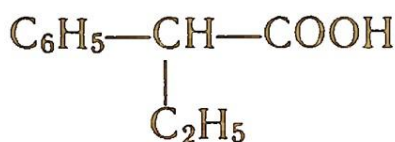
бензойна кислота



фенілоцтова кислота

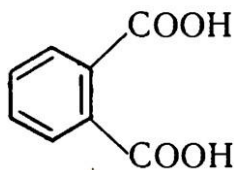


толуенова кислота або
п-метилбензенкарбонова
кислота

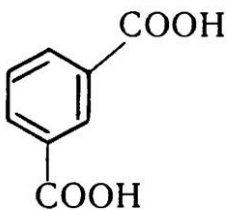


2-фенілбутанова
кислота

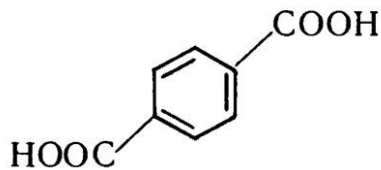
Двохосновні ароматичні кислоти, які мають загальну назву **фталевої кислоти**, відомі у вигляді трьох ізомерів:



Фталева (о-фталева)
кислота



Ізофталева (м-фталева)
кислота



Терефталева (п-фталева)
кислота

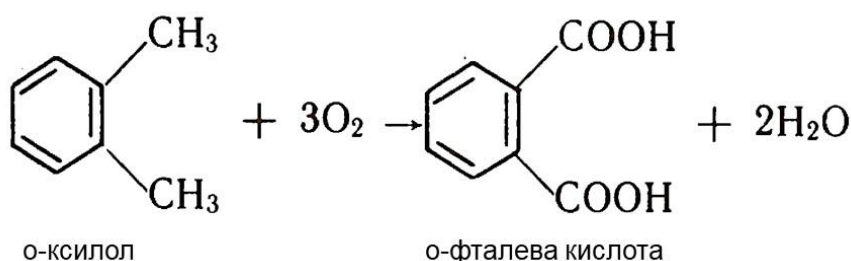
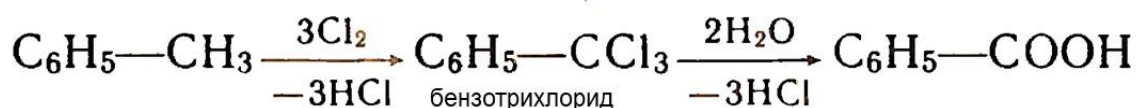
ОДЕРЖАННЯ АРОМАТИЧНИХ КИСЛОТ

1. Всіма способами, відомими для кислот аліфатичного ряду (окислення альдегідів, омилення нітрilів тощо).

2. Окисленням гомологів бензену, наприклад:

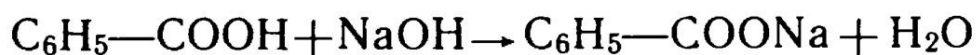


3. Гiдролiзом ароматичних тригалогенопохiдних (з галогенами при одному i тому ж вуглецевому атомi):



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРОМАТИЧНИХ КИСЛОТ

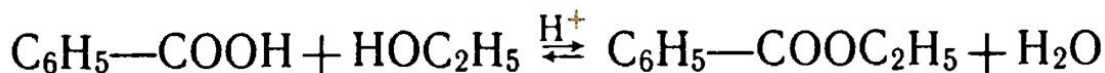
1. Взаємодія з лугами:



бензоат натрію

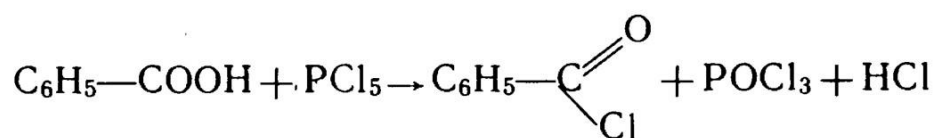


2. Утворення складних ефірів:

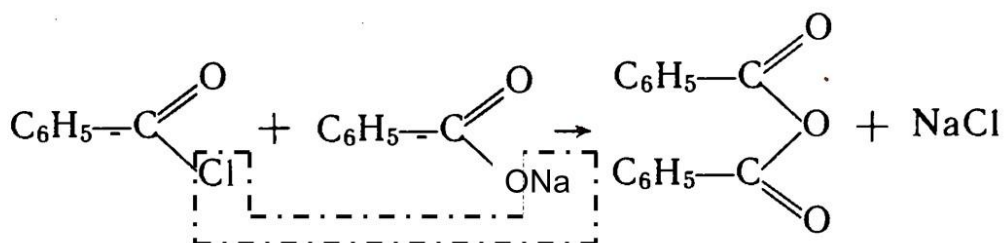


бензойноетиловий ефір

2. Утворення галогенангідридів або ангідридів



Хлористий бензоїл



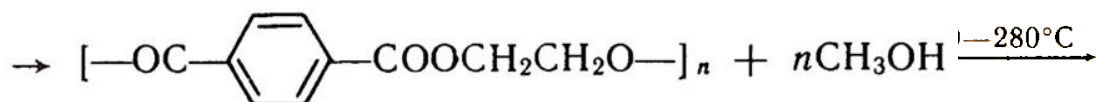
Двохосновні ароматичні кислоти (фталеві кислоти) сильніші, ніж бензойна:

Кислота	pKa
Бензойна	4,20
Фталева	2,98
Ізофталева	3,46
терефталева	3,51

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Бензойна кислота. Розчиняється в гарячій воді. Застосовується у виробництві барвників і як консервуючий засіб. Бензойнокислий натрій може використовуватися як інгібітор корозії.

Терефталева кислота (1, α-бензендікарбонова, або п-фталева) легко утворює диметилловий ефір, який при взаємодії з етиленгліколем дає полімерний продукт - поліетілентерефталат, який використовується при виробництві штучного волокна - лавсану:



3.2.5. ПРОСТІ ТА СКЛАДНІ ЕФІРИ. ЖИРИ. ВОСКИ

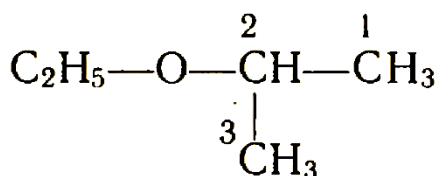
Прості ефіри - це органічні сполуки, в яких два вуглеводневі радикали пов'язані між собою атомом кисню (кисневим містком): $R-O-R'$. Наприклад:

CH_3-O-CH_3 - диметилловий ефір, метоксиметан

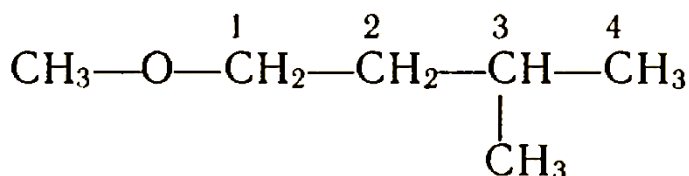
$C_2H_5-O-C_2H_5$ - диетилловий ефір, етоксигетан

$CH_3-O-C_2H_5$ - метилетилловий ефір, метоксигетан

* Якщо радикали однакові, то приставку ді- часто опускають: метилловий ефір, етиловий ефір тощо.

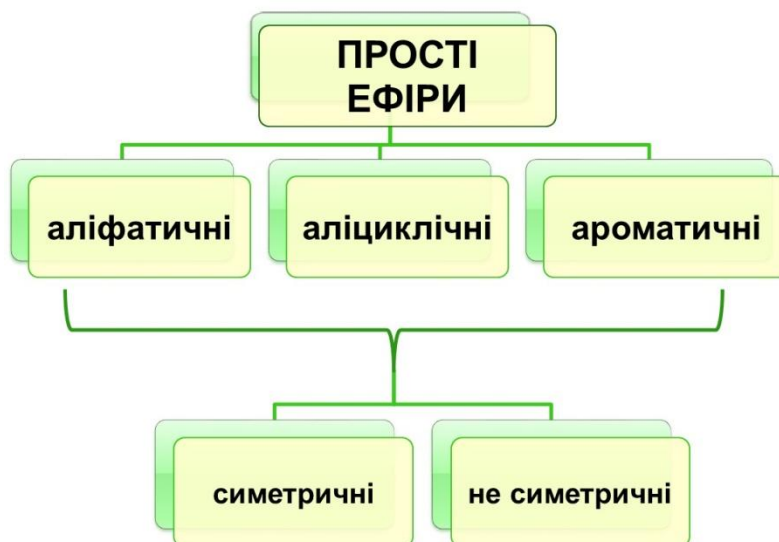


2-етоксипропан



1-метокси-3-метилбутан

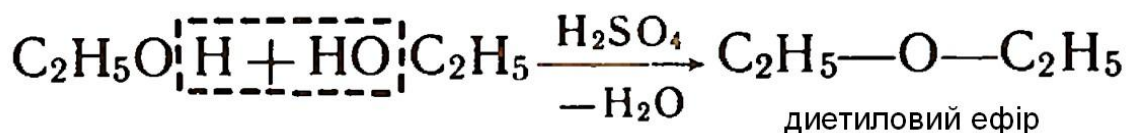
Прості ефіри поділяються на три групи згідно будови вуглеводневого радикалу: аліфатичні, аліциклічні та ароматичні:



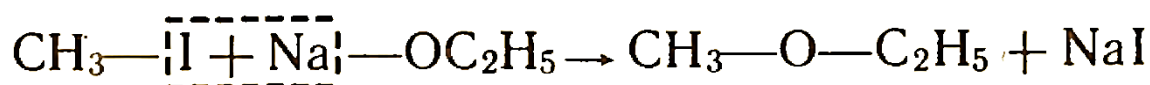
ОДЕРЖАННЯ ПРОСТИХ ЕФІРІВ

Прості ефіри у природі не зустрічаються. Їх одержують синтетичним шляхом.

1. Дегідратацією спиртів під впливом мінеральних кислот (наприклад, сірчаної):



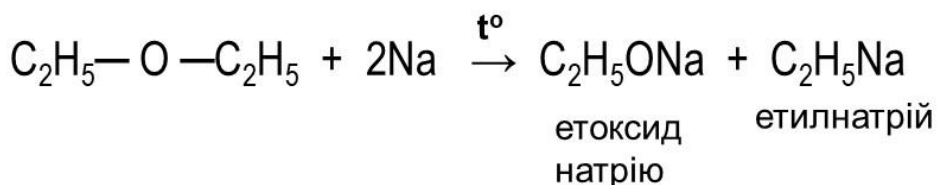
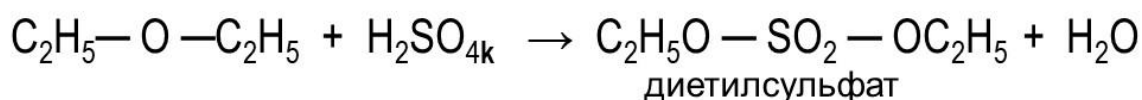
2. Взаємодією галогеналкілів з алкоголями:



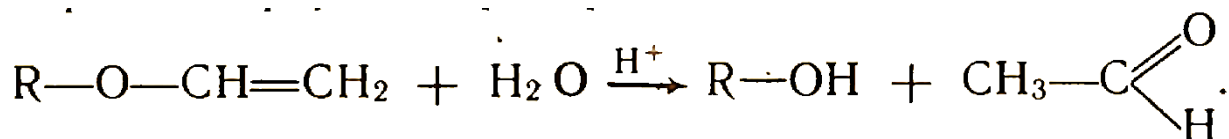
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОСТИХ ЕФІРІВ

Прості ефіри - досить інертні речовини. Насичені ефіри не гідролізуються. На холоді прості ефіри не взаємодіють з металевим натрієм, PCl_5 та більшістю розведених мінеральних кислот.

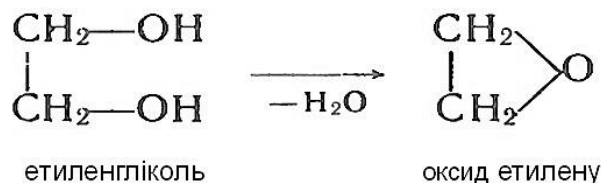
Проте концентровані кислоти (H_2SO_4 , HI) навіть на холоді розкладають ці ефіри, а металевий натрій при нагріванні їх розщеплює:



Ненасичені прості ефіри, наприклад, алкілвінілові, легко гідролізуються в кислому середовищі:



Близько до простих ефірів стоять циклічні ефіри. (епоксисполуки). Їх можна розглядати як продукти внутрішньомолекулярної дегідратації гліколей:

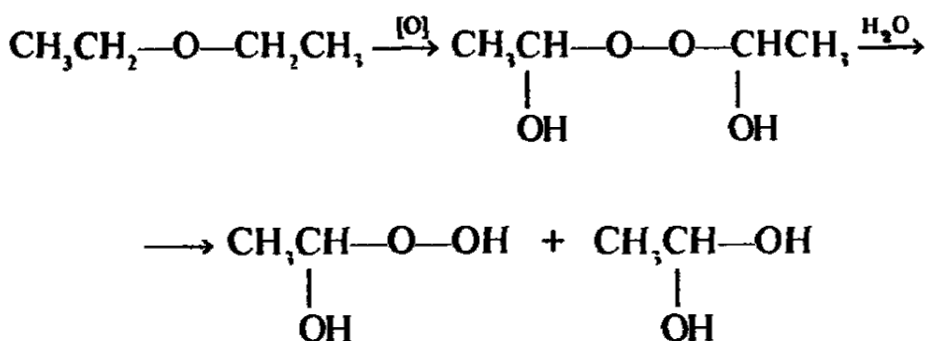


ОКИСЛЕННЯ ПРОСТИХ ЕФІРІВ

При зберіганні, особливо на світлі, прості ефіри повільно окислюються киснем повітря з утворенням пероксидів і гідропероксидів.

Пероксидами називаються сполуки, що містять в молекулі угруповання з двох атомів кисню -O-O-. Загальна формула пероксидів R-O-O-R'.

Гідропероксидами називаються сполуки, що містять в молекулі угруповання -O-OH. Загальна формула гідропероксидів R-O-O-H.



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Діетиловий ефір C₂H₅-O-C₂H₅ – дуже рухома, вкрай вогнонебезпечна рідина з сильним характерним запахом. T_{кип} = 34,6 °C.

Його пари в 2,5 рази важчі за повітря і утворюють з ним вибухонебезпечні суміші. Легко утворює з киснем повітря пероксид, який також вкрай вибухонебезпечний.

Етилцелозольв - цінний розчинник для нітро- і ацетилцелюлози, природних і синтетичних полімерів, лаків і емалей.

Застосовується для просочення деревини та видалення лакових покриттів.

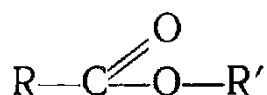
Бутілвініловий ефір $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ є представником вінілових ефірів (радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$ називається вініл). При нагріванні ацетилену і бутанола-1 під тиском у присутності гідроксиду калію утворюється бутілвініловий ефір.

Бутілвініловий ефір служить вихідним продуктом для отримання полімеру- полівінілбутилового ефіру - лікарського препарату, відомого під назвою вінілін, або бальзам Шостаковского.

Вінілін - густа рідина світло-жовтого кольору, нерозчинна у воді. Застосовується для лікування фурункулів, трофічних виразок, опіків, обморожень. Широко використовувався в роки другої світової війни.

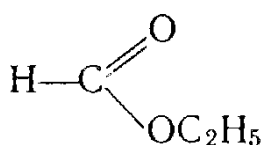
СКЛАДНІ ЕФІРИ

Складні ефіри органічних кислот можна розглядати як похідні карбонових кислот, в яких атом водню карбоксильної групи заміщений на вуглеводневий радикал.

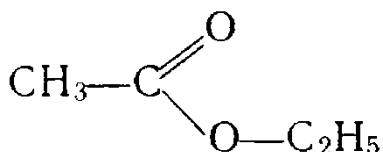


Номенклатура складних ефірів зазвичай складається з назв кислот і спиртів, залишки яких містяться у їх молекулах.

За систематичною номенклатурою складні ефіри називають, додаючи як приставку назву спиртового радикала до назви кислоти, в якому закінчення -ова замінюється на -оат:



Мурашиноетиловий ефір або
етилформіат (етилметаноат)

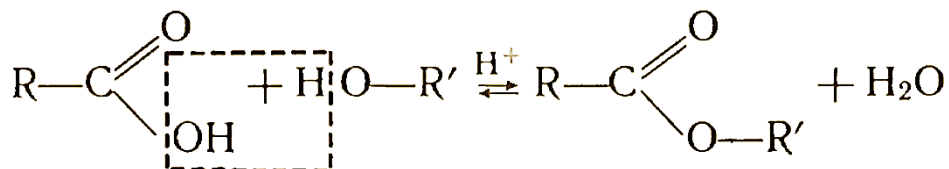


Оцтовоетиловий ефір або етилацетат
(етилетаноат)

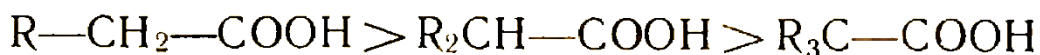
Ізомерія складних ефірів визначається ізомерією вуглеводневих радикалів кислот і спиртів, з яких вони утворилися.

ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ

Отримують складні ефіри органічних кислот найчастіше з природних продуктів, а також реакцією етерифікації взаємодією кислоти та спирту у присутності мінеральної кислоти (наприклад, сірчаної) або SiCl_4 :

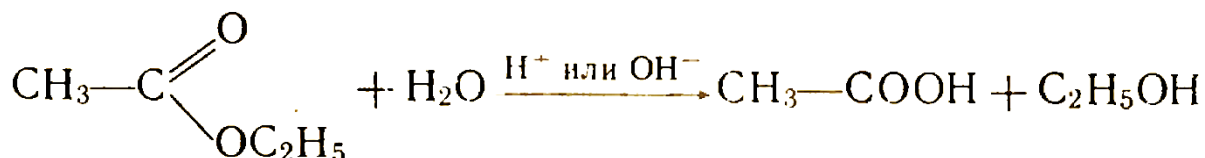


Реакція етерифікації оборотна. Швидкість цієї реакції залежить від будови кислот та спиртів. Якщо використовувати ту саму кислоту, швидкість етерифікації первинних спиртів вдвічі вища, ніж вторинних, і набагато вище, ніж третинних. При тому самому спирті кислоти за швидкістю етерифікації можна розташувати у ряд:

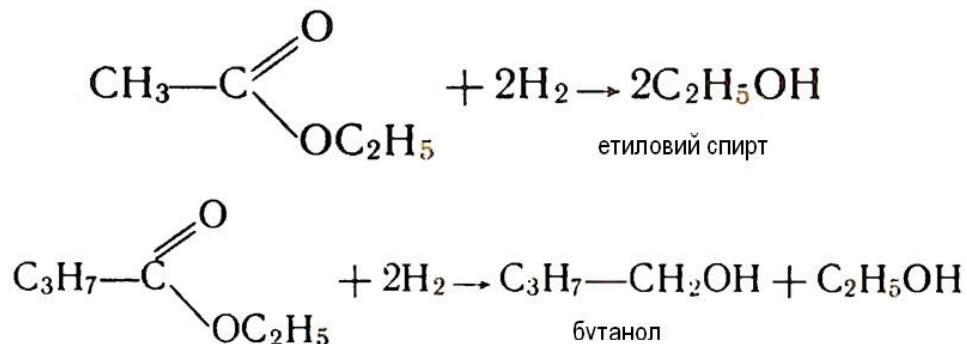


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ

1. Реакція гідролізу (омилення). Ця реакція – зворотна реакції етерифікації. Протікає вона у кислому або лужному середовищі:



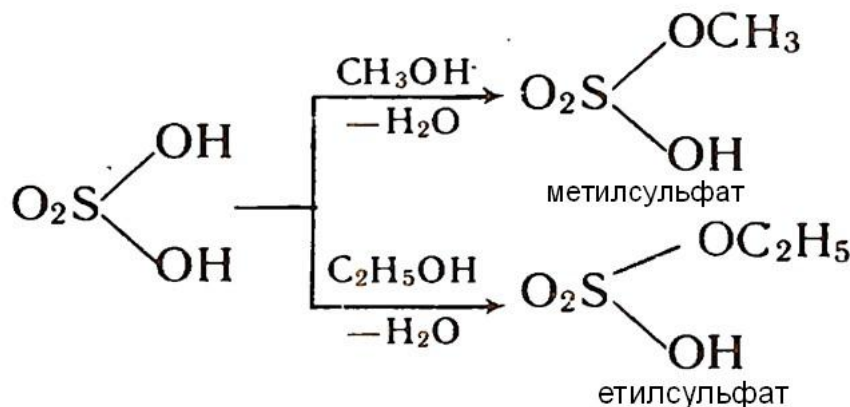
2. Відновлення. При відновленні складних ефірів утворюється суміш двох спиртів:



При взаємодії складних ефірів з аміаком утворюються аміди.

Багато складних ефірів органічних кислот використовують у якості ароматизаторів і розчинників.

З усіх складних ефірів, утворених реакцією спиртів з мінеральними кислотами, найбільше значення мають метил- та етилсульфати (алкілсірчані кислоти):

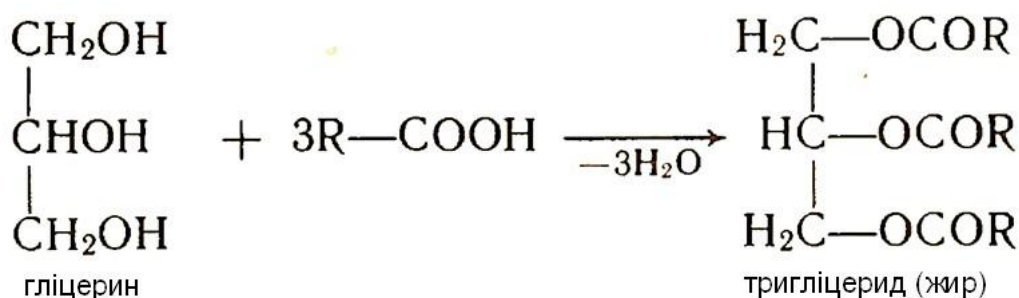


Алкілові ефіри сірчаної кислоти застосовують як алкилюючі засоби.

З ефірів азотної кислоти практичне значення мають тринітрат гліцерину (нітрогліцерин) та динітрат гліколю.

ЖИРИ ТА ВОСКИ. ОЛІФИ

Жири - це суміш складних ефірів гліцерину та вищих жирних кислот. При отриманні складних ефірів, що входять до складу жирів, можуть брати участь різні вищі жирні кислоти, але зі спиртів тільки один - гліцерин. Тому ці ефіри називають гліцеридами:



Як правило, природні жири є сумішшю гліцеридів різних кислот. Найчастіше

зустрічаються кислоти з C₁₆-C₁₈. Вони можуть бути граничними та ненасиченими (пальмітинова і стеаринова, а також олеїнова, ліолева і ліноленова).

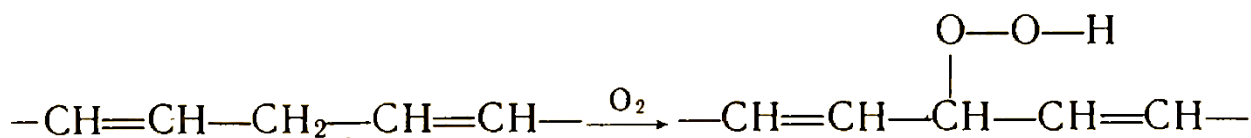
Гліцериди, що містять кислотні залишки (ацили) однакових кислот називають простими. Якщо до складу гліцеридів входять ацили різних кислот, їх називають змішаними.

Рідкі жири називають оліями. Винятком є рідкий жир печінки тріски, який називають риб'ячим жиром. У той же час коров'яче масло - тверде.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЖИРІВ

1. Окислення жирів

Рослинні олії, що містять гліцериди ненасичених кислот з двома та більш подвійними зв'язками, при окисленні на повітрі утворюють прозору плівку – ліноксин. При цьому олія, поглинаючи кисень, самоокислюється. На першій стадії такого окиснення утворюються гідропероксидні угруповання:



Такі олії називають висихаючими.

Потім за допомогою пероксидних містків (—O—O—) окремі молекули ненасичених гліцеридів поєднуються між собою із заснуванням просторової полімерної структури. При цьому маса олії, нанесеної на поверхню предмета, збільшується на 11–18 %.

Олія висихає (окислюється) тим легше, чим більше ненасиченими є кислотні залишки, що входять до складу його гліцеридів.

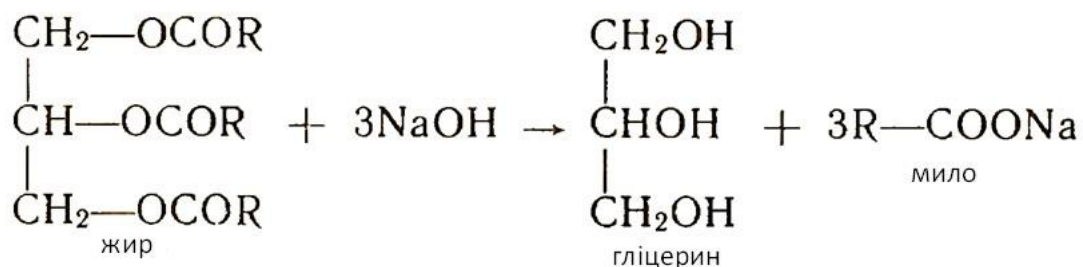
За цією ознакою всі рослинні олії діляться на висихаючі (тунгове, лляне, макове, горіхове, конопляне), напіввисихаючі (соняшникова, соєва, бавовняна) і, невисихаючі (оливкова, арахісова, мигдальна, пальмова, кокосова).

Процес висихання можна значно прискорити, якщо до висихаючих олій додати спеціальні прискорювачі – сикативи (солі свинцю, марганцю, кобальту). Найбільш активними є кобальтові сикативи. Нагріваючи олії з такими добавками, одержують оліфи.

Залежно від вихідної сировини та хімічного складу оліфи діляться на натуральні (їх готують з висихаючих масел з додаванням сикативів), напівнатуральні (отримують на основі згущених рослинних олій і жирів, а також з кополімерів та поліефірів з подальшим додаванням сикативів) і синтетичні (на основі продуктів переробки нафти, вугілля, сланців, відходів виробництва синтетичного каучуку та ін.). Оліфи застосовують для виготовлення та розведення густотертих фарб, шпаклівок і для грунтовки поверхні, що фарбується. Фарби, виготовлені на основі оліфи, є одним з основних засобів захисту металів від атмосферної корозії (наприклад, даху будівель), а дерева від гниття.

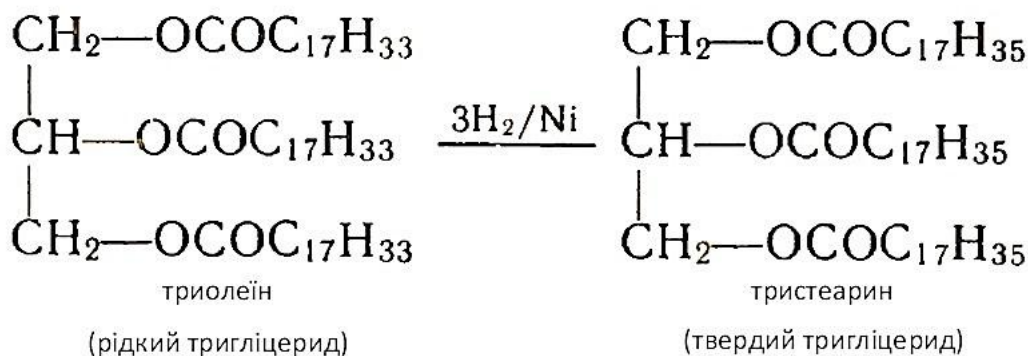
2. Гідроліз або омилення жирів

Під впливом води та високої температури або мінеральних кислот (і лугів), а також ферментів (ліпаза) може відбуватися процес гідролізу жирів. При омиленні лугом отримують гліцерин і солі вищих жирних кислот - мила (звідси і назва процесу гідролізу - омилення):



3. Гідрогенізація жирів (гідрування)

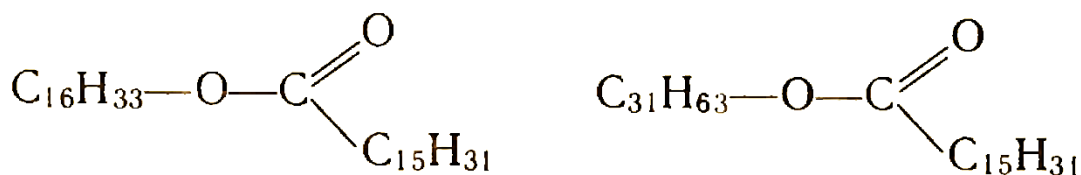
Цей процес протікає у присутності каталізатора - порошку нікелю:



При цьому рідкі рослинні олії переходять у тверді. Отримані цим методом тверді жири (саломас) застосовують як для технічних цілей, а й виробництва харчового жиру — маргарину.

ВОСКИ

Це жироподібні речовини рослинного та тваринного походження. За хімічним складом воски також складні ефіри. Однак до їхнього складу замість гліцерину входять одноатомні високомолекулярні спирти - цетиловий, міріциловий або цериловий:



Жири та воски застосовують у багатьох сферах діяльності людини. Насамперед жири є одним з основних продуктів харчування.

Використовують жири в виробництві високоякісних мил, косметичних виробів, гліцерину, оліфи, мастил та як лікарських препаратів. У вигляді розчинів та емульсій жири (непридатні для їжі) застосовують у будівництві як гідрофобні сполуки.

Розчини воску в скипидарі застосовують як мастик для натирання паркетної підлоги, меблів. Віск використовують для приготування електроізоляційних матеріалів, політур, лаків тощо.

4. ІНШІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

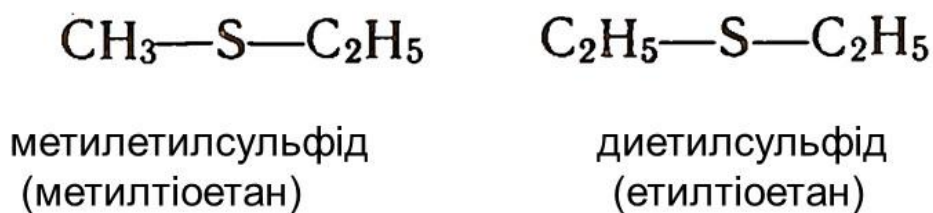
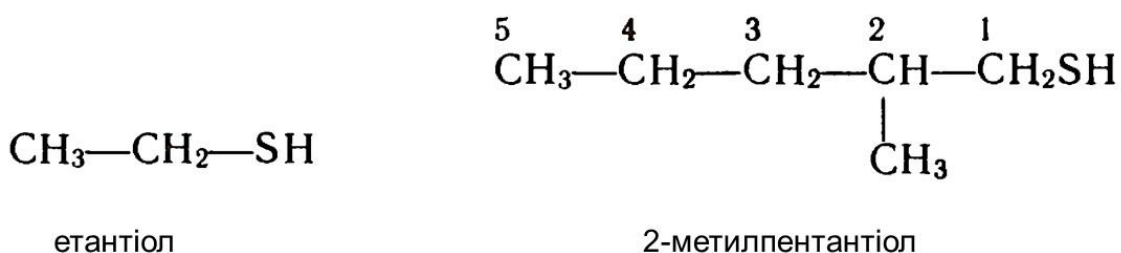
Тема 4.1. Сульфурвмісні сполуки

4.1.1. ТІОЛИ ТА ТІОЕТЕРИ

Тіоли або меркаптани (тіоспирти) і алкілсульфіди (тіоефіри) – аналоги звичайних спиртів і простих ефірів, в молекулах яких замість атома кисню знаходиться атом сірки:



CH_3SH – метилмеркаптан або метантиол



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нижчі меркаптани - рідини (за винятком метантиолу) з сильним неприємним запахом.

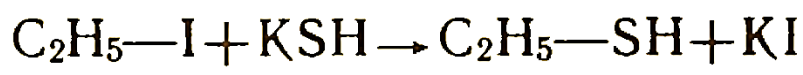
Тому деякі тіоспирти (наприклад, пентантиол) додають до природного газу в якості одоранту для виявлення його витoku в газопроводах.

Меркаптани погано розчиняються у воді і добре - в багатьох органічних розчинниках. Вони киплять при більш низькій температурі, ніж відповідні їм спирти.

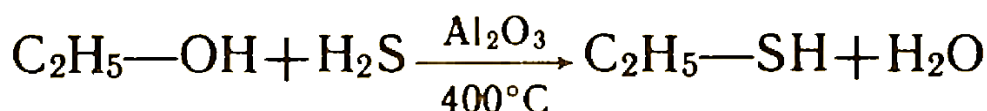
Це пояснюється меншою асоціацією їх молекул.

ОДЕРЖАННЯ

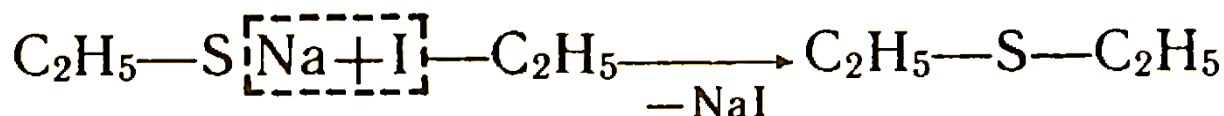
Тіоли можна отримати реакцією галогенпохідних алканів з гідросульфідом калію.



Достатньо легко йде реакція спиртів з сірководнем за умов присутності каталізатора:



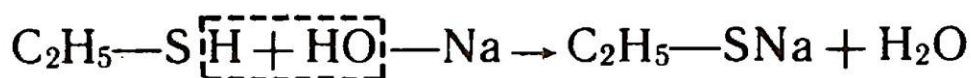
Алкілсульфіди утворюються алкілюванням солей тіолів - тіолятів:



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Хімічні властивості тіолів обумовлені наявністю тіолової групи —SH , яка здатна віддавати протон.

Тіоли мають більш виражені кислотні властивості, ніж спирти. Тому при взаємодії **з лугами** вони утворюють солі - тіоляти (меркаптіди):



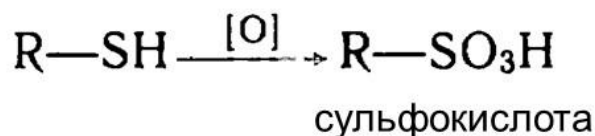
етантіолят натрію
(етилмеркаптид натрію)

Алкілсульфіди легко утворюють комплексні сполуки з солями важких металів, наприклад:

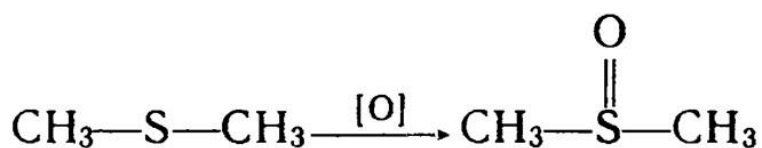


Окислення

Тіоли окислюються до діалкілдисульфідів (які можуть знову відновлюватися в меркаптани) або, при більш енергійних окислювачах, до сульфокіслот:

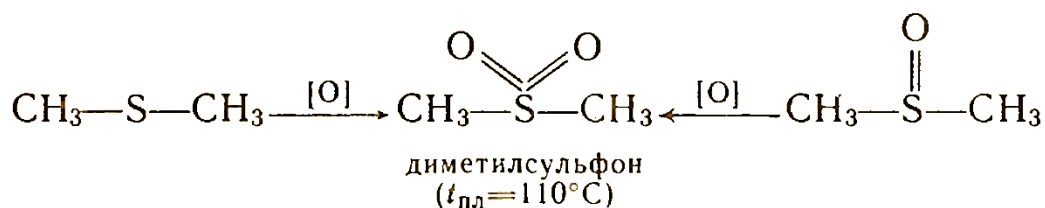


Алкілсульфіди при окисленні пероксидом водню переходять в сульфоксиди:

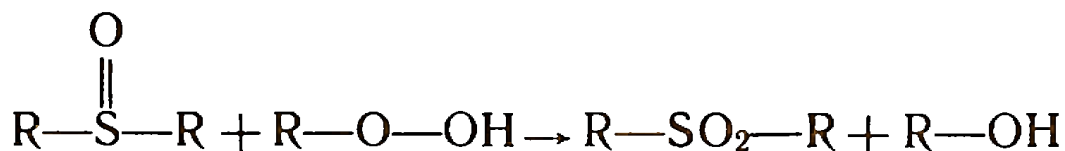


диметилсульфоксид

Використовуючи більш сильні окислювачі (KMnO₄, конц. HNO₃), можна з тіоефірів, а також з сульфоксидів отримувати сульфони:



Така ж реакція йде і при взаємодії сульфоксидів з гідропероксидами:



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

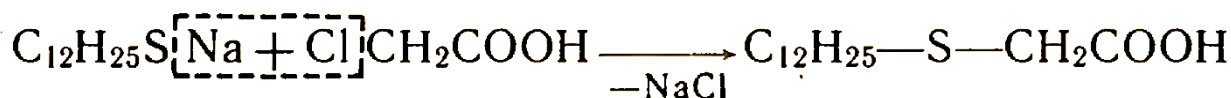
Метантиол (метилмеркаптан) CH₃SH - газ. Утворюється при гнитті білкових речовин.

Додекантіол (лаурілмеркаптан) C₁₂H₂₅SH - масляниста рідина з *t*_{кип} = 169 °C / 5,2 кПа.

Застосовується в якості регулятора емульсійної полімеризації у виробництві синтетичного каучуку.

Деякі етоксильовані меркаптани використовуються як **добавки до миючих засобів**.

В якості **інгібіторів корозії** можуть застосовуватися деякі **алкілтіооцтові кислоти**, одержувані дією хлороцтової кислоти на алкантіоляти (C₁₂-C₁₄):



Диметилсульфон - (MSM, DMSO₂, метилсульфонілметан) - міститься в деяких рослинах, присутній в невеликих кількостях у багатьох продуктах харчування і напоях, також випускається в якості харчової добавки.

На основі **аріленсульфонов** виготовляють спеціальні види пластмас.

Сульфолан і сульфолен - розчинники.

У фармакології: **4,4-діамінодифенілсульфон** використовують при лікуванні лепри.

Деякі **вінілсульфони**, наприклад Активний блакитний 2КТ, Активний помаранчевий 3Т, використовуються як активні барвники при фарбуванні матеріалів з целюлозних волокон: тканин, паперу, флізеліну.

4.1.2. Галогенпохідні тіоетерів. Іприт. Методи дегазації

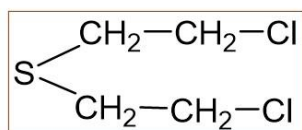
Незаміщені тіоефіри не виявляють фізіологічної активності. Практично неотруйні тіоефіри в результаті заміщення атомів водню на **галогени**, особливо в - ω-положеннях (галогени у крайніх атомів карбону в вуглеводневих радикалах), **стають токсичними.**

Вони діють і як інгаляційні отрути, і на поверхню шкіри, викликаючи на ній виразки, які важко заліковувати.

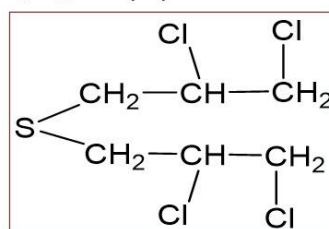
Шкірнонаривної дії галогеновані тіоефіри оказують на організм різнобічну дію. Причиною цього є їх висока розчинність в ліпідах, яка сприяє всмоктуванню отрути в усі частини тіла.

Необхідною умовою шкірнонаривної дії є присутність атомів галогенів в молекулі тіоефіру. Найбільш ефективні представники - ω-заміщені сполуки (галогени у крайніх атомів карбону в тіоефірі), до яких відносяться:

біс-2-хлоретіловий тіоефір
(іприт):



та біс-2,3-дихлорпропіловий тіоефір:



Подальше введення атомів галогенів, яке тягне за собою асиметрію молекули галогеновані тіоефіру, знижує їх токсичність.

Дегазацію місцевості від іприту можна здійснювати хлорним вапном або суспензією хлорного вапна (30хв).

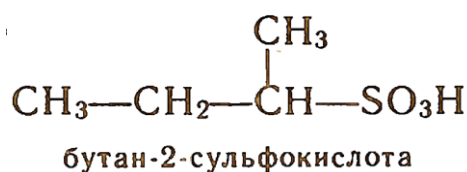
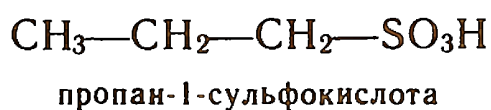
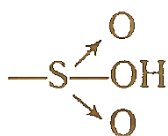
Монохлорамін також придатний для дегазації заражених ділянок шкіри.

Бойову техніку, озброєння та прилади дегазують розчинами моно- або дихлораміну або лужними розчинами гіпохлоритів.

Обмундирування, білизну та предмети озброєння можна дегазувати пароаміачним способом або тривалим кип'ятінням у розчині соди, іноді з добавкою прального порошку.

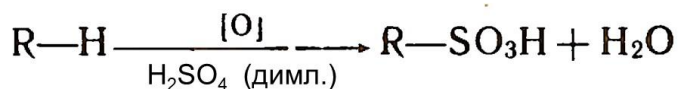
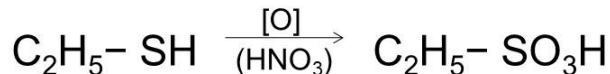
4.1.3. СУЛЬФОКИСЛОТИ ТА СУЛЬФОХЛОРИДИ

Сульфокислоти - похідні вуглеводнів, у яких атом водню заміщений залишком сірчаної кислоти – сульфогрупою $-\text{SO}_3\text{H}$:

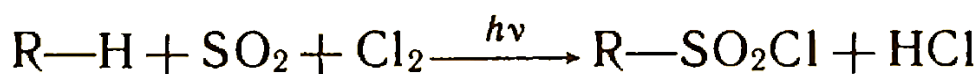


ОДЕРЖАННЯ

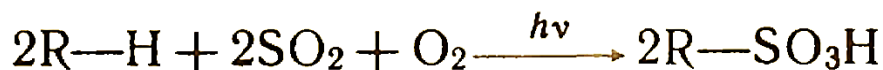
1. Окисленням в присутності концентрованої азотної кислоти або димлячої сірчаної кислоти:



2. Сульфохлоруванням:



3. Сульфоокисненням:



ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

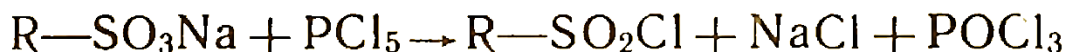
Сульфокислоти - кристалічні речовини, розчинні у воді. Гігроскопічні.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

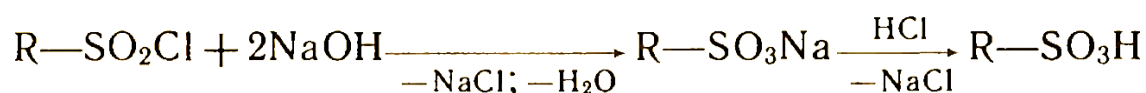
Алкансульфоокислоти є сильними кислотами. З лугами вони утворюють нейтральні солі - сульфонати:



При дії PCl_5 або $POCl_3$ на сульфоокислоти або їх солі утворюються відповідні сульфохлориди:



Сульфохлориди при омиленні лугами легко перетворюються в солі сульфоокислот, а останні при дії мінеральних кислот - в сульфоокислоти:



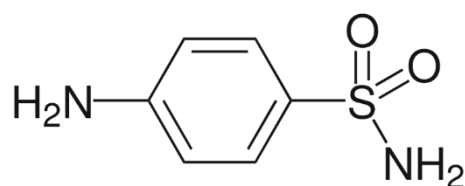
Взаємодією сульфохлоридів з надлишком аміаку одержують сульфаміди $R-SO_2NH_2$

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Вищі сульфонати ($C_{14}-C_{18}$) $R-SO_3Na$ застосовуються як поверхнево-активні і миючі речовини, емульгатори і флотаційні реагенти.

Вищі сульфаміди ($C_{14}-C_{18}$) $R-SO_2NH_2$ є вихідними продуктами в синтезі деяких високоякісних миючих засобів, відбілювачів, емульгаторів і масел.

Сульфаніламід (лат. Sulfanilamidum) –

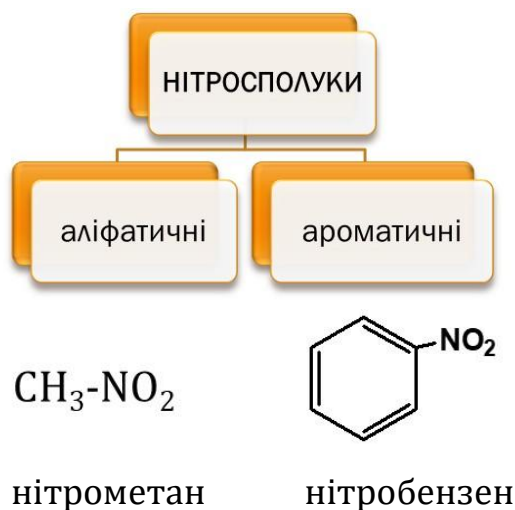


антибактеріальний препарат з групи сульфаніламідів, також відомий як **стрептоцид**. Білий дрібнокристалічний порошок слабкого смаку.

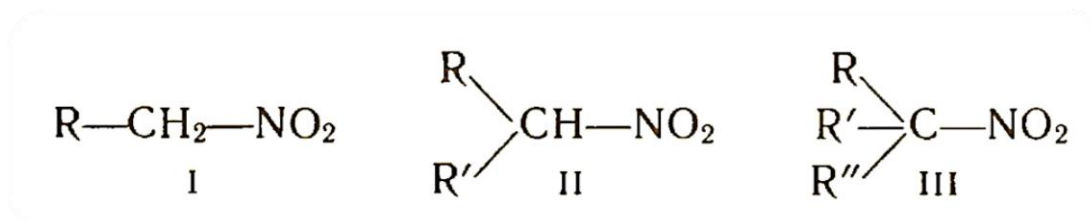
Тема 4.2. Нітрогенвмісні сполуки

4.2.1. НІТРОСПОЛУКИ. ХЛОРПІКРИН, МЕТОДИ ДЕГАЗАЦІЇ

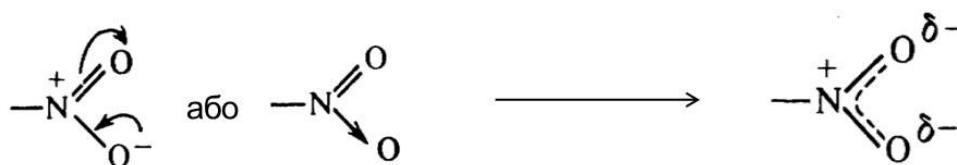
Нітросполуки - похідні вуглеводнів, в яких один або декілька атомів водню заміщені на одну або декілька нітрогруп ($-\text{NO}_2$): $\text{R}-\text{NO}_2$.



В залежності від атома карбону, з яким пов'язана нітрогрупа, розрізняють **первинні (I), вторинні (II) і третинні (III)** нітросполуки:

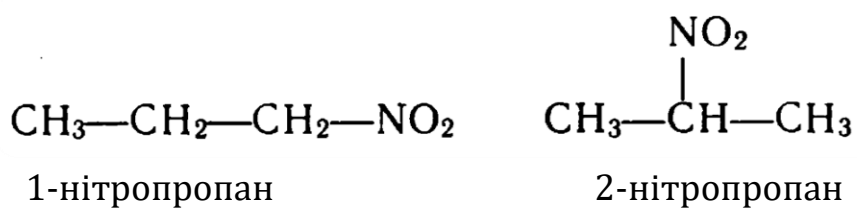


Будову нітрогрупи можна представити наступними структурами, що допускають наявність двох різних зв'язків нітроген - оксиген: подвійний і семи полярний:



НОМЕНКЛАТУРА

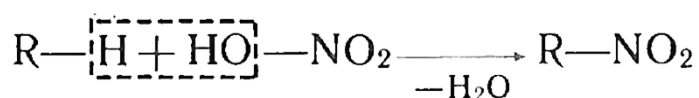
Нітросполуки називають за систематичної номенклатури додаванням приставки нітро- до назви відповідного вуглеводню:



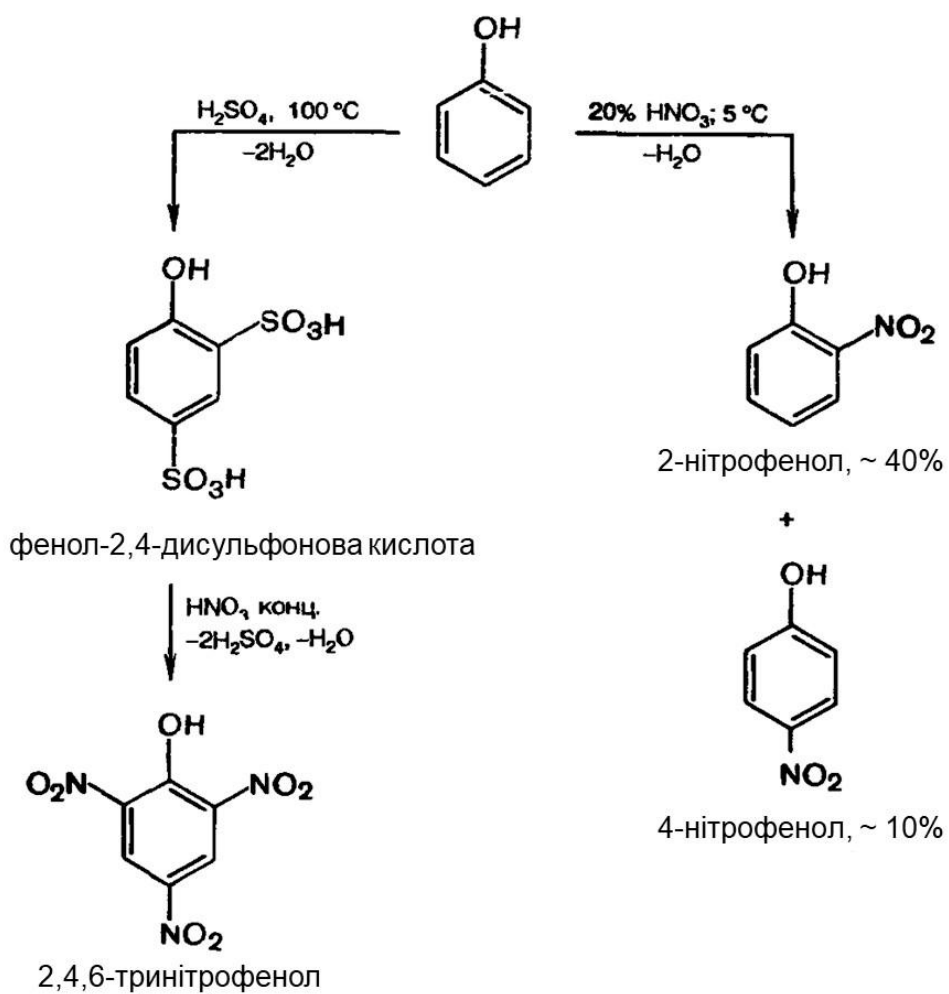
ОДЕРЖАННЯ

1. Нітрування парафінів

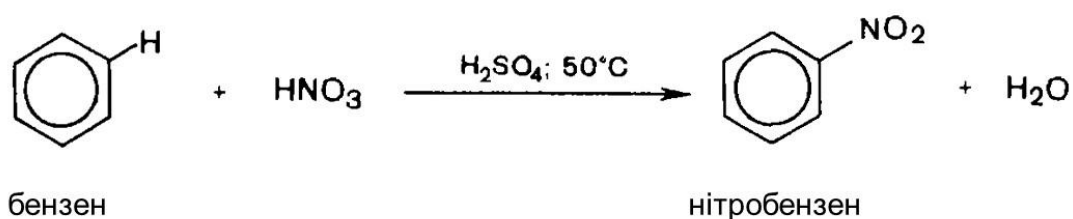
Нітросполуки отримують парофазним або рідкофазним нітруванням парафінів:



2 Нітрування фенолу

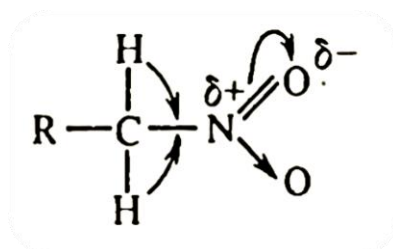


3. Нітрування ароматичних сполук

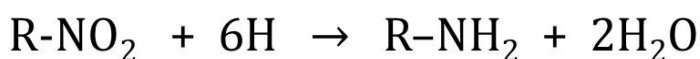


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛІФАТИЧНИХ НІТРОСПОЛУК

Хімічні властивості нітросполук визначаються наявністю подвійного та семіполярного зв'язків між нітрогеном та оксисеном в нітрогрупі. Зсування електронної густини в бік оксисену призводить до утворення часткового позитивного заряду на нітрогені та підвищує рухливість гідрогенів на α -карбоні вуглеводневого радикалу:

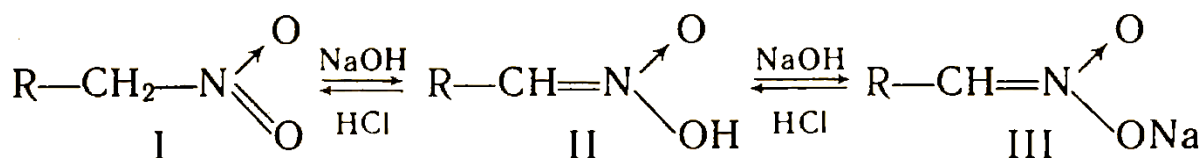


1. Відновлення до амінів:



2. **Нітрогрупа**, будучи сильним акцептором електронів, **сприяє рухливості водневих атомів** при α -карбоні.

Рухливістю атомів водню обумовлено існування двох таутомерних форм первинних і вторинних нітросполук (третинні нітросполуки цими властивостями не володіють): нормальної будови (нітроформа I) та ізобудови (аци-нітроформа II):

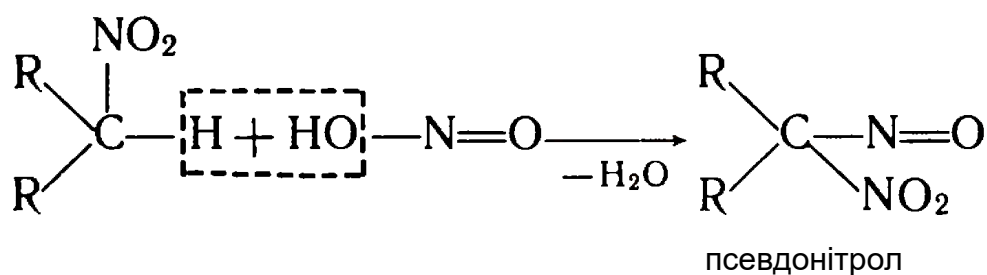
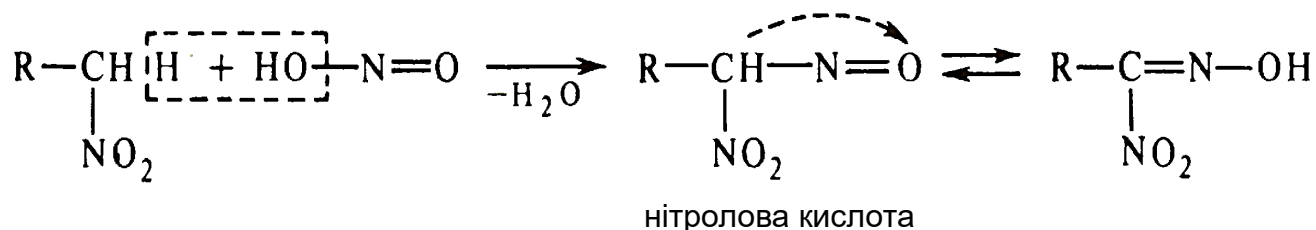


Аци-нітроформа (нітронова кислота), володіє кислими властивостями.

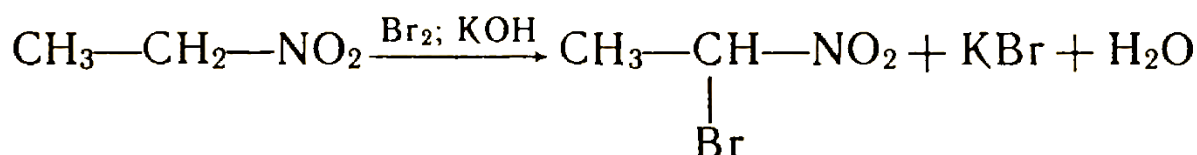
У лужному середовищі вона утворює сіль (III), зрушуючи рівновагу вправо. При підкисленні йде зворотний процес: спочатку утворюється вільна аци-нітроформа, потім вона ізомеризується в звичайну нітроформу.

Нейтральні речовини, які при дії лугів дають солі ізомерних сильних кислот, називаються псевдокислотами.

За рахунок рухомих водневих атомів йде взаємодія первинних і вторинних нітросполук з **азотистою кислотою**:



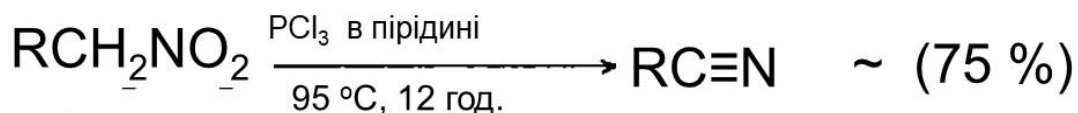
3. При **галогенуванні** первинних і вторинних нітросполук утворюються α -галогеннітросполуки:



4. Первинні нітросполуки при **нагріванні з концентрованою сірчаною кислотою** утворюють суміш карбонової кислоти та гідроксиламіна (реакція Е. Бамбергера):

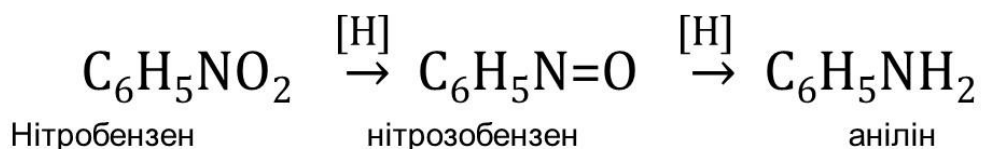


5. При обробці первинних нітросполук трихлоридом фосфору, розчиненим в піридині, вони перетворюються до відповідних нітрilів:

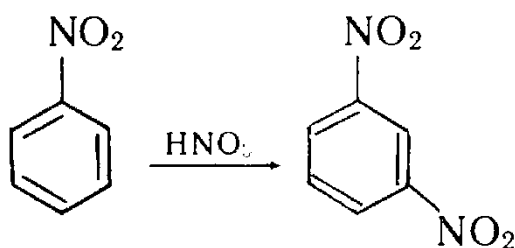


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРОМАТИЧНИХ НІТРОСПОЛУК

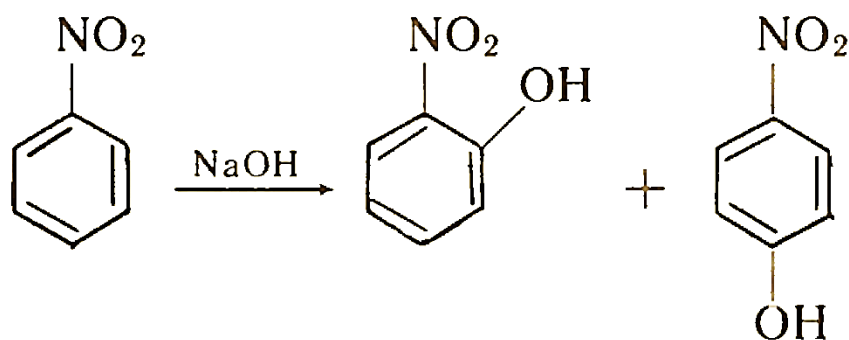
Хімічні властивості ароматичних нітросполук визначаються наявністю нітрогрупи і бензенового кільця, які впливають один на одного. Для них характерні реакції відновлення і заміщення:



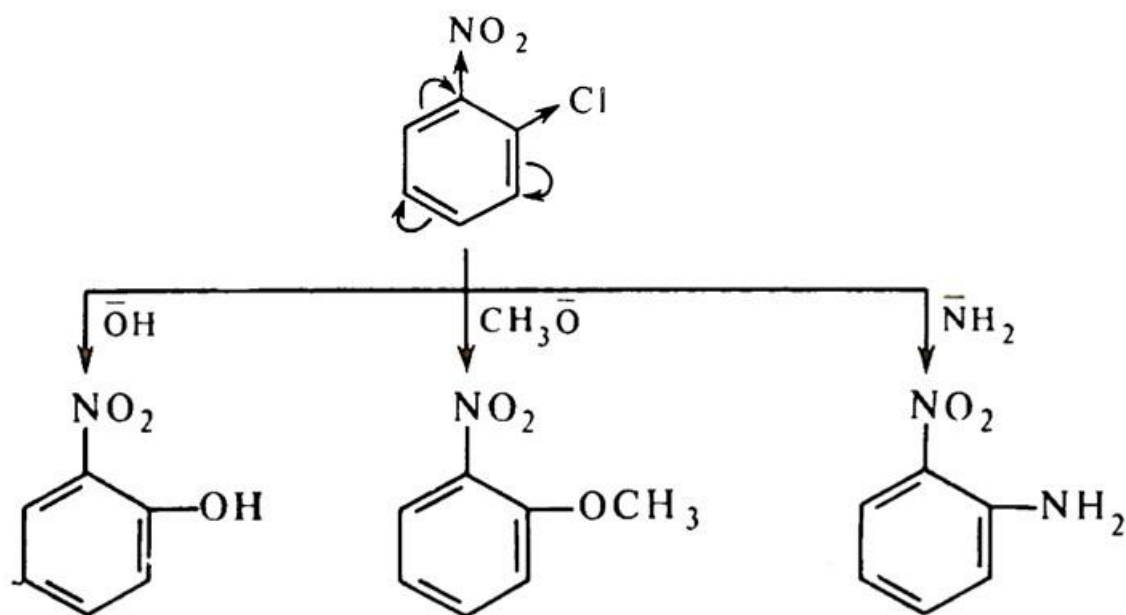
У реакціях електрофільного заміщення нітрогрупа ускладнює вступ нового заступника в бензенове ядро (орієнтація в мета-положення):



б) У реакціях нуклеофільного заміщення нітрогрупа сприяє вступу нового заступника в ядро (орієнтація в орто- і пара-положення):

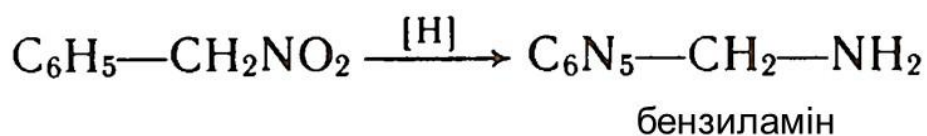


Якщо в бензольному кільці в о- або п-положенні до нітрогрупи знаходиться атом галогену, то він набуває високу рухливість і може легко замінюватися на нуклеофільні агенти:

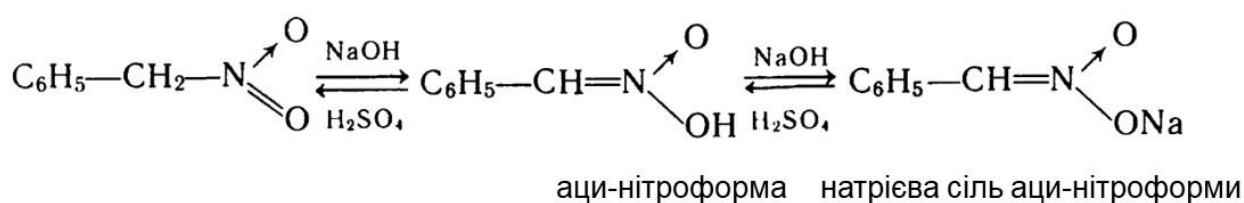


о-нітрофенол о-метоксинітробензен о-аміонітробензен

Нітросполуки з нітрогрупою в бічному ланцюзі при відновленні утворюють аміни:



З лугами такі нітросполуки (подібно аліфатичним нітросполукам) можуть давати солі аци-нітроформи:



Ця реакція служить для відокремлення нітросполук з нітрогрупою в бічному ланцюзі від нітросполук з нітрогрупою в ядрі.

ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ НІТРОСПОЛУК

Нітрометан $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ - безбарвна легко рухома рідина з $t_{\text{кип}} = 101,2^\circ\text{C}$.

Основне застосування нітрометану:

- ✓ як розчинник (наприклад, ефіроцелюлозних лаків, вінілових полімерів, цианоакрилатів (суперклеї), деяких фарб), для екстракції ароматичних вуглеводнів, **у виробництві хлорпікрину, деяких вибухових речовин;**
- ✓ як реактивне паливо
- ✓ в якості палива для гоночних болідів - «nitro», «Top fuel».

Нітрометан отруйний. При вдиханні парів або ковтанні вражає печінку і нирки, центральну нервову систему. Наркотик, що володіє також судомною дією і післядією.

Нітроетан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$ - рідина з $t_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$.

Вживається як розчинник і як вихідний продукт у синтезі оцтової кислоти.

Нітропарафіни застосовуються як вулканізатори (в гумовій промисловості), при отриманні пластмас і багатьох органічних сполук.

Нітробензен $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$ Вихідна сировина у виробництві аніліну, ароматичних азотовмісних сполук (бензидин, хінолін, азобензен), розчинник ефірів целюлози, компонент полірувальних складів для металів. Застосовується як розчинник і м'який окислювач. В основному використовується як прекурсор для виробництва аніліну.

Похідні нітробензену використовуються в якості вибухових речовин і як компоненти ракетного палива.

У парфумерії - як запашник або фіксатор запаху. Сам нітробензен раніше випускали під назвою «гірко-мигдалевого» або «мірбанового» масла.

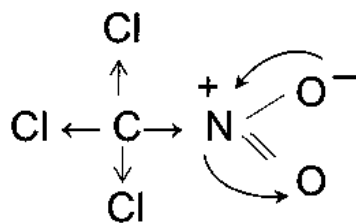
Деякі похідні нітробензену використовуються в складі лаків і фарб, в медицині.

Нітробензен легко всмоктується через шкіру, надає сильну дію на центральну нервову систему, порушує обмін речовин, викликає захворювання печінки, окислює гемоглобін.

2,4,6-Тринітротолуен (тротил) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ - жовті кристали з $t_{\text{пл}} = 80,6^\circ\text{C}$. Використовується як сильна вибухова речовина бризантної дії. Вибухає тільки від детонації.

Трихлорнітрометан (хлорпікрин) $\text{CCl}_3\text{-NO}_2$, використовують в органічних синтезах і для боротьби з гризунами в зерносховищах.

Хлорпікрин - сильна задушлива отруйна речовина. Тріхлорнітрометан водою не гідролізується, що пояснюється просторовою будовою його молекули:

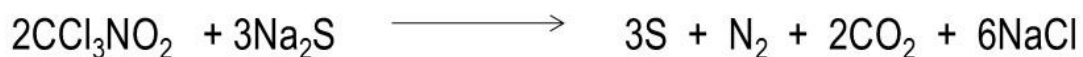


Дія хлорпікрину як інгаляційної отрути проявляється швидше, ніж при отруєнні фосгеном.

Перші ознаки інгаляційного отруєння хлорпікрином полягають в роздратуванні порожнини глотки, кашлі, блювоті (звідси назва «блювотний газ»), легкій наркотичній дії (подібно хлороформу) і в депресіях. Сильне отруєння призводить до набряку легенів. Смертельна доза - 2 мг/л при експозиції 10 хв. При цій концентрації смерть настає протягом декількох хвилин.

Дегазація хлорпікрину

Хлорпікрин повністю руйнується при дії сульфідів натрію в спиртовому розчині. Можливі два варіанти:



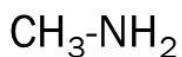
Взаємодію зі спиртовим розчином сульфідів натрію слід вважати єдиною можливою реакцією для дегазації хлорпікрину. Замість спиртових розчинів придатні також водні розчини з добавкою поверхнево-активних речовин.

4.2.2. АМІНИ. АЗОТИСТІ ІПРИТИ, МЕТОДИ ДЕГАЗАЦІЇ

Аміни - продукти заміщення атомів водню у вуглеводнях на аміногрупи - NH_2

Ці сполуки можна розглядати і як похідні аміаку, в молекулі якого один або кілька атомів водню заміщені алкільними радикалами. Залежно від цього розрізняють первинні (I), вторинні (II) і третинні (III) аміни:

первинні



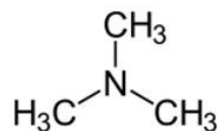
метиламін

вторинні



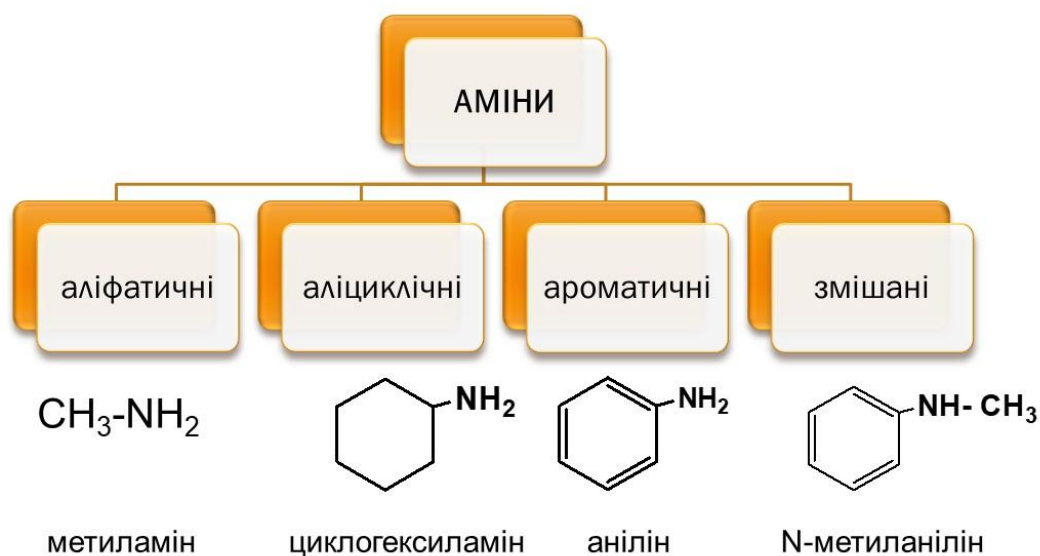
диметиламін

третинні

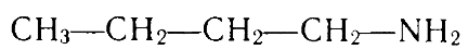


триметиламін

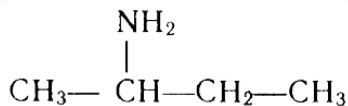
Аміни, які містять в молекулі дві аміногрупи, називаються діаміни.



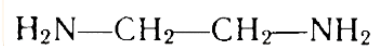
За систематичною номенклатурою назви амінів утворюють додаванням слова амін або діамін до назви відповідного вуглеводню:



1-амінобутан
(бутіламін)
бутанамін-1



2-амінобутан
(втор - бутіламін)
бутанамін-2

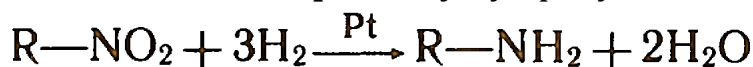


1,2-діаміноетан
(етилендіамін)

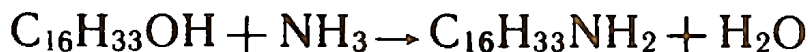
АЛІФАТИЧНІ АМІНИ

Одержання

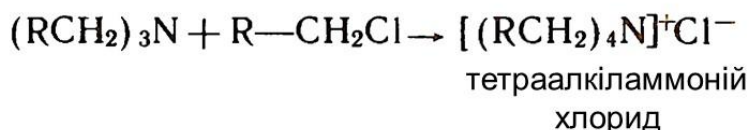
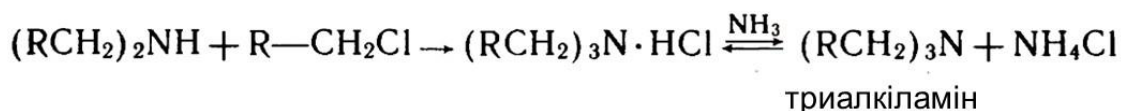
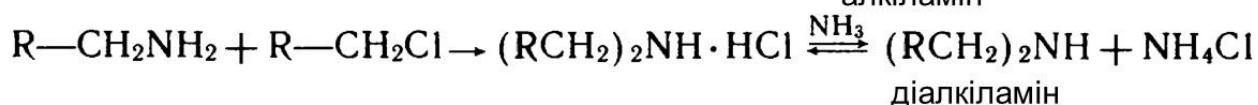
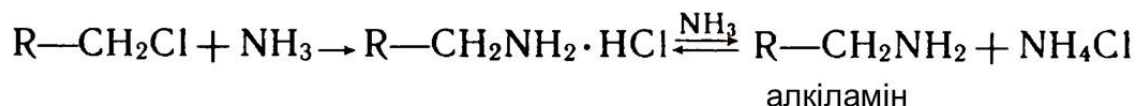
1. **Відновлення нітросполук** у присутності каталізаторів (Pt, Pd, Ni):



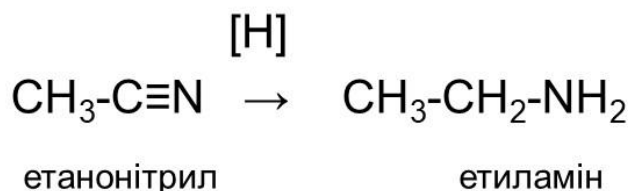
або пропускання суміші парів спирту та аміаку при 300 ° С над Al_2O_3 :



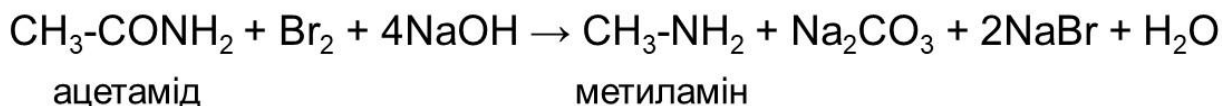
2. **Амінування галогеналкілів** в спиртовому розчині :



3. **Отримання з нітрилів.** При відновленні нітрилів (з'єднань, що містять в молекулі ціаногрупу $-\text{CN}$) також виходять первинні аміни:

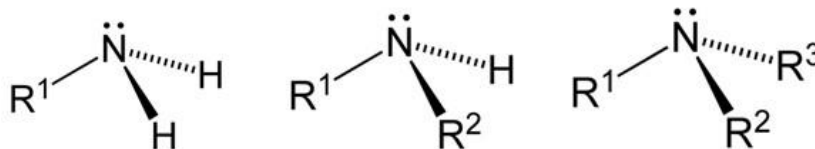


4. **Отримання з амідів.** Обробка амідів галогенами в лужному середовищі дозволяє отримувати первинні аміни без домішок вторинних і третинних амінів.

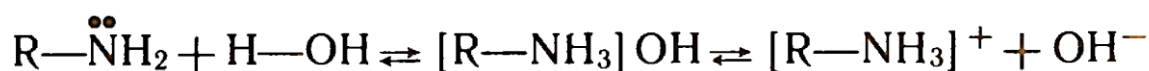


ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Властивості амінів визначаються **аміногрупою**, азот якої містить **неподілену пару електронів**. Тому аміни, подібно аміаку, проявляють основні властивості.



У водних розчинах аміни, приєднуючи протон, утворюють амонійні сполуки:

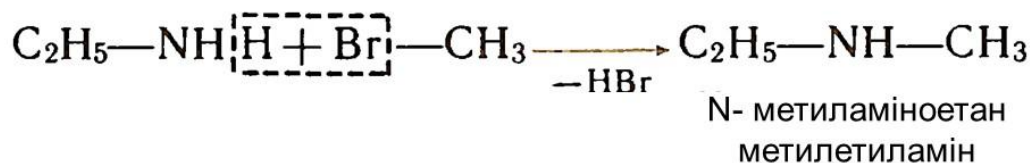
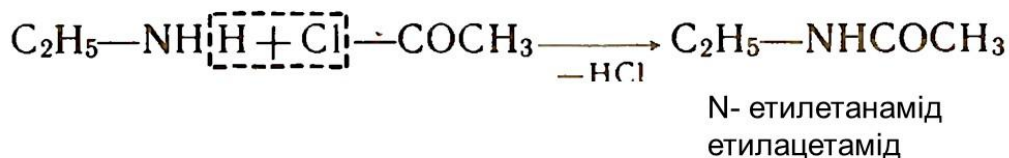


Ці розчини мають лужну реакцію, оскільки містять в надлишку іони OH^- .

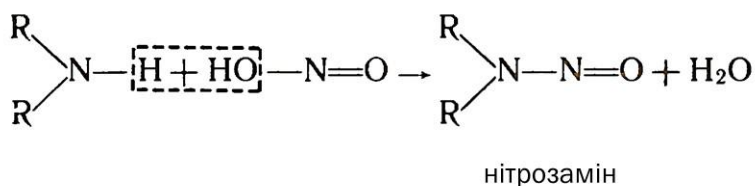
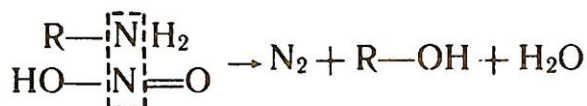
1. Аміни, володіючи основними властивостями, реагують з кислотами з утворенням солей:



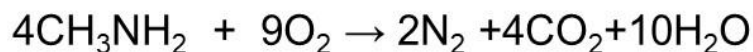
2. Реакції алкілювання та ацилювання:



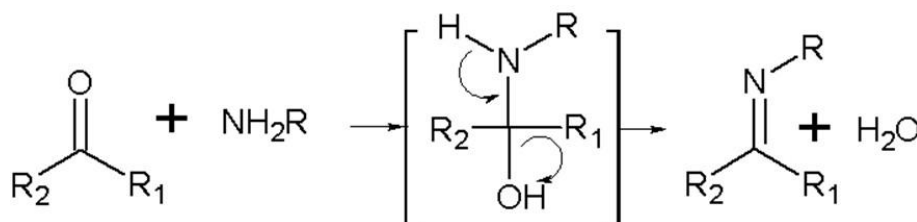
3. Азотиста кислота реагує з первинними і вторинними амінами :



4. При горінні амін виділяє, крім води і вуглекислого газу, ще й азот:



5.Конденсація первинних амінів з альдегідами і кетонами призводить до утворення **імінів** або так званих **основ Шиффа** - з'єднань, що містять фрагмент -N=C< :



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Метиламін (амінометан) CH_3NH_2 - газ.

Використовується при синтезі лікарських препаратів і барвників антрахінонового ряду. Токсичний, при інгаляції викликає сильне подразнення шкіри, очей і верхніх дихальних шляхів. Вдихання метиламіну призводить спочатку до порушення, а потім до пригнічення центральної нервової системи. Смерть може наступити від зупинки дихання.

Диметиламін (N-метіламінометан) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ - газ. Застосовується як прискорювач вулканізації каучуку і як вихідний продукт при отриманні високоефективних лікарських препаратів (аміназин та ін.). Використовувався у виробництві хімічної зброї (табуна).

Диетиламін $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ - Безбарвна рідина зі специфічним запахом. Для отримання присадок до моторних палив і олив, затверджувачів епоксидних смол, прискорювачів вулканізації, барвників, флотореагентів, репелентів (наприклад, діетілтолуамід), пестицидів, лікарських засобів (наприклад, кордіаміну, новокаїну), інгібіторів корозії (наприклад, N, N-діетілмочевина, дінітробензоат діетіламмонія). Також використовується для отримання LSD-25.

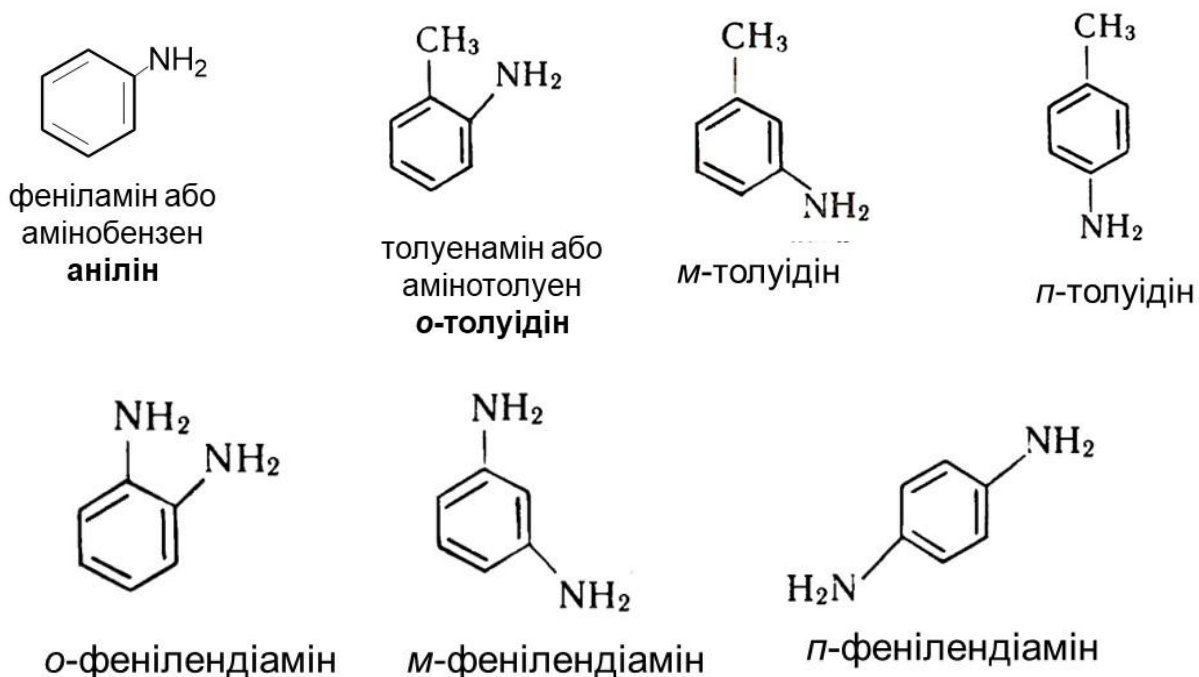
Етилендіамін (1,2-діаміноетан) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - Рідина без кольору з запахом аміаку, димить при контакті з вологим повітрям. Це широко використовуваний будівельний блок в хімічному синтезі, так що вже 1998 року його виробництво становило 500 млн кг.

Вищі аміни $(\text{C}_{12}\text{-C}_{20})$ можна вводити в ущільнюючі склади, замазки, дорожні покриття і т. д. Вони покращують адгезію матеріалів до вологих поверхонь. Ці аміни виявилися хорошими інгібіторами корозії сталі, алюмінію та інших металів.

Вищі жирні аміни застосовуються в лакофарбовій і гумовій промисловості. Четвертинні солі таких амінів можуть використовуватися як катіоноактивні ПАР.

Гексаметилендіамін (1,6-діаміногексан) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ кристалічна речовина. Вступаючи в реакцію поліконденсації з адипінової кислотою, утворює синтетичне поліамидное волокно - анід (у США, Франції та Італії воно називається **найлон**).

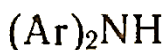
АРОМАТИЧНІ АМІНИ



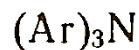
Ароматичні аміни, як і аміни аліфатичного ряду, можуть бути первинними (I), вторинними (II) і третинними (III):



I



II

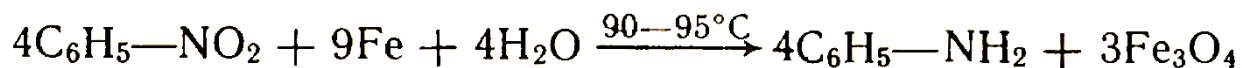


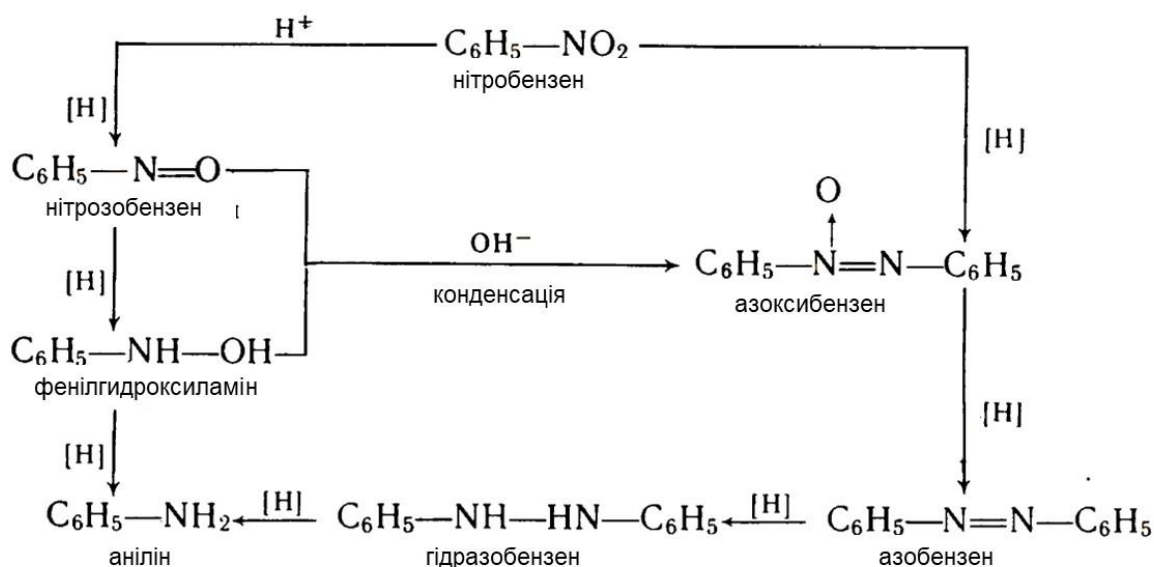
III

ОДЕРЖАННЯ

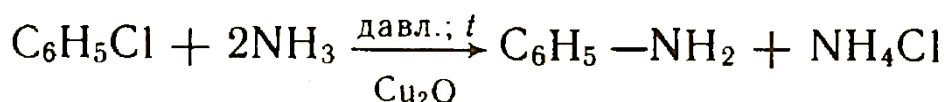
1. Відновлення нітробензену

Відновлення нітробензолу чавунними стружками в присутності електроліту (FeCl_2):



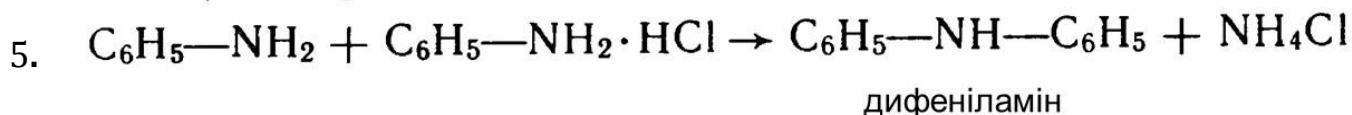


3.3 ароматичних галогенопохідних і аміаку:



4. Вторинні ароматичні аміни і жирно-ароматичні аміни Ar_2NH і Ar—NH—Alk , отримують:

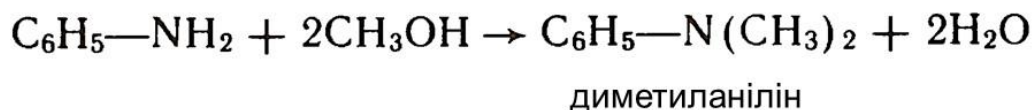
нагріванням первинних ароматичних амінів з їх солями:



Алкілуванням первинних ароматичних амінів за допомогою спиртів або галогенопохідних:



6. Третинні ароматичні і жирно-ароматичні аміни (Ar_3N , $\text{Ar}_2\text{N—Alk}$, ArN—Alk_2) часто отримують **алкілуванням або арилюванням первинних або вторинних ароматичних амінів:**



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

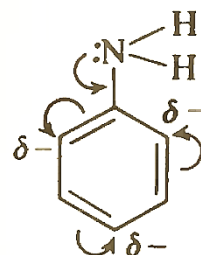
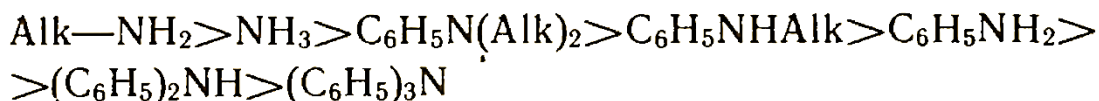
1. Анілін, володіючи основними властивостями, утворює з кислотами солі, наприклад:



Однак **ароматичні аміни мають меншу основність, ніж аліфатичні**. Це обумовлено сполученням

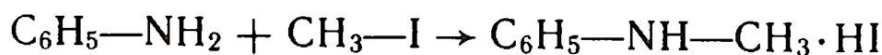
вільної електронної пари атома азоту з π -електронною системою бензенового кільця. Таке поєднання знижує здатність вільної пари пов'язувати протон при взаємодії аніліну з кислотами.

Розташувавши аміни в міру ослаблення основності, отримаємо наступний ряд:



Чим більше атомів водню в молекулі аміаку заміщено на бензенові кільця, тим нижче основність утворених ароматичних амінів.

2. Ароматичні аміни, як і аміни жирного ряду, вступають **в реакції алкілювання та ацилювання**. В першому випадку утворюються алкільні, а в другому - ацильні похідні. Ацильні похідні аніліну називаються аніліди:

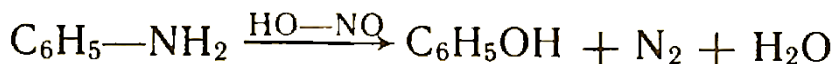


йодистоводневий метиланілін

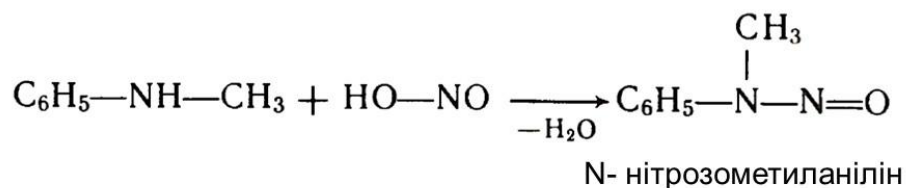


ацетиланілід

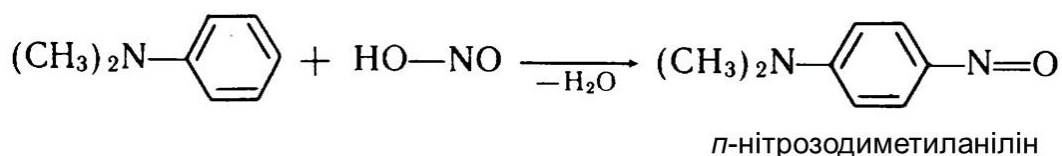
3. Ароматичні аміни, в залежності від того, чи є вони первинними, вторинними або третинними, по-різному взаємодіють **з азотистою кислотою. Первинні аміни утворюють феноли**:



Вторинні аміни, подібно аліфатичним амінам, з азотистою кислотою дають нітрозаміни:

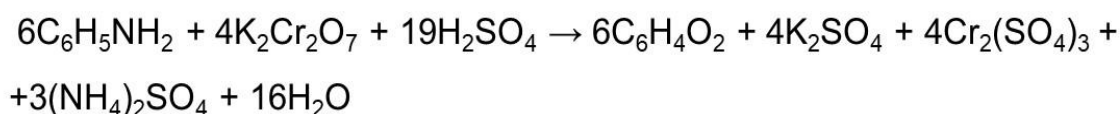


Взаємодія **третинних амінів** з азотистою кислотою призводить до отримання **p-нітрозосполук з нітрозогрупою в ядрі**:



4. Ароматичні аміни на відміну від амінів аліфатичного ряду, легко окислюються. Наприклад, хромова суміш перетворює анілін в «чорний анілін» - барвник чорного кольору, який застосовується в техніці. Пігмент «глибоко-чорний» використовується для фарбування полімерів.

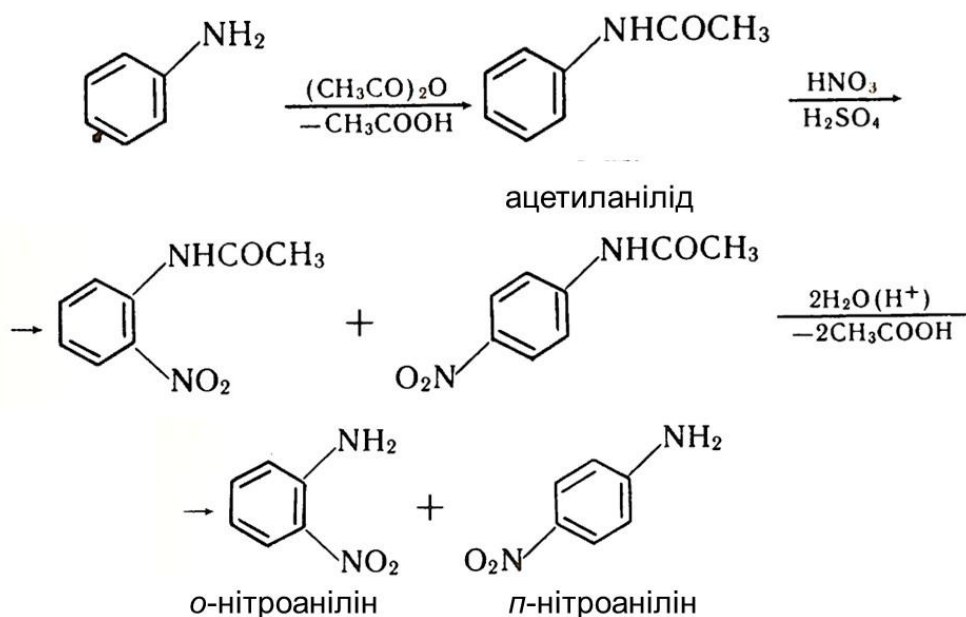
Класична реакція окислення аніліну дихроматом калію в кислому середовищі часто використовується як якісна реакція на анілін:



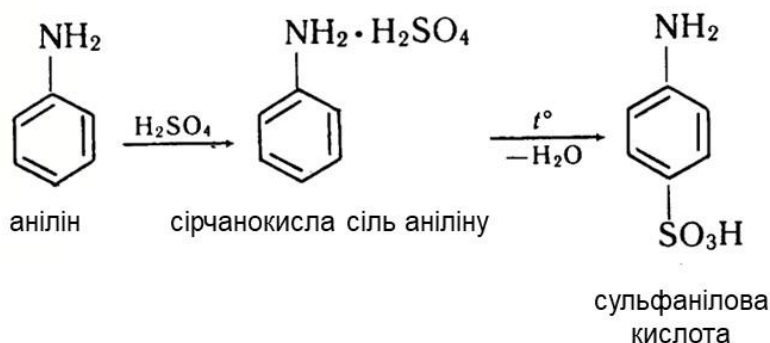
Забарвлення розчину змінюється від темно-синього до чорного.

Інша дуже чутлива якісна реакція на анілін: окислення аніліну хлорним вапном, при якому з'являється фіолетове забарвлення.

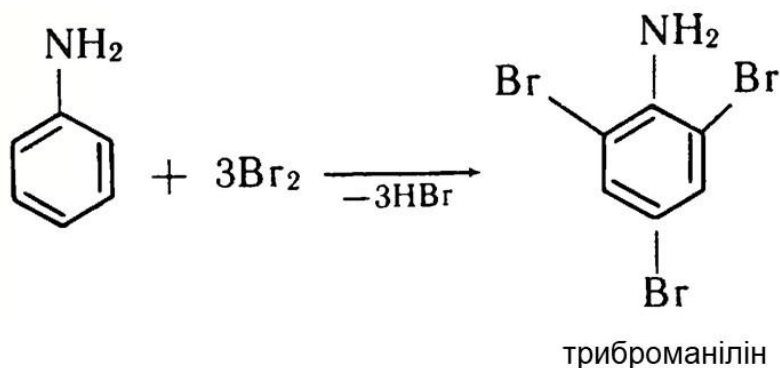
5. Ароматичні аміни легко вступають в реакції електрофільного заміщення. Однак аміногрупа, надає настільки сильний вплив на бензенове ядро, що при деяких реакціях електрофільного заміщення, наприклад при нітруванні, може статися окислення молекули аніліну. Тому аміногрупу перед нітруванням попередньо «захищають» ацилюванням:



6. Дія сірчаної кислоти



7. Галогенування



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Анілін (феніламін) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ - безбарвна рідина, швидко темніє при зберіганні в результаті окислення; $t_{\text{кип}} = 184,4^\circ\text{C}$. Застосовується в виробництві анілінових барвників, фармацевтичних препаратів, прискорювачів вулканізації і антиоксидантів. **Отруйний.**

N,N-диметиланілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - рідина з $t_{\text{кип}} = 194^\circ\text{C}$. Використовується у виробництві барвників і вибухових речовин.

Толуїдини (толуенаміни) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ - ізомери. п-толуїдін - кристалічна речовина; $t_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$. Решта ізомерів - рідини. Застосовуються у виробництві барвників.

Сульфанілова кислота $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ - кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 290^\circ\text{C}$ широко використовується як аніліновий барвник, в медицині (для отримання сульфамідних препаратів - стрептоциду, норсульфазолу, сульфадимезину, етазолу та ін.). Може застосовуватися в якості прискорювача твердіння бетону.

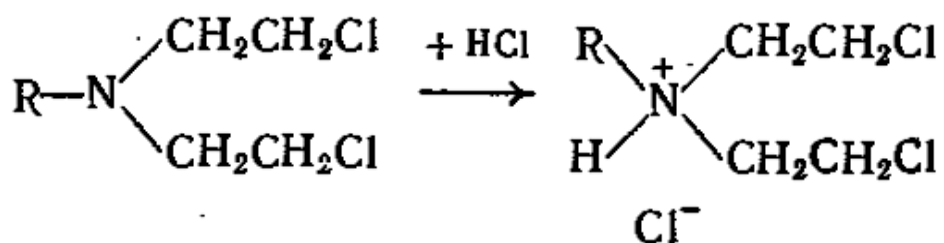
Азотисті іприти R-N (CH₂CH₂Hal)₂

Через подібність молекулярної структури цих сполук з іпритом та аналогічної фізіологічної дії ці сполуки називають азотистими іпритами.

Шкірно-наривна дія цих сполук пов'язана з наявністю в молекулі двох галогеналкільних груп. Подовження вуглецевого ланцюга галогеналкільних груп веде до зменшення токсичності, яка знижується і в тому випадку, коли атоми галогену займають інше положення, ніж 2.

У порівнянні з іпритом азотисті іприти володіють більш сильною загальноотруйною дією.

Через наявність у атома азоту неподіленої пари електронів ці сполуки виявляють координаційно-ненасичений характер. Вони володіють лужною реакцією, утворюють четвертинні амонієві основи і солі:

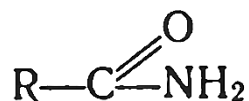


Ці солі також токсичні, як і вихідні основи. Вони добре розчиняються у воді і можуть застосовуватися для зараження води. Для ідентифікації галогенованих амінів служать їх солі з пікриною, фосфорномолібденовою, вольфрамовою кислотами, так як вони представляють собою речовини, які добре кристалізуються та володіють чіткою температурою плавлення.

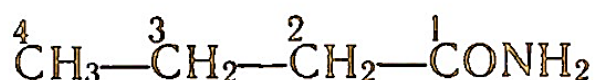
Дегазація азотистих іпритів найбільш ефективно виконується за допомогою **спиртових розчинів сульфїду натрію**.

4.2.3. АМІДИ КИСЛОТ. ОТРУЙНІ РЕЧОВИНИ ПСИХОХІМІЧНОЇ ДІЇ. ЛСД

Аміди кислот - продукти заміщення гідроксильної групи карбонових кислот аміногрупою (або водню в аміаку ацильною групою):



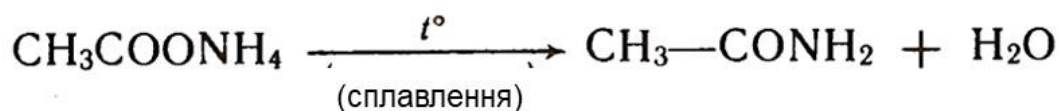
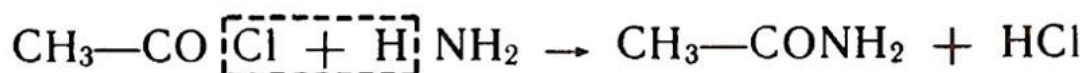
Номенклатура. Назви амідів складають від систематичної назви відповідної кислоти заміщенням закінчення -ова на -амід:



бутанамід (бутаноїламід)

ОДЕРЖАННЯ

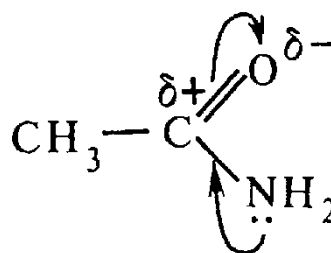
Аміди кислот отримують дією аміаку на хлорангідриди, ангідриди, складні ефіри або при сплавленні амонійних солей карбонових кислот:



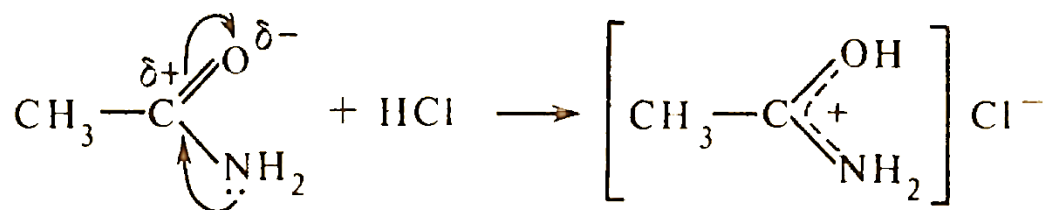
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

На відміну від аміаку у амідів **основні властивості виражені слабо.**

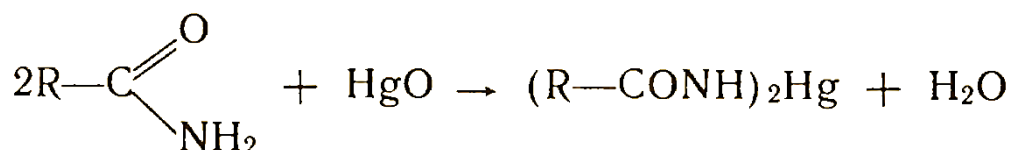
Це пояснюється впливом кислотного залишку - аціла, карбонильна група якого відтягує вільну пару електронів від атома азоту:



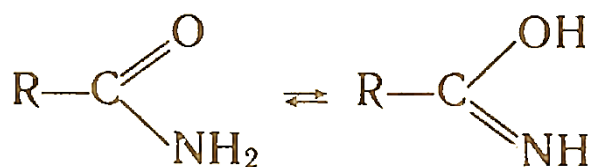
1. Утворення солей з сильними мінеральними кислотами



2. Водень аміногрупи здатний заміщатися на метал, **проявляючи слабо виражені кислі властивості:**

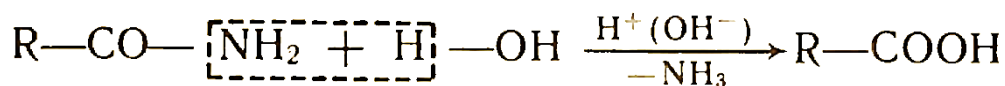


При цьому можлива внутрішньо молекулярна **амідо-імідна таутомерія:**

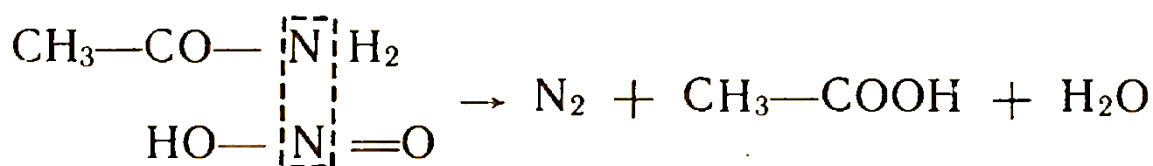


Таким чином, амідни проявляють досить слабкі кислі властивості і ще більш слабкі основні.

3. При кип'ятінні з водою в присутності кислот або лугів амідни піддаються **гідролізу:**



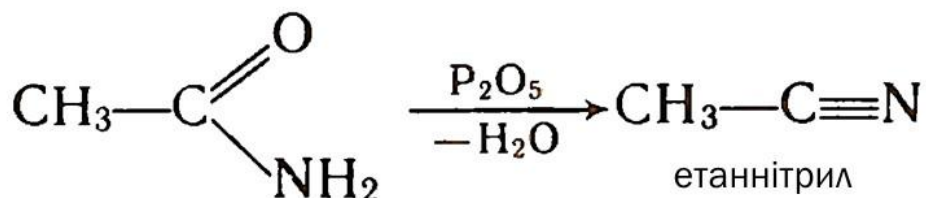
4. Дія азотистої кислоти на амідни призводить до виділення вільного азоту:



5. Відновлення до амінів



6. Дія сильних водовіднімаючих засобів:



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Аміди - пластифікатори паперу, штучної шкіри, екстрагенти деяких радіоактивних металів, сировина в виробництві полімерів, проміжні продукти в синтезі фарб та сульфамідних препаратів та інш.

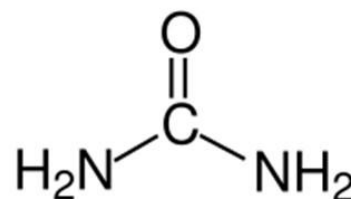
Ацетамід (етанамід) - кристалічна речовина з $T_{\text{пл}} = 83^\circ\text{C}$. Легко розчиняється у воді, спирті, гліцерині. Використовується як розчинник для багатьох органічних сполук. Застосовується також у виробництві паперу, шкіри та інших виробів.

Формамід - амід мурашиної кислоти, найпростіший карбоксамід - перший член гомологічного ряду амідів карбонових кислот. Формамід використовується в якості сировини **у виробництві синильної кислоти** (дегідратація формаміду) і **мурашиної кислоти** (гідролізом формаміду).

За токсичного ефекту формамід нагадує диметилформамід: **здатний проникати через неушкоджену шкіру, подразнює шкіру і слизові оболонки, має загальнотоксичну і ембріотоксичну дію**, викликає ураження печінки, нервової і серцево-судинної системи, може накопичуватися в організмі.

Сечовина (карбамід) - діамід вугільної кислоти. Білі кристали, розчинні у полярних розчинниках (воді, етанолі, рідкому аміаку).

Сечовина є великотоннажним продуктом, використовується:



1. **як азотне добриво** (вміст азоту 46%);

2. синтез сечовино-альдегідних (в першу чергу **сечовино-формальдегідних**) смол, які широко використовуються в якості адгезивів у виробництві деревно-волокнистих плит (ДВП) і меблевому виробництві;

3. похідні сечовини - **ефективні гербіциди**;

4. **для очищення димових газів** теплових електростанцій, котелень, сміттєспалювальних заводів, дизельних двигунів внутрішнього згоряння від оксидів азоту.

5. Карбамід зареєстрований в якості **харчової добавки E927b**. Використовується, зокрема, у виробництві жувальної гумки.

6. Сечовина використовується як **антипіреновий компонент в складах вогнезахисних покриттів по текстильних матеріалах та деревині**

ЛСД , **LSD** - діетиламід d-лізергінової кислоти - напівсинтетична психоактивна речовина.

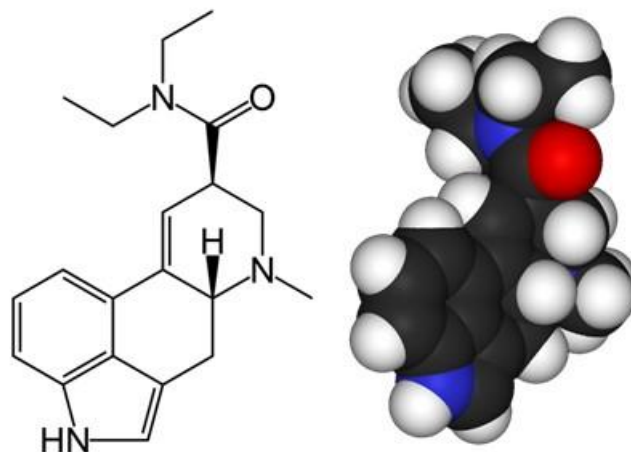
Хімічні назви:

N, N- діетиламід лізергінової кислоти;

N, N- діетіллізергоіламід.

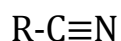
На початку 80-х років 20-го століття повсюдно поширився і активно використовується до сих пір метод просочення паперових носіїв. На відміну від застосованих раніше крапельного нанесення ЛСД на аркуш паперу або картону, при даній методиці паперовий носій занурюється в розчин препарату, що забезпечує отримання більш однорідного продукту.

Потім ці листи розрізають на невеликі квадрати (0,25-1 см²), що містять 30-50 мкг речовини. На поверхні листів часто наносяться різноманітні малюнки.

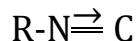


4.2.4.НІТРИЛИ ТА ІЗОЦІАНІДИ. СИНІЛЬНА КИСЛОТА, МЕТОДИ ДЕГАЗАЦІЇ

Нітрили – це органічні сполуки, які мають в своїй структурі вітрильну групу $-\text{C}\equiv\text{N}-$. Нітрили (ціаніди) і ізоціаніди є ізомерними сполуками: у молекулі нітрила алкільна група пов'язана з карбоном, а в ізоціаніді - з азотом.



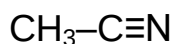
нітрил



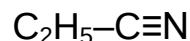
ізоціанід

НОМЕНКЛАТУРА

Назви нітрилів за систематичної номенклатури утворюються з найменувань вуглеводнів з додаванням слова нітрил як закінчення або ціанід і назви радикала:

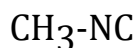


етаннітрил або метилціанід

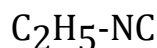


пропаннітрил або етилціанід

Ізоціаніди зазвичай називають, виходячи з назви радикалів. За систематичною номенклатурою до назви радикала додають слово ізоціанід:



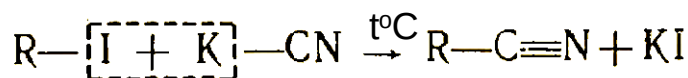
метилізоціанід



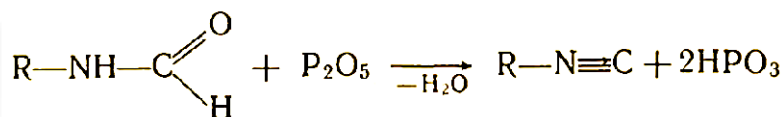
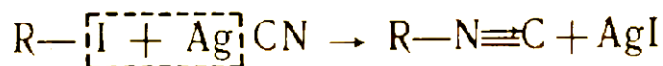
етилізоціанід

ОДЕРЖАННЯ

1. Нітрили можна отримувати дегідратацією амідів карбонових кислот дією P_2O_5 або взаємодією галогеноалкілів з ціаністим калієм:



Ізоціаніди отримують нагріванням галогеналкілів з ціанідом срібла або при дії P_2O_5 на алкілформаміди:



алкілформамід

Різні результати при дії KCN і AgCN можна пояснити тим, що ціаніди лужних металів містять іони ціану CN⁻, а ціанід срібла – ковалентно зв'язані атоми срібла.

Будова

Нітрили і ізоціаніди мають потрійний вуглець-азотний зв'язок, що складається з одного σ-зв'язку і двох π-зв'язків:



У нітрилів атоми вуглецю і азоту віддають в загальне користування для утворення цих зв'язків по три електрона.

В ізоціанідах атом азоту віддає чотири електрона, а вуглець тільки два, надаючи в той же час вільну р-орбіталь для електронів азоту. Таким чином, в угрупованні NC один з зв'язків є донорно-акцепторний:



Зв'язок C≡N характеризується великою міцністю і високою полярністю.

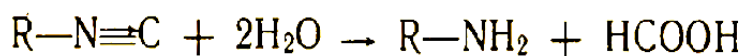
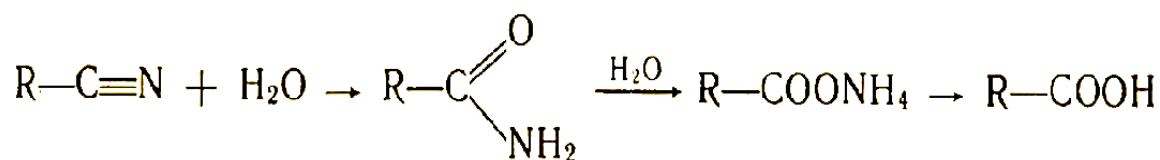
Фізичні властивості. Нижчі нітрили, що містять в молекулі до 11 атомів вуглецю, - рідини, нерозчинні у воді (за винятком етан- і пропаннітрилів). Вищі нітрили - тверді кристалічні речовини.

Ізоціаніди - отруйні рідини. Їх температури кипіння нижче, ніж у ізомерних їм нітрилів.

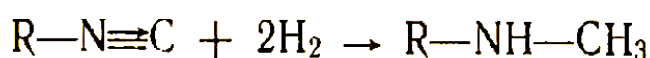
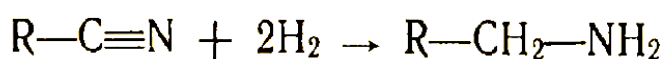
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За хімічною поведінкою нітрили і ізоціаніди сильно відрізняються.

1. Нітрили (в присутності мінеральних кислот або лугів) і ізоціаніди (в присутності тільки мінеральних кислот) піддаються **гідролізу**, утворюючи різні продукти: нітрили дають спочатку амід, а потім карбонові кислоти, а ізоціаніди - первинні аміни і мурашину кислоту:



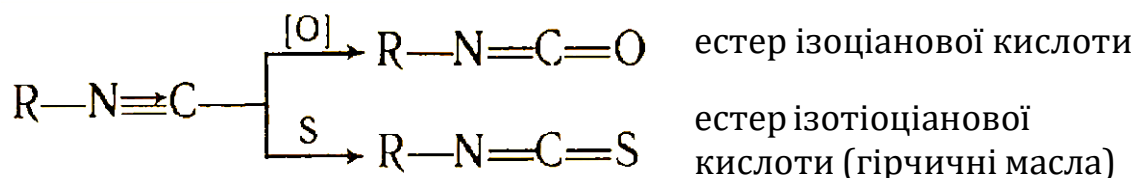
2. Нітрили і ізоціаніди при **відновленні** утворюють відповідно первинні і вторинні аміни:



3. При нагріванні до 250°C ізоціаніди перегрупувуються в нітрили:



4. Реакції приєднання ізоціанідів



Реакція нітрилів з пероксидом водню призводить до утворення амідів:



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Ацетонітрил (етаннітрил) CH_3CN - рідина з характерним ефірним запахом, застосовується як розчинник і як вихідний продукт для синтезу багатьох органічних сполук.

Акрилонітрил (пропеннітрил) $\text{CH}_2 = \text{CH-CN}$ - рідина, застосовується для отримання синтетичного волокна, що замінює вовну (в США - орлон, акрил), володіє хорошою термо- і світлостійкістю і високими фізико-механічними показниками.

Акрилонітрил використовується при виробництві бутадієннітрильного синтетичного каучуку (СКН), що має високу масло- і бензостійкість.

Нітрили отруйні для людини внаслідок пригнічення функції перенесення кисню з крові до клітин.

Токсична дія проявляється як при вдиханні парів нітрилів, так і при попаданні в організм через шкіру або шлунково-кишковий тракт.

Токсичність нітрилів збільшується з ростом довжини вуглеводневого радикала і ступеня розгалуженості вуглецевого ланцюга.

Ненасичені нітрили більш токсичні, ніж насичені.

Протиотрутою служать амлінітрил, тіосульфат натрію і глюкоза.

Синильна кислота HCN . Отруйна дія синильної кислоти і її солей (ціанідів) однакова. Отруйна дія галогенціанів пояснюється виділенням ціаністого водню в організмі.

Загальноотруйної дії ціанисті сполуки, що мають значення як ОВ, діють переважно як інгаляційні отрути. У рідкому вигляді вони здатні дифундувати через шкіру. Крапля синильної кислоти, що потрапила в організм через слизову оболонку або через рану, вбиває людину. Смерть при отруєнні синильною кислотою настає в результаті паралічу дихального центру.

Фізичні властивості. Чиста синильна кислота - безбарвна, прозора рідина, застигає при -13°C в волокнисту кристалічну масу. ***Вона володіє своєрідним дурманним запахом, який в сильному розведенні нагадує запах гіркої мигдалю і часто, внаслідок паралічу нюхових нервів, не відчувається (!).***

Синильна кислота знаходиться в рідкому стані в вузькому інтервалі температур. Через низьку температуру кипіння і високого тиску пара вона при звичайній температурі дуже летюча. Рідка синильна кислота горить майже безбарвним або злегка забарвленим в фіолетовий колір полум'ям.

З водою синильна кислота змішується в усіх відношеннях, її можна

виділити з розчинів перегонкою або пропусканням струму повітря. Вона легко розчинна в органічних розчинниках - спиртах, ефірі, галогеналканах, бензині і рідких вуглеводнях, фосфорорганічних сполуках і в таких ОВ, як хлор і бромціан, фосген, а також трихлористий миш'як. Подібні суміші в першу світову війну застосовували для підвищення відносної щільності пара синильної кислоти.

Текстильні волокна і пористі матеріали дуже легко адсорбує пари синильної кислоти. Провітрюванням можна видалити лише близько 75% адсорбованої кислоти.

Поверхні рідин, харчові продукти, а також цегла, бетон і деревина теж адсорбують пари синильної кислоти. Пари синильної кислоти дуже сильно дифундують через пористі стінки і інші подібні матеріали. Ціаністий водень дифундує навіть через неушкоджену яєчну шкарлупу.

Синильну кислоту під час відсутності повітря можна зберігати тривалий час - місяцями і навіть роками. Однак іноді відбувається її розкладання, що супроводжується вибухом. Вибухи, що відбуваються під час зберігання синильної кислоти, є результатом швидкої, некерованої її полімеризації.

Тепло, що виділяється в початковій стадії полімеризації, розкладає синильну кислоту до газоподібних продуктів, наслідком чого є підвищення тиску і вибух. Полімеризації сприяють невеликі кількості води, аміаку і лугів. Волога синильна кислота в залізних ємностях полімеризується негайно. Початок полімеризації зовні проявляється в тому, що прозора рідина стає жовтою, потім коричневою і, нарешті, випадає коричневий осад, який перетворюється в буро-чорну масу і заповнює весь об'єм рідини.

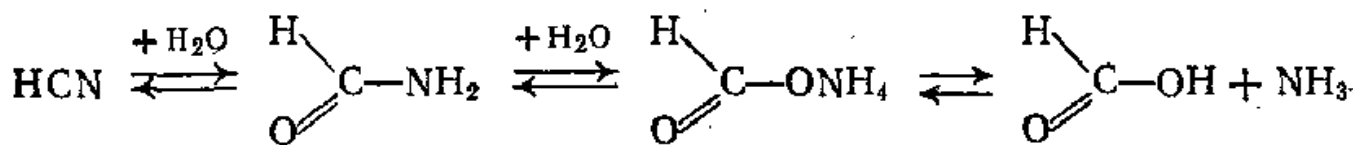
Полімерна синильна кислота являє собою конгломерат буро-чорних, аморфних на вигляд пластівців. При дії розчином лугу виділяється аміак і утворюється розчин глибокого коричневого забарвлення. Після появи жовтого або коричневого забарвлення полімеризація може проходити в певних умовах настільки швидко, що робота з таким зразком синильної кислоти може стати небезпечною.

Для зберігання рідку синильну кислоту стабілізують відповідними речовинами. Кислотні стабілізатори - сірчана, фосфорна, оцтова і щавлева кислоти і хлорангідриди, а за певних умов також галогенціани - стабілізують синильну кислоту на необмежений термін. Їх стабілізуюча дія заснована на зв'язуванні аміаку або ціаністого амонію, що утворюються при аутокаталітичному гідролізі, а також на придушенні іонізації синильної кислоти.

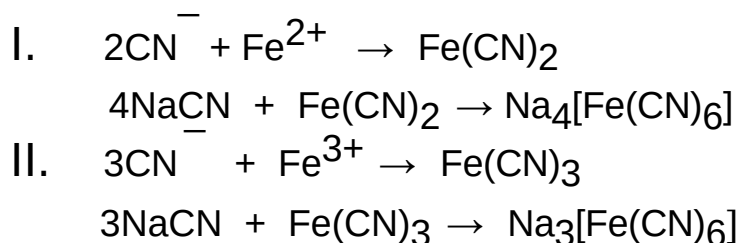
Солі синильної кислоти, які отримують пропусканням ціаністого

водню в розчині відповідних гідроксидів, зазвичай добре розчиняються у воді і настільки ж отруйні, як і вільна кислота. Ціаніди лужних металів у водних розчинах мають лужну реакцію.

Синильна кислота гідролізується в водних розчинах вже при звичайній температурі. Кінцевим продуктом гідролізу є мурашина кислота:



Синильна кислота і багато її солей є відмінними комплексоутворювачами. У лужному середовищі вони реагують з солями важких металів, наприклад, з сульфатами заліза і міді, з утворенням відповідних комплексних сполук:



Утворення таких комплексів можна використовувати для **дегазації рідкої синильної кислоти і води, що містить ціаніди**, тому що утворюються сполуки неотруйні і нелеткі.

У фільтрах протигазів для звільнення вдихуваного повітря від синильної кислоти зазвичай застосовують солі міді і цинку.

Тема 4.3. Елементоорганічні сполуки

4.3.1.ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Атом карбону здатний утворювати хімічний зв'язок майже з усіма елементами Періодичної системи.

Сполуки, в молекулах яких атом карбону безпосередньо пов'язаний з атомом елемента, називають елементоорганічними. Вони становлять особливу область хімічної науки – елементоорганічну хімію, яка знаходиться на межі між хімією органічною та неорганічною. При цьому сполуки карбону з деякими елементами, званими «органогенами» (C, H, O, N, S), вважають просто органічними.

Властивості елементоорганічних сполук визначаються природою елемента, пов'язаного з карбоном. За характером зв'язку C–E (E-елемент) все елементоорганічні сполуки ділять на **дві групи: похідні неперехідних і перехідних елементів**.

Елементоорганічні сполуки, що мають ковалентний зв'язок C–E, є похідними неперехідних елементів. В їх утворенні беруть участь електрони зовнішньої оболонки атома, тобто s- і p-електрони.

Всі елементоорганічні сполуки неперехідних елементів можна розділити на три групи:

1. **Сполуки елементів з більшою електронегативністю, ніж карбон.** (Наприклад, органічні похідні фосфору, миш'яку тощо, де електронна хмара в результаті поляризації зміщена в бік атома елемента в зв'язку C–E.
2. **Сполуки елементів з меншою електронегативністю, ніж карбон.** Це стосується в основному органічних похідних металів (металоорганічні сполуки). В цьому випадку електронна хмара зміщена в бік карбону в зв'язку C–E. Від величини такого зміщення залежить реакційна здатність елементоорганічних сполук.
3. **Сполуки з неполярним або малополярним зв'язком C–E.** Такий зв'язок з карбоном утворює, наприклад, кремній.

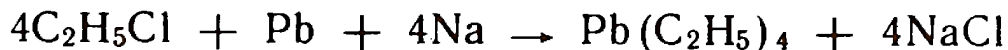
Таким чином, хімічна поведінка елементоорганічних сполук може бути різною. Одні з них досить інертні сполуки, а інші – високо реакційні.

Металоорганічні сполуки (МОС) за своєю будовою ділять на **прості, наприклад $Zn(CH_3)_2$, і змішані (C_2H_5MgBr).**

Номенклатуру цих сполук складають з назв радикалів, пов'язаних з елементом, і назви самого елемента (для простих елементоорганічних сполук): CH_3-Na - метилнатрій; $(C_2H_5)_2Zn$ - диетилцинк; в разі змішаних елементоорганічних сполук: C_2H_5MgCl - хлорідмагнійетил.

Органічні сполуки елементів IV групи, будучи електрононасиченими, не взаємодіють з багатьма речовинами (киснем, галогенами, карбонільованими сполуками).

Стосовно **свинець- і оловоорганічних сполук**, найбільш відомий **тетраетилсвинець** $Pb(C_2H_5)_4$, який використовується в якості антидетонатора для моторного палива. У промисловості його отримують взаємодією натрійсвинцового сплаву з хлоретаном:

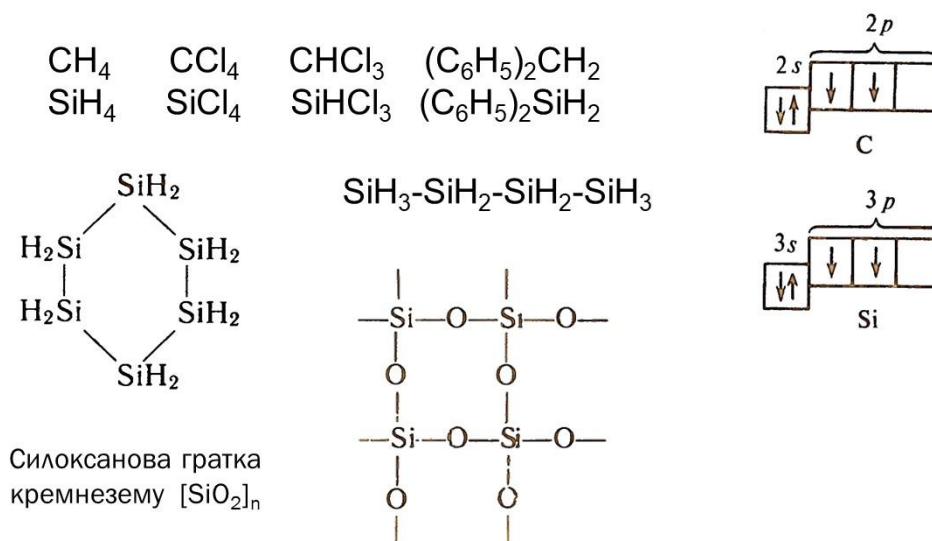


Свинець- і оловоорганічні сполуки останнім часом знаходять застосування в якості інсектицидів і фунгіцидів.

На основі цих сполук можна отримувати полімерні речовини, що володіють високою активністю по відношенню до цвілевих грибків і мікробів. Тому їх можна використовувати як захисні покриття для металів, деревини, бетону, текстильних та інших матеріалів.

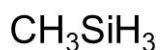
Фарби та лаки на їх основі застосовують для захисту підводних частин суден від обростання морськими організмами. Скло, метал, дерево і інші будівельні матеріали, покриті такими речовинами, набувають високу стійкість до дії цвілевих грибків в тропічних умовах.

4.3.2. КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

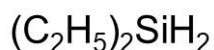


КЛАСИФІКАЦІЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

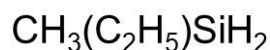
1. Алкілсилани $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$



метилсилан



диетилсилан

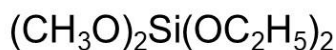


метилетилсилан

2 Ефіри ортокремнієвої кислоти (алкоксилани або алкілсилікати)

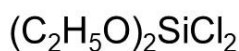


тетраетоксисилан



диметоксидиетоксисилан

3. Алкокси(арилокси*) галогенсилани $(\text{RO})_n\text{SiX}_{4-n}$



Диетоксидихлорсилан

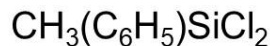


метокситрихлорсилан

5. Алкіл (арил) галогенсилани (органогалогенсилани) $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$

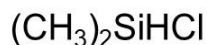


метилтрихлорсилан



метилфенілдихлорсилан

6. Алкіл (арил) галогенгідридсилани $\text{R}_n\text{HSiX}_{3-n}$



диметилхлоргідридсилан (диметилхлорсилан)

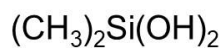
7. Алкіл (арил) гидроксисилани (силаноли) $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$



триметилсиланол



метилсилантриол



диметилсиландіол

8. Алкіл (арил) силіламіни (силазани) $R_nSi(NH_2)_{4-n}$



9. Алкілсиланоляти $RSi(OH)_2OMe$:



10. Низькомолекулярні органосилоксани:



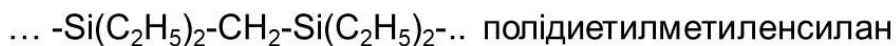
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ СПЛУКИ

В залежності від характеру зв'язку поділяються на класи:

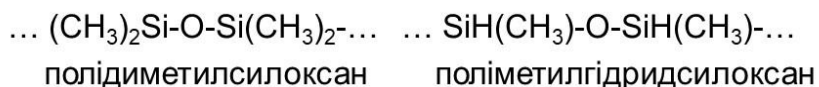
1. Сполуки зі зв'язками $-Si-Si-$ (поліорганосилани):



2. Сполуки зі зв'язками $-Si-C-Si-$ (поліорганокарбосилани)



3. Сполуки зі зв'язками $-Si-O-Si-$ (поліорганосилоксани або силікони):



4. Сполуки зі зв'язками $-Si-C-Si-O-$ (поліорганокарбосилоксани):



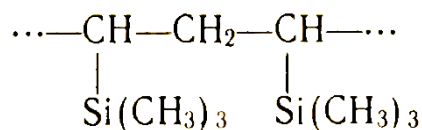
5. Сполуки зі зв'язками $-Si-O-Me-O-Si-$ (поліметалорганосилоксани)



6. Сполуки зі зв'язками $-Si-N-$, $-Si-P-$, $-Si-S-$, $-Si-N-Si-O-Si-$ та інш.:

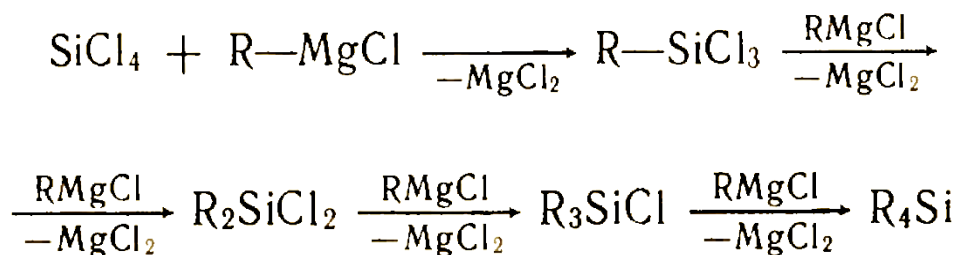


7. Сполуки з кремнієм в бічному ланцюзі (полікарбоорганосилани):

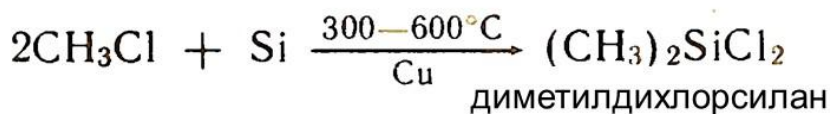


ОДЕРЖАННЯ

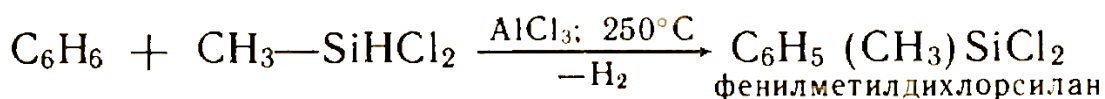
1. Синтез за допомогою Mg-органічних сполук (синтез Гриньяра)



2. Прямий синтез з галогенпохідних вуглеводнів та елементарного кремнію

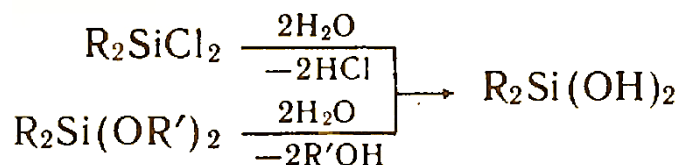


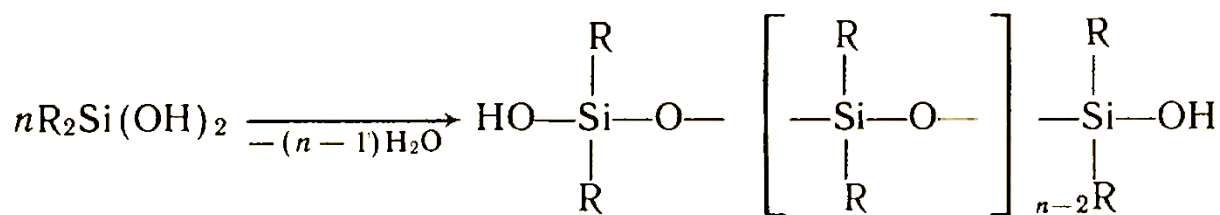
3. Термокаталітичне силіцирування



СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПЛУК (ПОЛІОРГАНOSИЛОКСАНІВ)

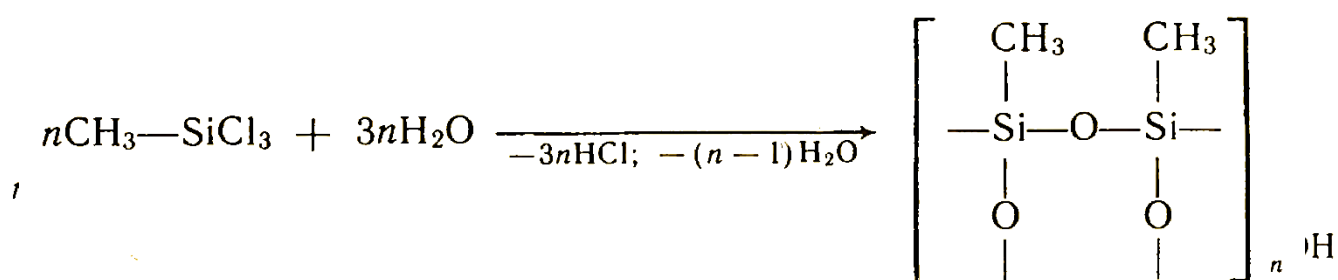
1. Гідроліз алкіл(арил)хлорсиланів або алкільних ефірів ортокремнієвої кислоти (гідролітична поліконденсація):



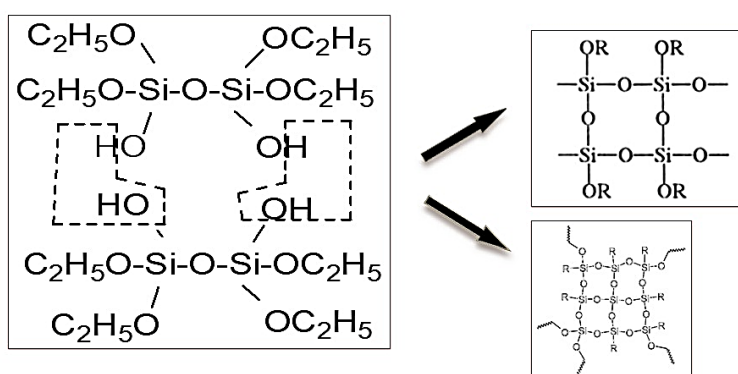
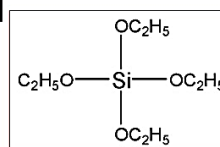
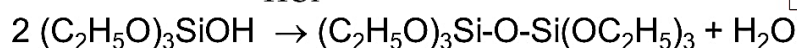
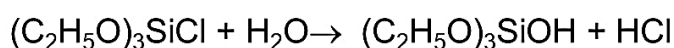
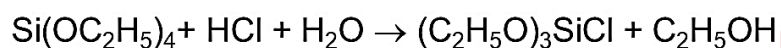


Диалкіл(диарил)дихлорсиланів гідролізуються до силандіолів, які утворюють **лінійні полімери**:

Трифункціональні похідні - алкіл(арил)трахлорсилани ($RSiCl_3$) або $RSi(OR)_3$ утворюють **розгалужені полімери**:



Хімічні властивості тетраетоксисилана (ТЕОС)



ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ

Чистий тетраетоксисилан ТЕОС (мономер) застосовується у виробництві оптичного та кварцового скла, оптоволоконних матеріалів, просвітління оптичних стекл, нанопорошків SiO_2 і ін.

Технічні продукти ЕТС (етилсилікати різних марок) використовують як:

- добавки для виробництва покриттів, які захищають поверхні підводних частин судів, гідротехнічних споруд, бурових платформ від обростання морськими або річковими організмами і рослинами;
- функціональна добавка для лаків і фарб з гарною адгезією до скла; компонент для приготування протипригарних фарб;
- сполучний компонент для виробництва жаростійких, хімічно - і атмосферостійких покриттів;
- модифікуюча добавка або присадка в емалеві фарби - утворює швидковисихаючі, термостійкі і водостійкі плівки з низьким ступенем усадки і зі стійким блиском;
- для виготовлення керамічних ливарних форм (технологія точного лиття по виплавлюваних моделях)
- для виробництва гідрофобізаторів, і атмосферостійких гідрофобних будівельних матеріалів;
- антисептичне просочування деревини;
- модифікуюча добавка для штукатурних, шпаклювальних розчинів;
- зміцнює бавовняну пряжу, зменшує усадку килимових виробів і надає їм стійкість до гниття і дії пилу;
- просочувальний склад для фільтрувальних тканин;
- для захисного просочення спецодягу.

ТЕОС і етилсилікати - малотоксичні, вибухо-, пожежонебезпечні продукти.

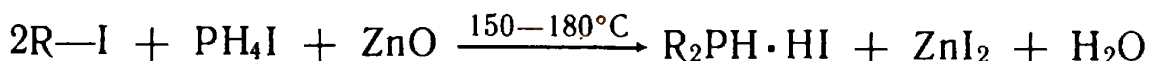
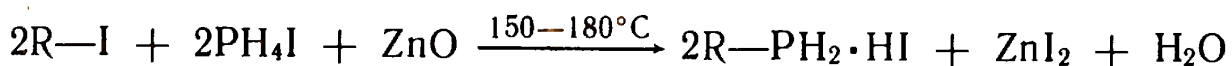
Метилсиліконат натрію ГКЖ-11 (водно-спиртовий розчин) призначений для надання водовідштовхувальних властивостей пористим матеріалам з цегли, мармуру, туфу, каменю, бетону, пінобетону, азбестоцементу, шиферу, черепиці, гіпсових виробів, ракушняка, мінеральних штукатурок, вапняку, і ін. Запобігає зростання мікроорганізмів, лишайників, грибків і плісняви на поверхні матеріалу.

Застосовується при виробництві гіпсоволокнистих плит як гідрофобізуюча і пластифікуюча добавка, в текстильній промисловості - для обробки ниток тканин для надання гідрофобних властивостей, а також хімічної стійкості, зберігаючи зовнішній вигляд і газо- і повітропроникність тканини.

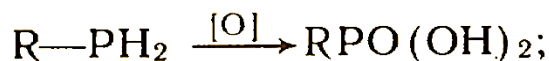
4.3.3. ФОСФОРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ (ФОС). ХІМІЧНА ЗБРОЯ. ОТРУЙНІ РЕЧОВИНИ НЕРВОВО-ПАРАЛІТИЧНОЇ ДІЇ

До фосфорорганічних сполук відносять нижчі алкілфосфіни ($R-PH_2$ -первинні, R_2PH -вторинні, R_3P -третинні) і похідні фосфових і фосфінових кислот.

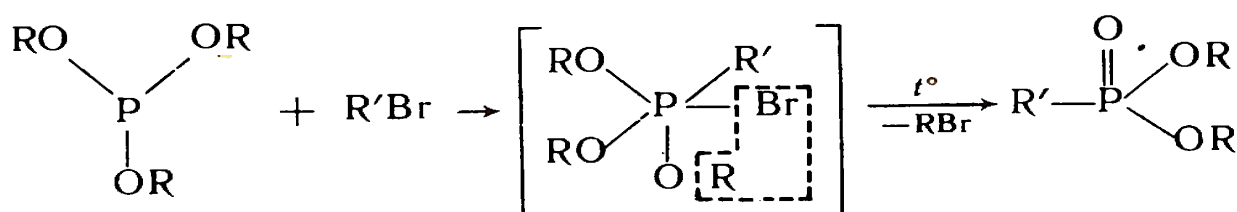
Первинні і вторинні алкілфосфіни отримують згідно таких реакцій:



Утворені алкілфосфіни при окисленні азотною кислотою перетворюються в **алкілфосфові і алкілфосфінові кислоти**:

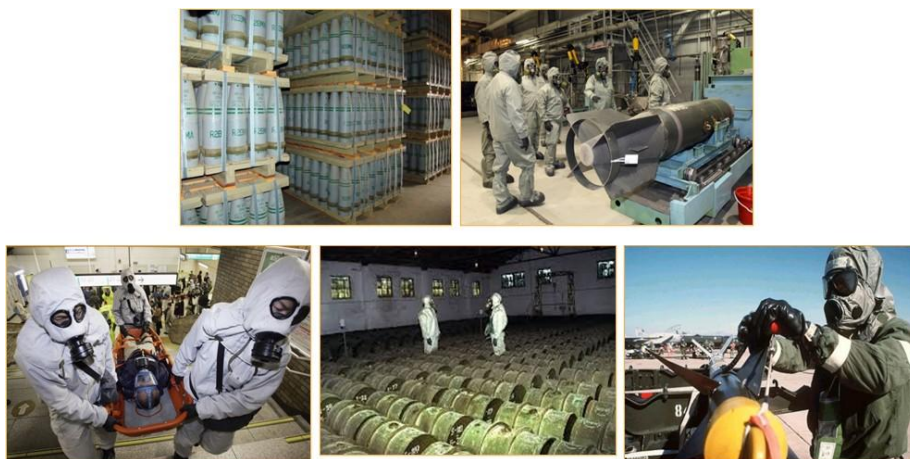


Ці кислоти можна розглядати як похідні ортофосфорної кислоти $P(O)(OH)_3$, в молекулі якої одна або дві гідроксильні групи заміщені на алкільні. Дією галогеналкілів на ефіри фосфористої кислоти, отримують ефіри алкілфосфової кислоти:



Ця реакція відома під назвою «перегрупування Арбузова». В результаті цієї реакції утворюється фосфор-карбоний зв'язок, а тривалентний фосфор переходить до п'ятивалентного стану. За допомогою перегрупування Арбузова отримують різні фосфорорганічні сполуки. Багато фосфорорганічних сполук мають дуже високу фізіологічну активність. Деякі з них знаходять застосування в якості найсильніших інсектицидів, наприклад **хлорофос $CCl_3-CH(OH)-PO(OCH_3)_2$** .

Фосфорорганічні сполуки (ФОС) широко використовуються для одержання хімічної зброї нервово-паралітичної дії (зарину, зоману, табуну)



ХІМІЧНА ЗБРОЯ

Класифікація бойових отруйних речовин за характером токсичної дії на організм:

Нервово-паралітичної дії — зарин, зоман, VX (Ві-Екс). Вони вражають нервову систему при дії на організм через органи дихання, при проникненні в пароподібному і краплинно-рідинному стані через шкіру, а також при потраплянні в шлунково-кишковий тракт разом з їжею і водою. Стійкість їх влітку більше доби, взимку — кілька тижнів і навіть місяців. Ці ОР найнебезпечніші. Для враження людини досить дуже малої їхньої кількості. Ознаками поразки є: слинотеча, звуження зіниць (міоз), утруднення дихання, нудота, блювота, судоми, параліч.

Шкірно-наривні — іприт, люїзит. Діють у краплинно-рідкому, аерозольному й пароподібному стані. При влученні на шкіру ураження виявляється через 4-8 годин. У легких випадках спостерігається почервоніння шкіри з наступним набряком і сверблячкою. У важких випадках утворюються міхурці, які через 2—3 дні лопаються й утворюються виразки. При відсутності інфекції гояться через 10—20 днів.

Загально-отруйної дії — синильна кислота, хлороціан. Уражують кров і нервову систему. При важкому отруєнні відчувається стиснення в грудях, почуття сильного страху, важкий подих, судоми, параліч подиху.

Задушливої дії — фосген; дифосген. Проявляються через 4-6 годин у вигляді сильного кашлю й спазмів у бронхах. Ознаками поразки є солодкуватий, неприємний смак у роті, кашель, запаморочення, загальна слабкість.

Психогенної дії — BZ (хінукліділ-3-бензілат), ЛСД (діетиламід лізергінової кислоти). Викликають тимчасові психози за рахунок порушення хімічної регуляції в центральній нервовій системі.

При попаданні в організм ці гази здатні викликати також розлад руху, зору, слуху, галюцинації. Поведінка ураженого аналогічна поведінці

хворого шизофренією. Газ ВЗ залежно від токсодози здатний присипляти людей і тварин.

Подразнювальні — CN (хлороацетофенон), CR (дибензоксазепін), CS (хлоробензальмалондинітрил). Викликають хімічні опіки на слизоватих оболонках очей і верхніх дихальних шляхах.

За леткістю:

- ✓ **стійкі ОР** (VX, зоман, іприт) зберігають свою уражуючу дію від декількох годин до декількох днів і навіть тижнів після застосування;
- ✓ **нестійкі ОР** (фосген, синильна кислота, хлороціан) діють від декількох хвилин до двох годин.

За тактичним призначенням:

- ✓ **смертельні** (для смертельної поразки чи виводу з ладу людей на тривалий термін), що тимчасово виводять з ладу (діють на нервову систему і викликають психічні розлади);
- ✓ **дратівні**;
- ✓ **навчальні**.

Ознаки застосування

У хімічних боєприпасах вони перебувають у рідкому або твердому вигляді. У момент бойового застосування ОР розпорошуються у вигляді крапель, пари (газів) або аерозолів (туманів і димів). При розриві снарядів, бомб, мін або ракет, начинених ОР, лунає удар, утворюється біла хмара. У випадку розсіювання за допомогою літака з'являється характерна смуга. На поверхні землі, будівель, одягу, рослин ОР осідають у вигляді маслянистих крапель, плям і патьоків. На поверхні води спостерігається масляниста райдужна плівка, а в снігові — поглиблення. Зелена трава жовтіє (буріє) і гине. При вдиханні зараженого повітря людина відчуває характерні запах і присмак.

Основні задачі застосування отруйних речовин

- ✓ уразити живу силу, аби знищити її чи тимчасово вивести з ладу, для цього використовують ОР нервово-паралітичної дії;
- ✓ пригнітити живу силу, аби тимчасово зменшити її боєздатність; це досягається використанням ОР шкіряно-нашивної та нервово-паралітичної дії;
- ✓ знесилити противника на значний проміжок часу завдяки використанню стійких ОР;
- ✓ забруднити місцевість, аби змусити противника залишити позиції або утруднити його пересування по певній території.

Для виконання цих задач можуть бути використані: ракети, авіація, артилерія, хімічні фугаси.

Засоби захисту органів дихання

Фільтруючі протигази і респіратори є основними засобами індивідуального захисту органів дихання, обличчя та очей від отруйних речовин (ОР), радіоактивного пилу (РП) і біологічних аерозолів. Принцип захисної дії їх заснований на попередньому очищенні (фільтрації), вдихуваного людиною повітря від різних шкідливих домішок. Найпростіший засіб захисту органів дихання — протипилова тканинна маска і ватно-марлева пов'язка.

Фізіологічна класифікація ОР		
1	нервово-паралітичні ОР	фосфорорганічні сполуки: зарин, зоман, табун, VX
2	загальноотруйної дії ОР	синильна кислота, хлорціан
3	шкірноаривної дії ОР	іприт, азотистий іприт, люїзит
4	ОР, які дратують верхні дихальні шляхи (стерніти)	адасит, діфенілхлорарсін, діфенілціанарсін
5	задушливі ОР	фосген, дифосген
6	ОР, які дратують оболонку очей або лакриматори	хлорпікрин, хлорацетофенон, хлорбензальмалондінітріл, дибензоксазепін, бромбензілціанід
7	психохімічні ОР	хінуклідил-3-бензилат (BZ)

Тактична класифікація ОБ		
По пружності насичених парів (летючість) :		
1	нестійкі	фосген, синильна кислота
2	стійкі	іприт, люїзит, VX
3	отруйно-димні	адасит, хлорацетофенон
За характером впливу на живу силу:		
1	смертельні	зарин, іприт
2	тимчасово виводять особовий склад з ладу	хлорацетофенон, хінуклідил-3-бензилат
3	дратівливі:	адасит, CS, CR, хлорацетофенон
4	навчальні:	хлорпікрин
По швидкості настання вражаючої дії:		
1	швидкодіючі - не мають прихованого періоду дії	зарин, зоман, VX, AC, CH, CS, CR
2	повільно діючі - мають період прихованої дії	іприт, фосген, BZ, люїзит, адасит

Всі нервово-паралітичні гази - це сполуки фосфорної і алкілфосфорової кислоти. Фізіологічна дія даного виду ОВ заснована на блокуванні передачі нервового імпульсу між нейронами. Відбувається порушення роботи ферменту холінестерази, який грає найважливішу роль у функціонуванні нашої нервової системи.

Особливістю цієї групи ОВ є крайня токсичність, стійкість, труднощі визначення наявності отруйної речовини в повітрі і встановлення точного його типу. Крім того, для захисту від нервово-паралітичних газів необхідний цілий комплекс заходів колективного та індивідуального захисту.

Перші ознаки отруєння нервово-паралітичними газами - **це звуження зіниць (міоз), утруднення дихання, емоційна лабільність**: у людини виникає почуття страху, дратівливість, з'являються порушення нормального сприйняття навколишнього оточення.

Існує три ступені ураження нервово-паралітичними газами, вони подібні для всіх представників цієї групи ОВ:

- **Легкий ступінь.** При легкому ступені отруєння у постраждалих спостерігається задишка, біль у грудях, порушення сприйняття і поведінки. Можливі розлади зору. Типовим симптомом ураження нервово-паралітичними ОР є різке звуження зіниць.

- **Середній ступінь.** Відзначаються ті ж симптоми, що і на легкій стадії, але вони набагато більш виражені. Постраждалі починають задихатися (зовні дуже нагадує напад бронхіальної астми), у людини болять і сльозяться очі, спостерігається підвищене слиновиділення, порушується робота серця, піднімається артеріальний тиск. Смертність при отруєнні середньої тяжкості досягає 50%.

- **Важкий ступінь.** При важких отруєннях патологічні процеси розвиваються стрімко. У постраждалих починається порушення дихання, судоми, відбувається мимовільне сечовипускання і дефекація, з носа і рота починає виділятися рідина. Смерть настає в результаті паралічу дихальної мускулатури або ураження центру дихання в стовбурі головного мозку.

Слід зазначити, що перша допомога і подальше лікування ефективне тільки при легкому та середньому ступені ураження газом. При важкому ураженні потерпілому вже нічим не можна допомогти.

Табун

Табун (Tabun) - фосфорорганічна сполука, етиловий ефір діметиламід ціанофосфорної кислоти, безбарвна, рухома, з приємним фруктовим запахом рідина з температурою кипіння 220 °С, температурою плавлення -50 °С, погано розчиняється у воді (близько 12%), добре - в органічних розчинниках. Відноситься до бойових отруйних речовин

нервово-паралітичної дії, перебував на озброєнні під умовними позначеннями «трилон 83», «Т83», «D7» і «Gelan».

Табун повільно гідролізується водою; енергійно взаємодіє з водними розчинами лугів, аміаку і амінів, що використовується для дегазації табуна: $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})(\text{CN})\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaCN}$

Продукти дегазації отруйні, оскільки містять солі синильної кислоти.

Табун отримують послідовною взаємодією хлорокису фосфору POCl_3 з солянокислим диметиламіном, етиловим спиртом і KCN .

Смертельна концентрація табуна в повітрі 0,4 мг/л (1 хв), при попаданні на шкіру в рідкому вигляді - 50-70 мг/кг; в концентрації 0,01 мг/л (2 хв) табун викликає сильний міоз (звуження зіниці). Захистом від табуна служить протигаз в поєднанні із захисним комбінезоном, антидоти, наприклад, атропін.

Після появи на озброєнні на початку 50-х років XX століття зомана і зарину втратив своє військове значення, проте був внесений Конвенцією ООН про заборону хімічної зброї 1993р. в список токсичних хімікатів групи 1-А.

Зарин

Зарин – ізопропіловий етер фторангідриду метилфосфонової кислоти (етер метилфлуорофосфонової кислоти $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{F})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$.)

$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad / \\ \text{CH}_3 - \text{P} - \text{O} - \text{CH} \\ | \qquad \qquad \backslash \\ \text{F} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$$

У 1993 році, в результаті підписання Конвенції про хімічну зброю, використання зарину як хімічної зброї було заборонено. Його включили до списку 1, котрий регламентує виробництво та обіг небезпечних речовин.

За звичайних умов зарин - безбарвна рідина без смаку і запаху, надзвичайно токсична.

Альтернативні позначення: **GB** (США), EA 1208; в Німеччині: T-144, Trilon (трилон) 144, T-46, Trilon 46; TL-1618 (UCTL); T-2106 (Велика Британія); MFI; IMPF; Sarin II. В Радянській та Російській арміях має позначення Р-35 (рецептура 35).

Методи синтезу зарину відрізняються в залежності від використовуваної фосфоровмісної сировини. Так, використовується дихлорангідрид, дифлуороангідрид метилфосфонової кислоти та їхня суміш, а також диізопропіловий етер метилфосфонової кислоти. Усі наведені сполуки можна отримати з хлориду фосфору (III).

Для синтезу дихлороангідриду метилфосфонової кислоти як проміжні речовини отримують фосфіти (фосфонати). Для отримання диметилфосфіту достатньо змішати хлорид фосфору (III) із безводним метанолом за температури 0-20 °C:

Зарин змішується у всіх співвідношеннях з водою і добре розчиняється в органічних розчинниках. **Він дуже повільно гідролізується водою, значно швидше - в присутності мінеральних кислот і особливо швидко в присутності водних лугів, аміаку і амінів; у всіх випадках утворюються нетоксичні речовини. Ці реакції можуть бути використані для дегазації зарину.**

Зазвичай для дегазації зарину використовується **18 %-й водний розчин гідроксиду натрію**. Феноляти і алкогольати дегазують зарин дуже легко (навіть в сухому стані).

Зарин відноситься до групи нестійких ОР. У крапельно-рідкому вигляді стійкість зарину може становити: влітку - кілька годин, взимку - декілька діб. Термін життя може бути сильно скорочений при наявності домішок в використовуваних для синтезу зарину реагентах.

У 1950 - 1960-і роки в США розроблялися методи використання зарину і його аналогів як бінарної зброї. Зарин може використовуватися як двокомпонентну хімічну зброю у вигляді двох його прекурсорів - метилфосфонілдіфториду і суміші ізопропілового спирту і ізопропіламіну.

Термін життя чистого зарину може бути подовжений наступними відомими способами:

- Збільшенням чистоти вихідних речовин і проміжних продуктів синтезу, а також шляхом удосконалення процесу виробництва.

- Додаванням стабілізатора - трибутіламіну. Пізніше він був замінений діізопропілкарбодіімідом, завдяки якому стало можливим зберігання зарину в алюмінієвих контейнерах.

- Розробкою бінарної (двокомпонентної) хімічної зброї, в якій речовини-прекурсори зберігаються окремо один від одного в одному снаряді. В такому снаряді власне змішування реагентів і синтез БОР здійснюється безпосередньо перед запуском або вже в польоті. Такий підхід подвійно вигідний, оскільки вирішується проблема короткого терміну життя і істотно зростає безпека при зберіганні і транспортуванні боєприпасів.



Зарин є у 4—5 разів отруйнішим за табун. Отруєння може бути спричинене вдиханням пари, проникненням крізь шкіру (особливо через поранення). Зарин легко проникає до організму крізь слизову оболонку очей та дихальних шляхів. Також він легко поглинається предметами довкілля, цеглою, тканиною і в подальшому може

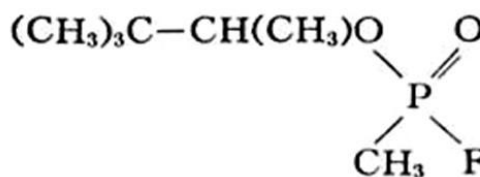
викликати отруєння. **Це збільшує ризик отруєння людей, що залишили зону ураження, але не позбулися забрудненого заринном одягу, особистих речей тощо.** За сприятливих погодних умов зарин може перебувати у місцевості у вигляді рідини до 5 діб, його пара є ефективною протягом 20 годин. У зимовий час стійкість зарину зменшується до двох діб.

За концентрацій 0,0002—0,002 мг/л та при його дії протягом 2 хвилин настає легке отруєння, яке веде до втрати працездатності на 4—5 діб і супроводжується звуженням зіниць, пітливістю, утрудненим диханням, збільшенням слиновиділення. Дія зарину такої ж концентрації протягом 15 хвилин може стати летальною. Важкі отруєння трапляються за концентрацій 0,005—0,01 мг/л і дії протягом 5 хвилин, вони викликають міоз, судоми м'язів, запаморочення голови, підвищене слиновиділення, а також можуть призвести до смерті. При дії протягом 2—5 хвилин зарину із концентрацією 0,02—0,05 мг/л людина помирає від зупинки серця вже за 15—20 хвилин.

Смертельна концентрація зарину близько 0,2 мг/л при експозиції 1 хв. Надійним захистом від зарину служить протигаз.

Зоман

Зоман, нервово-паралітична отруйна речовина - пінаколіновий ефір фторангідрида метилфосфонової кислоти:



Чистий зоман - безбарвна рідина, нерозчинна у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках, значно швидше - **в водних розчинах кислот, лугів, аміаку і амінів**, з утворенням нетоксичних речовин (ці реакції використовуються **для дегазації зомана**).

Зоман володіє різко вираженим міотичною дією (звуження зіниць), смертельна концентрація в повітрі 0,02 мг / л при експозиції 1 хв. Дія зомана на шкіру в крапельно-рідкому і пароподібному стані викликає загальне отруєння. Захистом від зомана служать протигаз і захисний одяг. **Зазвичай для дегазації зомана використовують аміак.**

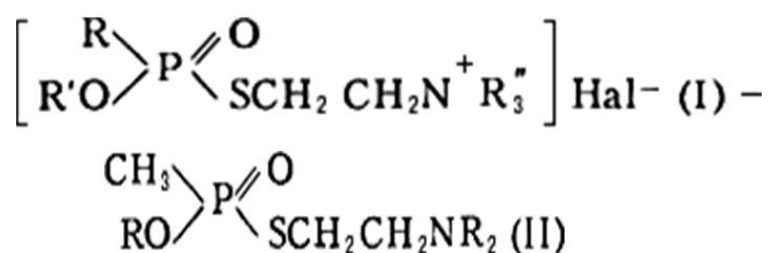
У лабораторії дегазацію виробляють їдким натром.

Рекомендується застосовувати спиртові або водно-спиртові розчини лугу, які володіють тією перевагою, що в них ОВ більш легко розчиняються. При використанні в лабораторних умовах водних розчинів лугу створюються труднощі, пов'язані з різницею в щільності розчину і ОВ і неможливістю використовувати такі допоміжні засоби, як щітки та ін. Так, наприклад, щільність 10%-го водного розчину NaOH при 20 °С дорівнює 1,11 г/см³. При змішуванні цього розчину з зоманом, щільність якого дорівнює 1,01 г/см³, останній буде знаходитися над лугом і може заражати атмосферу.



Якщо, наприклад, дегазації підлягає літак, заражений зоманом, і в розпорядженні є тільки агресивні дегазуючі речовини, то дегазація проводиться миючим розчином з наступною хімічною дегазацією розчину.

Фосфорілтїохоліни VX



Фосфорілтїохоліни - кристалічні речовини, розчинні у воді. До цього ж типу речовин відносяться і з'єднання, що містять третинний атом азоту, висококиплячі рідини, обмежено розчинні у воді, добре розчиняються в деяких органічних розчинниках, з водою практично не реагують. Фосфорілтїохоліни - потужні отруйні речовини нервово-паралітичної дії.

Сполуки типу II відомі як V-гази. На відміну від сполук типу I, з'єднання типу II мають дуже високу шкірно-резорбтивну токсичність (легко всмоктуються шкірою): смертельна доза для людини близько 8–10 мг. Токсичність сполук I обумовлена тим, що вони здатні взаємодіяти з активними центрами ферменту холінестерази і пригнічувати їх; сполуки II, мабуть, перетворюються в організмі в I і діють аналогічно їм.

Основний бойовий стан - грубодисперсний аерозоль. Заражає відкриті водойми на дуже тривалий період - до 6 міс. Аерозолі VX заражають приземні шари повітря і поширюються по напрямку вітру на глибину від 5 до 20 км, вражають живу силу через органи дихання,

відкриті ділянки шкіри і звичайне армійське обмундирування, а також озброєння і військову техніку.

VX застосовується артилерією, авіацією (касети та виливні авіаційні прилади), а також за допомогою хімічних фугасів.

Захистом від V-газів служать протигаз і захисний одяг, засобом терапії - антидоти. Обидва типи сполук енергійно взаємодіють з **хлоруючими агентами**, що може бути використано **для дегазації**.

II. ТЕСТИ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

ГІБРИДИЗАЦІЯ КАРБОНА. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

1. Основні положення теорії будови органічних сполук:

- a. атоми в молекулах сполучені один з одним хімічними зв'язками відповідно до їх гібридизації
- b. атоми в молекулах органічних речовин з'єднуються між собою в певній послідовності, що обумовлює хімічну будову молекули
- c. властивості органічних сполук залежать не від числа і природи атомів, що входять до їх складу, а від хімічної будови молекул
- d. в молекулах існує взаємний вплив атомів як пов'язаних, так і безпосередньо один з одним не пов'язаних
- e. хімічну будову речовини можна визначити в результаті вивчення її хімічних перетворень і, навпаки, по будові речовини можна характеризувати його властивості
- f. кожна органічна сполука повинна мати одну хімічну формулу, що відбиває її будову

2. Атоми карбону в sp^3 -гібридизації присутні в:

- a. алканах
- b. алкенах
- c. алкінах
- d. алкадієнах
- e. немає правильної відповіді

3. Атоми карбону в sp^2 -гібридизації присутні в:

- a. алканах
- b. алкенах
- c. алкінах
- d. алкадієнах
- e. немає правильної відповіді

4. Атоми карбону в sp -гібридизації присутні в:

- a. алканах
- b. алкенах
- c. алкінах
- d. алкадієнах
- e. нітрилах
- f. немає правильної відповіді

5. Зв'язок, який виникає, коли один з атомів має неподілену електронну пару, а інший має вільну орбіталь, це:

- a. координаційний
- b. ковалентний
- c. семиполярний
- d. водневий

- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

АЛКАНИ, АЛКЕНИ

1. За реакцією Вюрца з етильодиду утворюється:

- a. пропан
- b. бутан
- c. етан
- d. етан та бутан
- e. етан, пропан та бутан
- f. все перелічене

2. Реакція:

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ відноситься до якого типу хімічних реакцій?

- a. вільнорадикального заміщення
- b. розкладання
- c. окислення
- d. приєднання
- e. все перелічене

3. Нагріванням метану можна отримати:

- a. диоксид вуглецю
- b. ацетилен
- c. чадний газ
- d. вуглець
- e. все перелічене

4. Визначити, яку саме сполуку найлегше дегідрувати:

- a. n-бутан
- b. 2-метилбутан
- c. 2-метил,5-етилгептан
- d. метилпропан
- e. немає правильної відповіді

5. Правило Марковникова реалізується підчас перебігу якого типу реакцій:

- a. приєднання
- b. відщеплення
- c. розкладання
- d. окислення
- e. заміщення

АЛКІНИ

1. Скільки атомів карбону в sp^2 -гібридизації є в молекулі бутіну-2?

- a. 2

- b. 1
 - c. 0
 - d. 4
 - e. немає правильної відповіді
- 2. Алкін можна одержати, використовуючи реакцію:**
- a. Вюрца
 - b. полімеризації
 - c. алкілування
 - d. піролізу
 - e. все перелічене
- 3. алкіни під дією синільної кислоти утворюють:**
- a. нітрили
 - b. нітрати
 - c. алкени
 - d. етери
 - e. немає правильної відповіді
- 4. Повне хлорування пропіну відбувається з утворенням:**
- a. 1,1,2,2- тетрахлорпропану
 - b. 1,1,2,2- тетрахлорпропену
 - c. 1,1,2,3-тетрахлорпропану
 - d. 1,1,2,3-тетрахлорпропену
 - e. немає правильної відповіді
- 5. Алкін з органічною кислотою утворює:**
- a. складний ефір
 - b. простий ефір
 - c. сіль
 - d. спирт
 - e. немає правильної відповіді

АЛКАДІЄНИ

- 1. $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH=CH--CH}_3$ - це алкадієн з:**
- a. кумульованими зв'язками
 - b. ізольованими зв'язками
 - c. кон'югованими зв'язками
 - d. немає правильної відповіді
- 2. Одержати дивініл можна з:**
- a. продуктів піролізу нафти
 - b. алканів
 - c. гліколів
 - d. етанолу
 - e. все перелічене
- 3. Галогенування дивінілу відбувається:**

- a. за правилом Марковнікова
- b. за правилом Зайцева
- c. за схемою 1,2-приєднання
- d. за схемою 1,4-приєднання
- e. все перелічене

4. Ізопрен є основою:

- a. природного каучука
- b. синтетичних каучуків
- c. поліхлоропрену
- d. все перелічене
- e. немає праівильної відповіді

5. Закінчити реакцію: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$

- a. $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- b. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- c. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- d. все перелічене
- e. немає праівильної відповіді

АРОМАТИЧНІ ТА ПОЛІАДЕРНІ ВУГЛЕВОДНІ

1. Хімічна стабільність аренів обумовлена:

- a. наявністю подвійних зв'язків
- b. наявністю циклу
- c. наявністю π -спряження на вуглеводневому радикалі
- d. наявністю π -спряження на кільці
- e. все перелічене

2. Одержати ацени можна:

- a. з кам'яного вугілля
- b. з нафти
- c. ароматизацією парафінів
- d. ароматизацією алканів
- e. дегідруванням циклоалканів
- f. все перелічене
- g. немає праівильної відповіді

3. Бензол можна одержати:

- a. тримеризацією ацетилену
- b. тетрамеризацією ацетилену
- c. гексамеризацією ацетилену
- d. гексамеризацією метану
- e. все перелічене
- f. немає праівильної відповіді

4. Гідрування бензолу відбувається з утворенням :

- a. хлорбензолу

- b. бромбензолу
- c. циклогексану
- d. гідриду
- e. з розриванням циклу
- f. все перелічене

5. Замісники першого роду на бензеновому кільці орієнтують приєднання в орто- та пара положенні:

- a. сульфогрупу
- b. олову групу
- c. аміногрупу
- d. алкільну групу
- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

ГАЛОГЕНПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ

1. Галогеналкан сожна отримати за допомогою реакції:

- a. електрофільного приєднання
- b. електрофільного заміщення
- c. металепсії
- d. гідрогалогенування
- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

2. Дією пентагалогеніду фосфору можна отримати:

- a. моногалогенпохідне
- b. дигалогенпохідне
- c. тригалогенпохідне
- d. пентагалогенпохідне
- e. приєднати галоген до первинного карбону
- f. приєднати галоген до вторинного карбону
- g. приєднати галоген до третинного карбону

3. Реакція галогеналкану з лугом призводить до утворення:

- a. спирту
- b. альдегіду
- c. кетону
- d. алкену
- e. залежить від того, який розчинник використаний для лугу
- f. все перелічене

4. Проведення з галогеналканом реакції елімінування приводить до утворення:

- a. алкену
- b. алкіну
- c. алкану

- d. спирту
 - e. немає правильної відповіді
- 5. Дегазація фосгену виконується :**
- a. сумішшю аміаку з парами води
 - b. сумішшю аміаку з водою
 - c. аміаком
 - d. тетраміном
 - e. немає правильної відповіді

ГІДРОКСИПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ. СПИРТИ

- 1. Гліцерин - це:**
- a. триатомний спирт
 - b. двоатомний спирт
 - c. моноатомний спирт
 - d. первинний спирт
 - e. вторинний спирт
 - f. третинний спирт
 - g. ароматичний спирт
- 2. Спирти можна одержати за допомогою реакції:**
- a. гідратації алкенів
 - b. гідрування альдегідів
 - c. поліконденсації
 - d. гідроліза гілогенпохідних
 - e. гідроліза фенолятів
 - f. все перелічене
 - g. немає правильної відповіді
- 3. Реагуючи з лугом спирти проявляють властивості:**
- a. кислотні
 - b. лужні
 - c. основні
 - d. кислотно-основні
 - e. амфотерні
 - f. все перелічене
 - g. немає правильної відповіді
- 4. Спирти реагують з органічними кислотами з утворенням**
- a. солі
 - b. простого ефіра
 - c. складного ефіра
 - d. галогенпохідного
 - e. все перелічене
 - f. немає праівильної відповіді
- 5. Спирти реагують з мінеральними кислотами з утворенням:**

- a. солі
- b. простого ефіра
- c. складного ефіра
- d. ангідриду
- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

ФЕНОЛИ

1. Крезол - це:

- a. одноатомний фенол
- b. двойатомний фенол
- c. триатомний фенол
- d. ароматична речовина
- e. аліфатична речовина
- f. аліциклічна речовина
- g. все перелічене

2. Резорцин - це:

- a. ароматична речовина
- b. аліциклічна речовина
- c. одноатомний фенол
- d. двоатомний фенол
- e. триатомний фенол
- f. все перелічене

3. Кислотні властивості фенолу зростають, якщо ввести в бензенове кільце:

- ще одну гідроксильну групу
- a. нітрогрупу
- b. метильну групу
- c. все перелічене
- d. немає правильної відповіді

4. Фенол можна отримати реакцією:

- a. бензену з пропеном
- b. з ароматичних сульфокислот
- c. гідратацією бензена
- d. бензену зі спиртом
- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

5. Пікринова кислота відноситься до:

- a. одноатомних фенолів
- b. двоатомних фенолів
- c. триатомних фенолів
- d. все перелічене

- е. немає правильної відповіді

АЛЬДЕГІДИ, КЕТОНИ

1. Альдегід можна отримати:

- а. окисленням алкену
- б. реакцією алкену з CO та воднем
- в. гідратацією алкінів
- г. ацилюванням ароматичних сполук
- е. все перелічене
- ф. немає правильної відповіді

2. 2,2-дйодбутан з водним розчином КОН утворює :

- а. альдегід
- б. кетон
- в. комплекс
- г. двоатомний спирт
- е. все перелічене
- ф. немає правильної відповіді

3. В альдегідах функціональна група :

- а. карбонільна
- б. карбоксильна
- в. альдегідна
- г. гідроксильна
- е. все перелічене
- ф. немає правильної відповіді

4. Альдегід приєднує водень, утворюючи:

- а. первинний спирт
- б. вторинний спирт
- в. аліфатичний вуглеводень
- г. ароматичну сполуку
- е. аліциклічну сполуку
- ф. все перелічене
- г. немає правильної відповіді

5. Синільна кислота приєднується до ацетальдегіду з утворенням:

- а. етаннітрилу
- б. метаннітрилу
- в. пропаннітрилу
- г. етанаміну
- е. пропанаміну
- ф. метанаміну
- г. все перелічене
- х. немає правильної відповіді

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

1 Аліфатичні кислоти можна отримати :

- a. окисленням спиртів в лужному середовищі в присутності перманганату калію
- b. оксосинтезом зі спиртів
- c. дією вуглекислого газу на магнійорганічні сполуки
- d. гідролізом нітрilів
- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

2 Під час гідролізу триброметану можна отримати :

- a. етанову кислоту
- b. оцтову кислоту
- c. пропанову кислоту
- d. масляну кислоту
- e. все перелічене
- f. немає правильної відповіді

3 Функціональною групою карбонових кислот є:

- a. карбоксильна
- b. карбонільна
- c. гідроксильна
- d. все перелічене
- e. немає правильної відповіді

4 Карбонова кислота реагує з:

- a. металами
- b. оксидами металів
- c. гідроксидами металів
- d. лугами
- e. спиртами
- f. все перелічене
- g. немає правильної відповіді

5 Карбонова кислота реагує з пентахлоридом фосфору, утворюючи:

- a. галогенангідрид
- b. ангідрид
- c. галогеналкан
- d. альдегід
- e. кетон
- f. оксихлорид
- g. все перелічене
- h. немає правильної відповіді

НІТРОСПОЛУКИ

1. Нітрометан реагує з гідрогалогеном, утворюючи:

- a. α -галогеннітросполуки
- b. β -галогеннітросполуки
- c. γ -галогеннітросполуки
- d. не реагує
- e. немає правильної відповіді

2. Нітроетан реагує з лугом, утворюючи:

- a. сіль
- b. нітрат
- c. нітронову кислоту
- d. не реагує
- e. немає правильної відповіді

3. Ароматична нітросполука в реакціях електрофільного заміщення сприяє введенню наступної нітрогрупи в положенні:

- a. орто-
- b. пара-
- c. орто- пара-
- d. мета-
- e. орто- мета
- f. пара- мета
- g. орто-пара-мета
- h. немає правильної відповіді

4. Хлорпікрин оказує на організм людини дію:

- a. бризантну
- b. задушливу
- c. нервово-паралітичну
- d. шкірно-навивну
- e. немає правильної відповіді

5. Всі нітросполуки:

- a. вибухонебезпечні
- b. вибухобезпечні
- c. легко всмоктуються шкірою
- d. отруйні
- e. нетоксичні
- f. немає правильної відповіді

АМІНИ

1. Диметиламін реагує з гідрогалогеном, утворюючи:

- a. сіль
- b. сульфід

- c. нітрозамін
- d. ацетіланілід
- e. не реагує
- f. немає правильної відповіді

2. Аліфатичні аміни отримують з галогеналканів та спиртів за допомогою реакцій:

- a. окиснення
- b. конденсації
- c. полімеризації
- d. заміщення
- e. приєднання
- f. немає правильної відповіді

3. Вторинні аміни реагують з галогенпохідними вуглеводнів, утворюючи:

- a. сіль
- b. третинний амін
- c. ацетіланілід
- d. сульфід
- e. не реагує
- f. немає правильної відповіді

4. Третинні аміни реагують з кислотами, утворюючи:

- a. сіль
- b. триалкіламін
- c. вторинний амін
- d. не реагує
- e. немає правильної відповіді

5. Первинні ароматичні аміни реагують з азотистою кислотою, утворюючи:

- a. сіль
- b. фенол
- c. відповідний спирт
- d. нітрузоалкіланілін
- e. нітрузоаміни
- f. не реагує
- g. немає правильної відповіді

НІТРИЛИ

1. Етаннітрил реагує з гідрогеном, утворюючи:

- a. амін
- b. амід
- c. алкан
- d. спирт

- e. не реагує
 - f. немає правильної відповіді
- 2. Етаннітрil реагує з лугом, утворюючи:**
- a. сіль
 - b. ацетонітрil
 - c. нітронову кислоту
 - d. не реагує
 - e. немає правильної відповіді
- 3. Етаннітрil відновлюється, утворюючи:**
- a. первинний амін
 - b. амід
 - c. карбонову кислоту
 - d. вторинний амін
 - e. третинний амін
 - f. не реагує
 - g. немає правильної відповіді
- 4. Всі нітрили:**
- a. вибухонебезпечні
 - b. отруйні
 - c. вибухобезпечні
 - d. легко всмоктуються шкірою
 - e. не всі отруйні
 - f. не всі вибухонебезпечні
 - g. немає правильної відповіді
- 5. Більш отруйні:**
- a. насичені нітрили
 - b. насичені ізоціаніди
 - c. синильна кислота
 - d. ненасичені нітрили
 - e. ненасичені нітрили з довгим вуглеводневим радикалом
 - f. ненасичені нітрили з коротким вуглеводневим радикалом
 - g. немає правильної відповіді

ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ТА ХІМІЧНА ЗБРОЯ

1. До елементоорганічних речовин відносять

- a. метилхлорид
- b. метилмеркаптан
- c. тетраетоксисилан
- d. бутаноїламід
- e. тетраалкіламмоній хлорид
- f. немає правильної відповіді

2. Добре розчиняються у воді:

- a. зоман
- b. азотистий іприт
- c. зарин
- d. V-гази
- e. фосген
- f. іприт
- g. табун
- h. хлорпikрин

3. Реагують з лугом:

- a. зоман
- b. зарин
- c. V-гази
- d. азотистий іприт
- e. фосген
- f. іприт
- g. хлорпikрин
- h. немає правильної відповіді

4. Аміак чистий або в суміші використовують для дегазації:

- a. зоману
- b. зарину
- c. V-газів
- d. фосгену
- e. іприту
- f. хлорпikрину
- g. немає правильної відповіді

5. Спиртовий розчин сульфiду натрію використовують для дегазації:

- a. зоману
- b. зарину
- c. V-газів
- d. фосгену
- e. іприту
- f. азотистого іприту
- g. хлорпikрину
- h. немає правильної відповіді

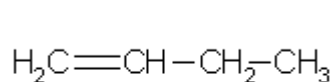
ІІІ. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАВДАНЬ

по темі «Номенклатура вуглеводнів»

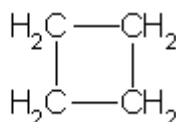
Завдання 1. Дано речовини: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-1, бутін-2, циклогексан, 2,2,3-триметилбутан, бутадієн. Виберіть серед них: а) три пари ізомерів, б) дві пари гомологів.

Рішення:

а) Циклобутан и бутен-1 – формула C_4H_8 :

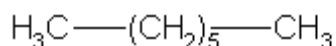


бутен-1

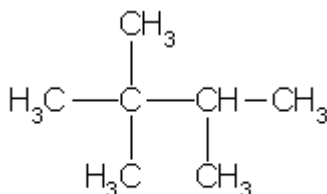


циклобутан

Гептан и 2,2,3-триметилбутан – формула C_7H_{16} :

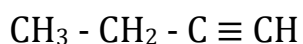


гептан

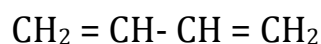


2,2,3-триметилбутан

Бутін-1 и бутадієн – формула C_4H_6 :

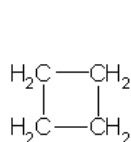


бутін - 1

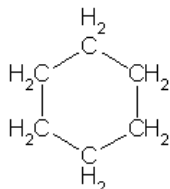


бутадієн

б) Циклобутан і циклогексан належать до гомологічного ряду циклоалканів:

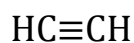


циклобутан

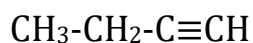


циклогексан

Ацетилен і бутін-1 належать до гомологічного ряду алкінів:



ацетилен

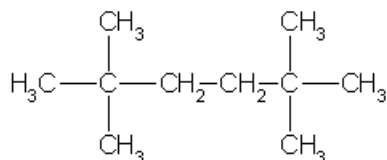


бутін-1

Завдання 2. Напишіть структурну формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишіть формулу його ізомери, що мають в якості замісників при основному ланцюзі тільки етильні радикали.

Рішення:

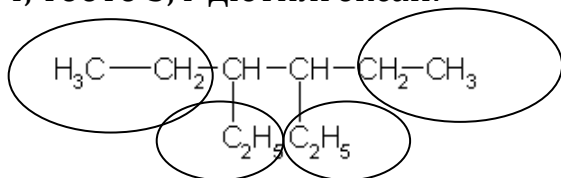
Структурна формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



Як ізомери з етильними радикалами можна взяти вуглеводень, що має

6 атомів вуглецю в головному ланцюзі і два етильних замісника в положеннях

3 і 4, тобто 3,4-діетилгексан:

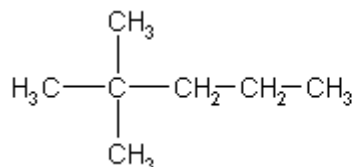


Завдання 3. Напишіть структурні формули всіх алканів з п'ятьма атомами вуглецю в головному ланцюзі, щільність парів яких за воднем дорівнює 50. Назвіть їх за систематичною номенклатурою.

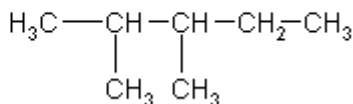
Рішення:

Молярна маса алканів дорівнює: $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 2 * 50 = 100 \text{ г / моль}$, звідки $n = 7$.

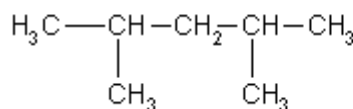
З 7 атомів вуглецю 5 складають головну ланцюг, а два входять до складу замісників: двох груп $-\text{CH}_3$ або однієї групи $-\text{C}_2\text{H}_5$. Дві групи $-\text{CH}_3$ можуть перебувати в таких положеннях при головного ланцюга: 2,2; 2,3; 2,4; 3,3.



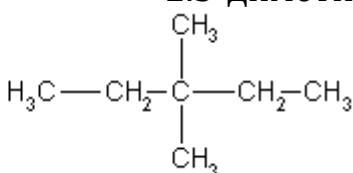
2.2-диметилпентан



2.3-диметилпентан

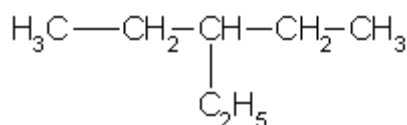


2.4-диметилпентан



3.3-диметилпентан

Одна група $-C_2H_5$ може перебувати тільки в положенні 3. В інших випадках вона увійде до складу головного ланцюга, і його довжина буде перевищувати п'ять атомів вуглецю:



3-етилпентан

Відповідь. 5 ізомерів складу C_7H_{16} .

Завдання 4. Вуглеводень має елементний склад: 82,76% вуглецю і 17,24% водню (по масі). При хлоруванні (за вільно радикальним механізмом) вуглеводень утворює третинний монохлорид. Визначте будову вихідного вуглеводню.

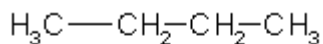
Рішення. Нехай формула вуглеводню - C_xH_y (молярна маса: $M = 12x + y$). Масова частка водню в одному молі цієї речовини дорівнює:

$$w(H) = y / (12x + y) = 0,1724$$

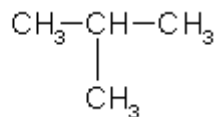
звідки: $y = 2,5x$, тобто атомів водню в 2,5 рази більше ніж атомів карбону.

Це означає, що найпростіша формула вуглеводню C_2H_5 .

Їй відповідає справжня формула C_4H_{10} . Існує два вуглеводню складу C_4H_{10} :



Бутан



2-метилпропан

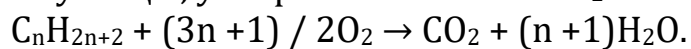
Третинні атоми вуглецю є тільки в одному з цих двох ізомерів, в 2-метилпропані, тому тільки 2-метилпропан під час хлорування може утворити третинний алкілхлорид (2-метил,2-хлор-пропан):



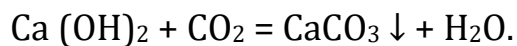
Відповідь: 2-метилпропан.

Завдання 5. Газ, що утворюється при повному згорянні 0,1 моль граничного вуглеводню, пропустили через надлишок вапняної води, при цьому випало 60 г осаду. Визначте молекулярну формулу і будову граничного вуглеводню, якщо відомо, що він містить один четвертинний атом вуглецю.

Рішення: При згорянні одного молю вуглеводню, що містить n атомів вуглецю, утворюється n моль CO_2 :



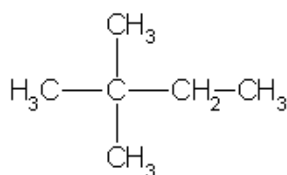
При пропусканні CO_2 через вапняну воду утворюється карбонат кальцію:



$$v(\text{CaCO}_3) = 60/100 = 0,6 \text{ моль} = v(\text{CO}_2).$$

При згорянні 0,1 моль $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ виділилося 0,6 моль CO_2 , отже $n = 6$. Молекулярна формула вуглеводню - C_6H_{14} .

З п'яти вуглеводнів складу C_6H_{14} четвертинний атом вуглецю є тільки в 2,2-діметилбутані:

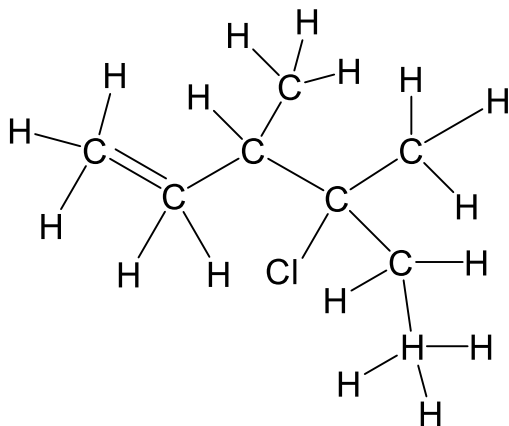


Відповідь: C_6H_{14} - 2,2-діметилбутан.

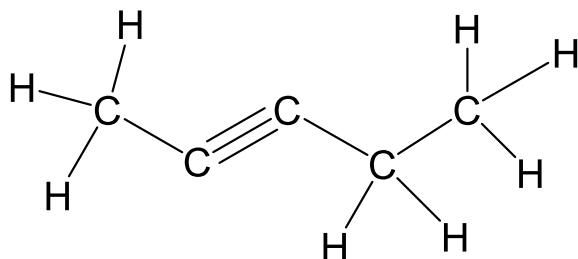
КОНТРОЛЬНІ ЗАВДАННЯ

I. Назвати сполуку, навести 5 ізомерів до неї і назвати кожний ізомер:

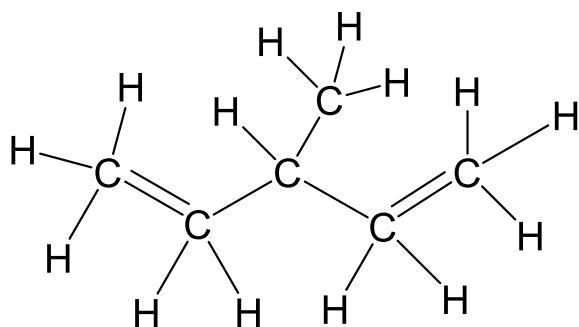
1)



2)

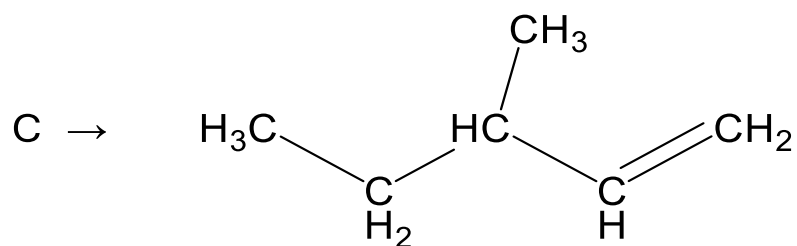


3)

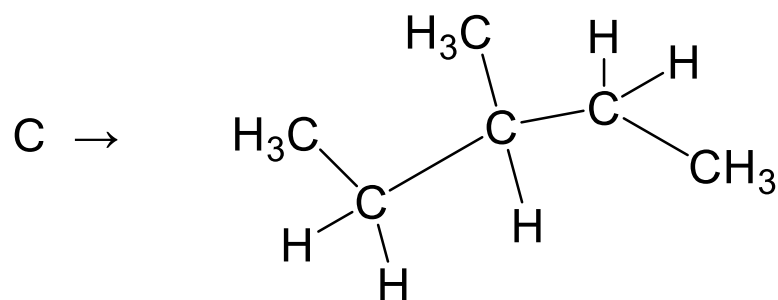


II. Побудувати структуру вуглеводню з карбону:

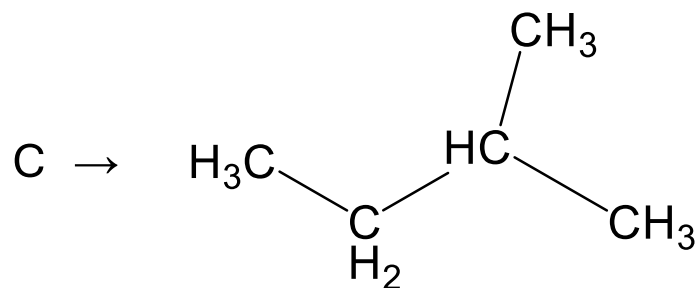
1)



2)



3)



III. Розв'язати ланцюжок перетворень:

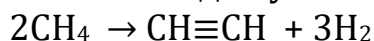
- 1) Бутадиєн-1,3 $\rightarrow$ бензол
- 2) $\text{CH}_4 \rightarrow$ толуен
- 3) $\text{CH}_4 \rightarrow$ 1,3-диметил циклогексан

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАВДАНЬ по темі «Алкани, алкени, алкіни»

Задача 1. Термообробкою метану був отриманий ацетилен, при повному бромованні якого була отримана бром похідна масою 173 г. Розрахувати об'єм метану за н.у., який був використаний для реакції.

Розв'язання задачі

1. Згідно умов задачі відбуваються дві хімічні реакції:



2. Визначаємо кількість молів бром похідної, що утворилися в результаті реакції бромовання:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{173}{(80 \cdot 2 + 12 + 1 + 12 + 1 + 80 \cdot 2)} = 0,5 \text{ молів бромпохідної}$$

З 1 молу ацетилену може утворитися 1 моль бром похідної, відповідно 0,5 молів бром похідної утворилося з 0,5 молів ацетилену.

3. Згідно першої реакції з 2 молів метану утворюється 1 моль ацетилену.

За нашими розрахунками утворилося 0,5 молів ацетилену, відповідно на це потрібно 1 моль метану.

4. Визначаємо об'єм витраченого метану:

1 моль будь-якого газу займає 22,4л

Відповідь: 22,4л метану було використано.

Задача 2 . Природний газ об'ємом 240л (н.у.) використали для отримання ацетилену. Об'ємна частка метану в газі становить 85%. Визначте об'єм ацетилену, що утворився, зведений до нормальних умов, якщо його вихід становив 60%.

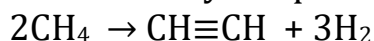
Розв'язання задачі:

1. Визначаємо, скільки в природному газі знаходиться метану:

240л – 100%

Хл – 85% $x = \frac{85 \cdot 240}{100} = 204 \text{ л метану}$

2. Записуємо рівняння реакції:



3 2 молів метану можна отримати 1 моль ацетилену.

3. Визначаємо кількість молів метану: 1 моль газу – займає 22,4 л, а

204л – x

1моль газу – 22,4л

Х – 204 л $x = \frac{204}{22,4} = 9,1 \text{ молів метану}$

4. Визначаємо, скільки утворилося молів ацетилену:

3 2 молів метану – 1 моль C_2H_2

3 9,1 молів – x молів ацетилену $x = 9,1/2 = 4,55 \text{ молів ацетилену.}$

5. Визначаємо об'єм ацетилену, який може утворитися теоретично:

6.

1моль – 22,4л,

$22,4 \cdot 4,55 = 101,92\text{л}$

Визначаємо реальний вихід ацетилену:

101,92л – 100%

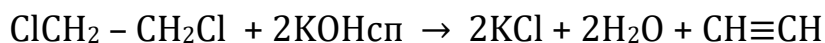
Хл – 60% $x = \frac{101,92 \cdot 60}{100} = 61,1 \text{ л ацетилену.}$

Задача 3. Розрахувати масу вуглеводню, який утворюється при дії спиртового розчину луку на 1,2-дихлоретан об'ємом 80 мл (густина 1,26 г/см³). Вихід продукту дорівнює 80%.

Розв'язання задачі:

1. Визначаємо масу розчину 1,2-дихлоретану: $m = V \cdot \rho = 80 \cdot 1,26 = 100,8 \text{ г}$

2. Записуємо рівняння реакції:



3. Визначаємо кількість молів дихлоретану, що прийняли участь в реакції:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{100,8}{(35,5 + 12 + 2 + 12 + 2 + 35,5)} = 1,02 \text{ молів дихлоретану}$$

Згідно рівняння реакції з 1 моля дихлоретану утворюється 1 моль ацетилену. А у нас утворилося 1,02 молів ацетилену.

Можливо 2 шляхи подальшого розв'язання задачі:

а) 1,02 молів – 100 %

$$x \text{ молів} - 80 \% \quad x = \frac{1,02 \cdot 80}{100} = 0,816 \text{ молів}$$

1 моль газу – 22,4л, а 0,816 – $22,4 \cdot 0,816 = 18,28\text{л}$

б) $1,02 \text{ молів} \cdot 22,4 \text{ л} = 22,85\text{л}$

22,85 – 100%

$$X - 80\% \quad x = \frac{22,85 \cdot 80}{100} = 18,28\text{л}$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАДАЧІ

1. Розрахуйте масу гептану, який потрібен для отримання 8,97г толуолу, якщо масова доля виходу толуолу дорівнює 65%
2. При каталітичному дегідруванні етанолу масою 0,92г отримали газ, який прореагував з 2г бромом. Визначте масову долю продукту дегідратації спирту, якщо вихід в реакції бромовування кількісний (100%)
3. При дегідруванні 4,24г етилбензолу отримали стирол. Масова доля виходу продукту реакції склала 75%. Розрахуйте масу розчину бромом в тетрахлориді вуглецю, який може обезбарвити отриманий стирол, якщо масова доля бромом в розчині складає 4%
4. Яка маса пропілату натрію може бути отримана взаємодією пропанолу-1 масою 15г з натрієм масою 9,2г?
5. Під час нагрівання насиченого одноатомного спирту масою 12г з концентрованою сірчаною кислотою утворився алкен масою 6,3г. Вихід продукту становив 75%. Визначте формулу вихідного спирту.

IV. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ І НАДАННЯ ПЕРШОЇ МЕДИЧНОЇ ДОПОМОГИ

До практичних занять у хімічній лабораторії здобувачі вищої освіти допускаються тільки після докладного інструктажу з техніки безпеки і пожежної безпеки.

Кожен працюючий у лабораторії повинен знати місце розташування засобів пожежогасіння та вміти ними користуватися, знати, де знаходиться аптечка та вміти надати першу медичну допомогу у разі травми.

У хімічній лабораторії при виконанні експериментів повинні знаходитись не менше двох осіб.

До виконання експериментальної частини приступають лише після ретельного ознайомлення з хімічним посудом, технікою виконання дослідів, властивостями, призначенням реагентів і розчинників, а також правилами роботи з електро- і газонагрівальними приладами.

На робочому місці повинні знаходитись тільки необхідні реактиви, прилади і зошит для запису результатів роботи.

Перед використанням скляного і фарфорового посуду перевіряють його чистоту і цілісність. Забороняється працювати з посудом, що має сколи, тріщини, глибокі подряпини.

Всі операції з легкозаймистими рідинами, концентрованими кислотами і лугами, досліді з утворенням газоподібних продуктів і роботу з металічним натрієм слід проводити тільки у витяжній шафі, при необхідності користуючись засобами індивідуального захисту (маска, окуляри, протигаз, рукавички тощо). Запах речовини в пробірці або балоні визначають, обережно направляючи пару до себе легким рухом руки. ***Розбавлення кислот слід проводити додаванням кислоти до води, а не навпаки!*** Зливати концентровані кислоти і луги, органічні розчинники слід тільки в спеціальні склянки для зливів.

Не слід допускати нагрівання колб з легкозаймистими рідинами на відкритому вогні, уникати попадання води на розігріті зовнішні поверхні скляних посудин, акуратно і дбайливо поводитися з лабораторним посудом і устаткуванням.

Категорично заборонено нагрівання речовин в герметично закупореному посуді (***небезпека вибуху!***). Щоб уникнути викиду киплячої рідини з реакційної посудини необхідно проводити нагрівання рівномірно, заздалегідь помістивши на дно посудини 2-3 кип'ятільних камінці (шматочки пористого неорганічного матеріалу).

Нагрівання пробірок з речовинами слід проводити при періодичному струшуванні, отвір пробірки має бути спрямований **у бік від себе** і від інших працюючих.

Брати і переносити склянки з речовинами слід, тримаючи їх збоку, а не за горловину.

Не можна залишати без нагляду працюючі лабораторні установки і включені прилади.

У лабораторії категорично забороняється пити воду з хімічного посуду, приймати їжу, палити.

Після закінчення роботи необхідно ретельно вимити і поставити сушитися посуд, розставити склянки по місцях, витерти робочу поверхню столу, закрити водопровідні крани, вимкнути електроприлади і витяжну вентиляцію.

При термічних опіках I ступеня (почервоніння) опечені ділянки слід охолодити проточною водою, а при обширних і важчих опіках до надання кваліфікованої медичної допомоги – накласти суху асептичну пов'язку. Не можна знімати з опеченої ділянки шкіри залишки обгорілого одягу.

При опіках концентрованими кислотами уражені ділянки шкіри необхідно промити водою протягом 10–15 хв, а потім обробити 2 % розчином натрій гідрокарбонату (питної соди) і знову промити водою.

При опіках концентрованими лугами опечену ділянку слід промити великою кількістю води, потім – 1 % розчином ацетатної кислоти.

При потраплянні кислот або лугів в очі їх слід негайно промити водою протягом 10–15 хвилин. Потім, у разі потрапляння кислоти, – промити 2 % розчином натрій гідрокарбонату, а при потрапляння лугу – ізотонічним розчином натрій хлориду протягом 30 – 60 хв. Після ретельного промивання очей слід звернутися до лікаря.

При опіках фенолом пошкоджену ділянку необхідно протерти гліцерином до відновлення природного кольору шкіри.

При отруєннях газоподібними речовинами виносять потерпілого на свіже повітря, створюють йому абсолютний спокій і викликають лікаря.

При ураженнях електричним струмом слід відключити електромережу і, користуючись дерев'яними або пластмасовими предметами, звільнити потерпілого від контакту з електропроводкою. Необхідно забезпечити потерпілому повний спокій і привести його до свідомості.

Порядок оформлення робочого лабораторного зошиту.

Записи в зошиті виконуються лише ручкою, а рисунки – олівцем. У процесі виконання експерименту студент записує спостереження та робить висновки.

Забороняється вести записи на чернетках, папірцях тощо.

Після опрацювання конспекту лекцій, теоретичної частини лабораторної роботи та виконання дослідів студент повинен письмово відповісти на контрольні запитання в кожній лабораторній роботі.

Виконання дослідів та оформлення роботи в робочому зошиті перевіряє викладач. Робота вважається зданою після того, як викладач поставить свій підпис.

Лабораторна робота № 1

ОЧИЩЕННЯ ТА ВИДІЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Теоретична частина

У хімічній практиці велике значення має чистота реактивів, тому що використання забруднених речовин призводить до неправильних результатів експерименту.

Промисловість випускає реактиви різного ступеня чистоти. Найбільш чисті реактиви маркуються позначкою «ос. ч.» – особливо чисті. Далі, в міру збільшення кількості домішок, реактиви класифікують: «х. ч.» – хімічно чисті, «ч. д. а.» – чисті для аналізу, «ч.» – чисті та «техн.» – технічні.

Оскільки речовини мають характерні фізичні та хімічні властивості, їх чистоту перевіряють фізичними та хімічними методами. Фізичні методи базуються на визначенні густини, температур плавлення, кипіння, замерзання і тощо.

Методи очищення органічних речовин залежать від властивостей речовини та їх використання. Найбільш поширеними методами є: фільтрування, перекристалізація (або кристалізація), возгонка (сублімація), дистиляція (перегонка), екстракція (витяжка), висолювання.

Кваліфіковане виконання хіміком-експериментатором практичних робіт неможливе без знання техніки проведення основних операцій. Тому слід вивчити і засвоїти найчастіше використовувані в лабораторії органічної хімії операції. Їх правильне, ретельне і акуратне виконання необхідне також для дотримання безпечних умов праці.

Фільтрування

Фільтрування – операція механічного розділення твердих та рідких компонентів у суміші. При цьому рідину з частинками твердої речовини пропускають через пористу перегородку – фільтр (рис.1).

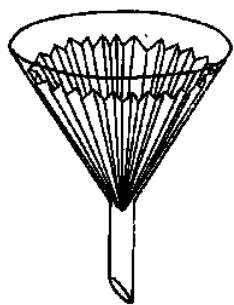


Рис. 1. Конічна воронка зі складчатим фільтром

На фільтрі осаджується осад, який зменшує величину його пор і створює цільний фільтруючий шар.

У деяких випадках для відокремлення твердих частинок від рідини досить злити рідину з осаду. Цей процес називають декантацією і застосовують у випадках, коли в порівняно великій кількості рідини знаходиться небагато твердої речовини, яка осідає на дно.



Перекристалізація

Метод очищення речовин перекристалізацією базується на різній розчинності залежно від температури. При підвищеній температурі одержують насичений розчин, потім його охолоджують. При охолодженні внаслідок зменшення розчинності частина розчиненої речовини вилучається у вигляді осаду.

Одержаний осад містить менше домішок, ніж вихідна речовина. Це пояснюється тим, що при підвищеній температурі розчин буде насиченим для основної речовини та ненасиченим для домішок.

Цей метод застосовують для речовин, розчинність яких суттєво збільшується з підвищенням температури.

Сублімація (возгонка)

Деякі тверді органічні речовини мають здатність при нагріванні переходити у газоподібний стан, не плавлячись.

При охолодженні пари ці речовини переходять із газоподібного у твердий стан, минаючи рідку фазу. Цей процес називають сублімація або возгонка.

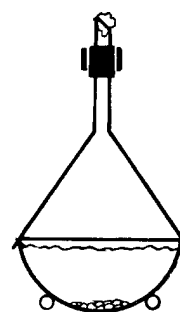


Рис. 2. Прилад для возгонки при

Перегонка (дистиляція)

Перегонка – процес розділення багатокomпонентних рідких сумішей на окремі, що відрізняються за складом, фракції. Перегонка базується на нагріванні рідини до кипіння та конденсації її пари у вигляді дистиляту в холодильнику.

Екстракція (витяжка)

Екстракція (витяжка) – переведення речовини з однієї фази (твердої або рідкої), в якій вона розчинена або суспендована, в іншу рідку фазу. Процес проводять за допомогою певних розчинників – екстрагентів.

Висолювання

При перекристалізації речовин, розчинність яких мало залежить від температури, використовують метод висолювання. До розчинів таких речовин додають хімічні сполуки, які знижують їх розчинність.

Прилади та реактиви:

Конічна лійка зі складчатим фільтром (рис. 1), прилад для сублімації (рис. 2), прилад для перегонки (рис. 3), прилад для екстракції (рис. 4), прилад для визначення температури плавлення (рис. 5), стакани хімічні на 100 та 250 мл, колба круглодонна на 250 мл, маленька фарфорова ступка з товкачиком, скляні трубки довжиною 40–50 см, скляні капіляри, скло предметне, гумове кільце для прикріплення капіляра до термометра, кип'ятильні камінці, фільтрувальний папір. Бензойна кислота, нафтален, купрум (II) сульфат, 5 % розчин, розчин йоду в KI, хлороформ.

Експериментальна частина

Дослід 1. Кристалізація бензойної кислоти

Пробірку наповнюють на $\frac{1}{4}$ водою, додають невелику кількість (0,5 г) технічної бензойної кислоти й обережно нагрівають до кипіння. Швидко, не допускаючи охолодження розчину, відфільтровують його від домішок у склянку чи пробірку через фільтр, розміщений у скляній лійці, змочений невеликою кількістю гарячої води (рис. 1). У фільтраті після охолодження виділяються кристали чистого продукту. Кристали відділяють та висушують фільтрувальним папером.

Примітка. При повільному охолодженні фільтрату утворюються крупні кристали, а при швидкому – дрібні й менш чисті.

Дослід 2. Сублімація нафталену

Близько 0,5 г подрібненого технічного нафталену вносять у суху склянку, закриту круглодонною колбою з водою (рис. 2). Склянку з нафталеном повільно нагрівають. Сублімований чистий продукт збирають.

Дослід 3. Екстракція (витяжка)

У ділильну лійку (рис. 4) на 100 мл вносять приблизно 30 мл розчину I_2 в KI, додають 10 мл хлороформу. Закривають лійку пробкою та кілька разів енергійно струшують.

Перевертають лійку краном догори і обережно відкривають його – при цьому відбувається вирівнювання тиску. Струшування повторюють кілька разів.

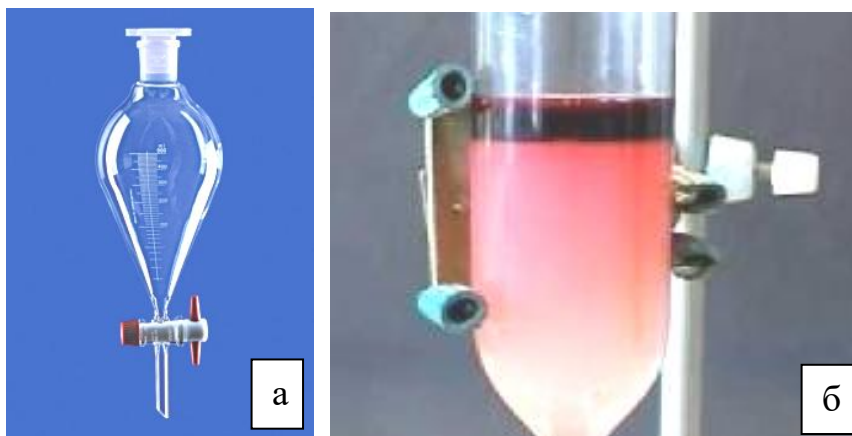
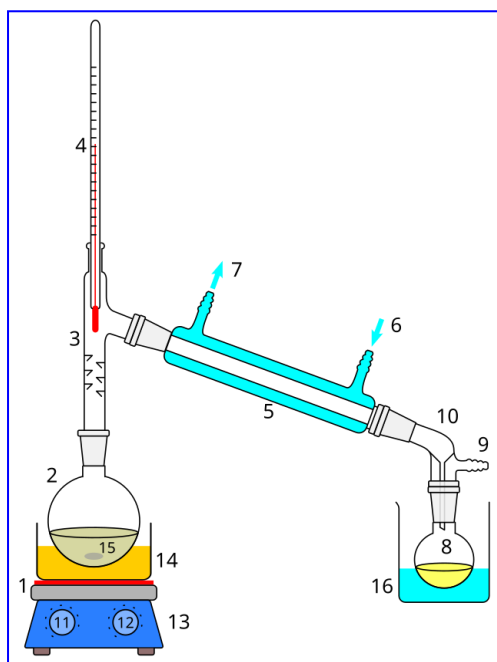


Рис.3. Ділильна воронка (а) результат екстракції (б)

У процесі екстракції йод переходить у хлороформ. Закріплюють лійку у штатив і дають суміші повністю відстоятися. Після чіткого розподілу шарів нижній шар зливають через кран, а верхній, що залишився у лійці (розчин йоду в хлороформі), зливають через шийку у суху колбочку.

Дослід 4. Перегонка при атмосферному тиску



У колбу Вюрца приладу для перегонки (рис. 3) наливають на $\frac{1}{2}$ об'єму рідини, призначеної для перегонки, вкидають 2–3 кип'ятільних камінці, закривають колбу пробкою з термометром і починають нагрівання. Початком перегонки вважається момент падіння в приймач першої краплі дистилату. В цей момент зазначають і записують температуру кипіння ($T_{\text{кип.}}$) рідини.

Рис. 4. Прилад для простої перегонки рідин: 1 – нагрівальний елемент, 2 – перегінний куб (круглодонна колба), 3 – насадка Вюрца з дефлегматором, 4 – термометр, 5 – холодильник, 6 – підведення охолоджуючої води, 7 – підведення охолоджуючої води, 9 – відведення газу (у тому числі при зниженому тиску) 10 – алонж, 11 – регулятор температури нагрівача, 12 – регулятор швидкості перемішування, 13 – магнітна мішалка.

Дослід 5. Визначення температури плавлення (Т. пл.)

У ступці подрібнюють невелику кількість досліджуваної речовини і поміщають її на предметне скло. Притискають до речовини відкритий кінець капіляру, вдавлюючи речовину в капіляр. Для того, щоб речовина перемістилася на дно капіляру, капіляр кидають запаяним кінцем у скляну трубку довжиною 40 – 50 см, поставлену вертикально на стіл. Таким чином, слід набрати в капіляр шар речовини висотою 5 – 8 мм. Гумовим кільцем прикріплюють капіляр з речовиною до термометра так, щоб шар речовини знаходився на рівні ртутної кульки термометра, та вставляють термометр у прилад для визначення температури плавлення (рис. 5) так, щоб термометр і капіляр не торкались стінок пробірки приладу.

Нагрівають прилад спочатку зі швидкістю 4 – 6°C за хвилину, а за температури, близької до температури плавлення досліджуваної речовини, – зі швидкістю 1–2°C за хвилину. Слід безперервно спостерігати за речовиною в капілярі: поява першої краплі розплаву є початком плавлення речовини. Температурний інтервал від появи рідкої фази до повного розплавлення речовини в капілярі характеризує Т.пл. даної речовини.

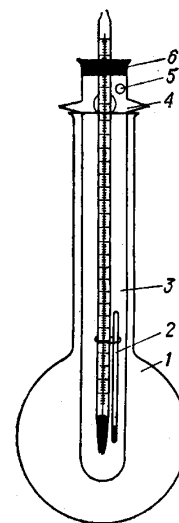


Рис. 5. Прилад для визначення Т. пл.:
1 – круглодонна колба; 2 – капіляр з речовиною;
3 – пробірка;
4 – відростки для фіксації пробірки;
5 – отвір;
6 – пробка з термометром.

Контрольні запитання для письмової відповіді

1. Який процес називають декантація?
2. Назвіть основні прийоми фільтрування.
3. Поясніть, чому при досягненні температури кипіння не випаровується миттєво вся рідина.
4. В яких випадках для очищення речовин застосовують сублімацію?
5. Дайте визначення поняття «екстракція».

ЯКІСНИЙ ЕЛЕМЕНТНИЙ АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Теоретична частина

Існує два основні підходи до встановлення будови органічних сполук. Якщо досліджувана речовина була раніше вивчена, для доведення її структури визначають фізичні константи і спектральні характеристики, які порівнюють з даними літератури. Якщо ж органічна сполука одержана вперше, спочатку проводять якісний і кількісний елементний аналіз, а потім визначають молекулярну масу.

На підставі значення молекулярної маси і даних елементного аналізу встановлюють молекулярну (брутто-) формулу речовини. Нарешті, визначають структуру карбонового скелету, природу і положення функціональних груп, встановлюють певні фрагменти молекули і розташування атомів у просторі. Для цього використовують хімічні і фізичні (інструментальні) методи. На підставі отриманих даних виводять структурну або стереохімічну формулу.

Якісний елементний аналіз – сукупність методів, які дозволяють з'ясувати, з яких елементів складається органічна сполука. Для визначення елементного складу органічну речовину шляхом окиснення або мінералізації (сплавленням з лужними металами) перетворюють у неорганічні сполуки, які потім досліджують звичайними аналітичними методами.

Прилади та реактиви:

Штативи універсальні з лапками для пробірок, спиртівки, сухі пробірки з газовідвідною трубкою, маленькі сухі тугоплавкі пробірки, порцелянові чашки малі, порцелянові ступки малі з товчачиками, фільтрувальний папір, скляні лійки діаметром 30 – 50 мл, мідний дріт, щипці тигельні. Мука, цукор, крохмаль, шкіра шматочками, хлороформ; NaCl (кр.); CuO порошок; Ca(OH)₂ насичений розчин; Na металічний; FeSO₄·7H₂O крист.; натрій нітропрусид, 0,1 н.; HCl, 10% розчин; (CH₃COO)₂Pb, 10% розчин; NaOH, 10% розчин; HNO₃, 10% розчин; AgNO₃, 1% розчин.

Дослід 1. Визначення органічної речовини пробою на обвуглювання

Дослід проводять у витяжній шафі! У порцелянову чашку вносять близько 0,1 г органічної речовини (мука, цукор, крохмаль та ін.), а в другу чашку – таку ж кількість неорганічної речовини (кухонна сіль). Обидві

чашки ставлять на електроплитку і прожарюють (описують спостереження).

Дослід 2. Виявлення Карбону і Гідрогену в органічних речовинах

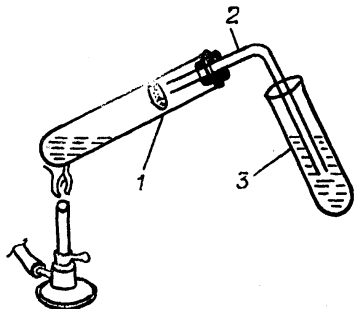
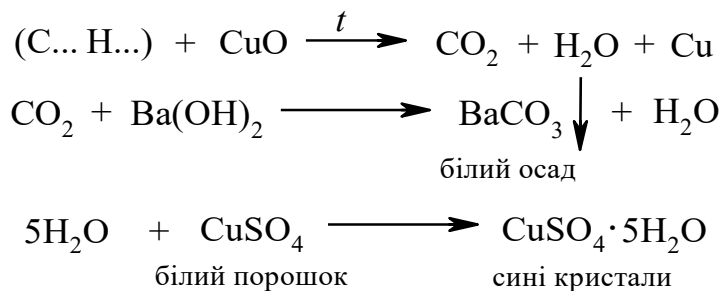


Рис. 6. Виявлення Карбону та Гідрогену

Метод ґрунтується на реакції окиснення органічної речовини порошком купрум (II) оксиду. У результаті окиснення Карбон, що входить до складу аналізованої речовини, утворює карбон (IV) оксид, а Гідроген – воду. Якісно Карбон визначають за утворенням білого осаду кальцій карбонату при взаємодії карбон (IV) оксиду з вапняною водою. Гідроген виявляють за утворенням кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ синього кольору.

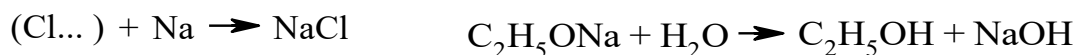
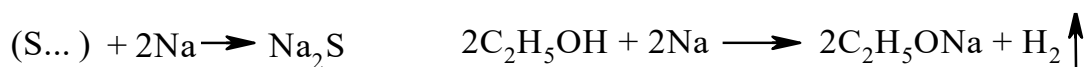
Методика виконання. У пробірку 1 (рис. 6) вносять порошок купрум (II) оксиду на висоту 10 мм, додають таку ж кількість органічної речовини й ретельно перемішують. У верхню частину пробірки 1 кладуть невеликий шматочок вати, на яку тонким шаром насипають білий порошок безводного купрум (II) сульфату. Пробірку 1 закривають пробкою з газовідвідною трубкою 2 так, щоб один її кінець майже торкався вати, а другий – занурюють у пробірку 3 з 1 мл насиченого розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Обережно нагрівають у полум'ї пальника спочатку верхній шар суміші речовини з купрум (II) оксидом, потім – нижній. За наявності Карбону спостерігають помутніння вапняної води, обумовлене утворенням осаду кальцій карбонату. Після появи осаду пробірку 3 відставляють, а пробірку 1 продовжують нагрівати доти, поки пара води не досягне безводного купрум (II) сульфату. У присутності води спостерігають зміну забарвлення кристалів купрум (II) сульфату внаслідок утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Дослід 3. Виявлення Нітрогену, Сульфуру і галогенів в органічній речовині

Метод ґрунтується на сплавленні органічної речовини з металічним натрієм. При сплавленні Нітроген переходить у натрій ціанід, Сульфур – у натрій сульфід, Хлор, Бром, Йод – у відповідні натрій галогеніди.

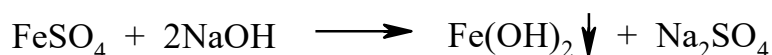
Методика сплавлення. Кілька крупинок досліджуваної речовини (5 – 10 мг) вносять у суху (увага!) тугоплавку пробірку і додають невеликий шматочок (розміром з рисове зернятко) металічного натрію. Суміш обережно нагрівають у полум'ї пальника, рівномірно прогріваючи пробірку, до утворення однорідного сплаву. Необхідно стежити, щоб натрій плавився разом з речовиною. При сплавленні відбувається розкладання речовини. Сплавлення часто супроводжується невеликим спалахом натрію і можливим почорнінням вмісту пробірки від частинок утвореного вугілля. Пробірку охолоджують до кімнатної температури і додають 5 – 6 крапель етанолу для усунення залишків металічного натрію. Переконавшись, що залишок натрію прореагував (припиняється шипіння при додаванні краплі спирту), у пробірку доливають 1 – 1,5 мл води і нагрівають розчин до кипіння. Водно-спиртовий розчин фільтрують і використовують для виявлення Сульфуру, Нітрогену і галогенів:

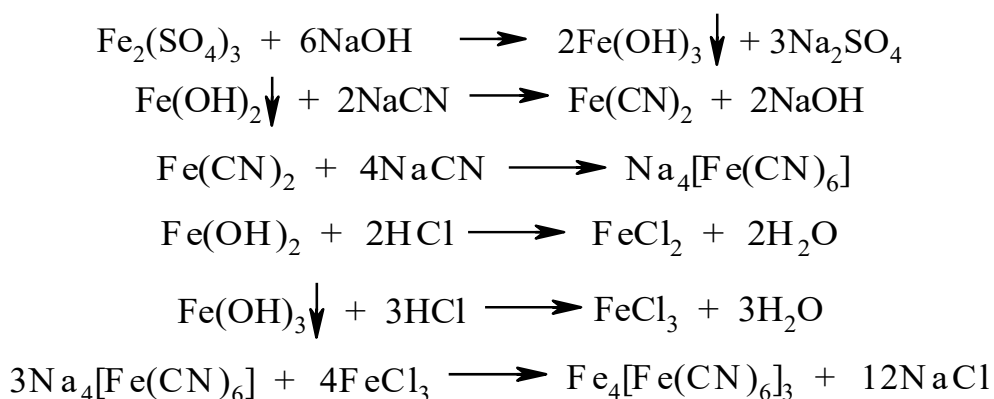


Виявлення Нітрогену.

Нітроген якісно виявляють за утворенням берлінської лазурі – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (синє забарвлення).

Методика виконання. У пробірку вносять 5 крапель фільтрату, одержаного після сплавлення речовини з натрієм, і додають 1 краплю спиртового розчину фенолфталеїну. Поява малиново-червоного забарвлення вказує на лужне середовище (якщо забарвлення не з'явилося, у пробірку додають 1 – 2 краплі 5% водного розчину натрій гідроксиду). При подальшому додаванні 1 – 2 крапель 10% водного розчину ферум (II) сульфату, що зазвичай містить домішку ферум (III) сульфату, утворюється брудно-зелений осад. Піпеткою наносять 1 краплю каламутної рідини з пробірки на шматочок фільтрувального паперу. Як тільки крапля поглинеться папером, на неї наносять 1 краплю 5% розчину хлоридної кислоти. За наявності Нітрогену з'являється синя пляма берлінської лазурі $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:





Виявлення Сульфуру.

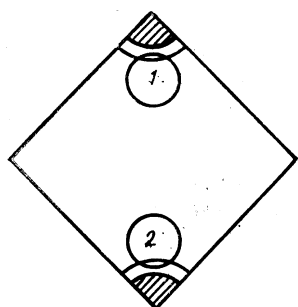
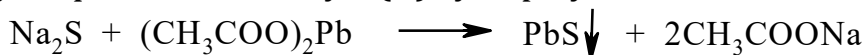


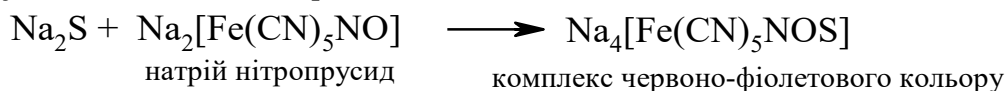
Рис. 7. Виявлення Сульфуру
крапельним
методом: 1 – крапля
розчину плюмбум
(II) ацетату; 2 –
крапля розчину
натрій нітропрусиду

Сульфур якісно виявляють за утворенням темно-коричневого осаду плюмбум (II) сульфіді, а також червоно-фіолетового комплексу з розчином натрій нітропрусиду.

Методика виконання. Протилежні кути клаптика фільтрувального паперу розміром 3х3 см змочують фільтратом, одержаним при сплавленні речовини з металічним натрієм (рис. 7). На одну з мокрих плям, відступаючи 3 – 4 мм від її країв, наносять краплю 1% розчину плюмбум (II) ацетату. На межі стикання крапель з'являється темно-коричнє забарвлення, обумовлене утворенням плюмбум (II) сульфіді:



На край іншої плями наносять краплю розчину натрій нітропрусиду. На межі «витоків» з'являється інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення, що поступово змінює колір:



Виявлення Сульфуру і Нітрогену при їх спільній присутності.

У ряді органічних сполук, що містять Нітроген і Сульфур, виявленню Нітрогену заважає присутність Сульфуру. У цьому випадку використовують трохи видозмінену методику визначення Нітрогену і Сульфуру, яка базується на тому, що при нанесенні на фільтрувальний папір водного розчину, який містить натрій сульфід і натрій ціанід, останній розподіляється по периферії мокрої плями.

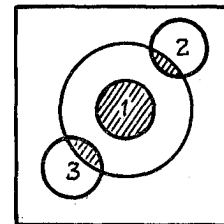


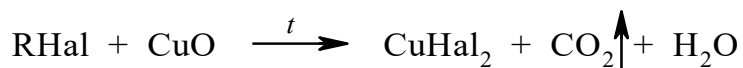
Рис. 8. Виявлення Нітрогену та Сульфуру при їх одночасній присутності:

Методика визначення. У центр фільтрувального паперу розміром 3х3 см по краплі наносять фільтрат до утворення безбарвної мокрої плями діаметром близько 2 см. Потім у центр плями (рис. 8) наносять 1 краплю 5% розчину ферум (II) сульфату. Після того, як крапля поглинулась, у центр наносять 1 краплю 5% розчину хлоридної кислоти. За наявності Нітрогену з'являється синя пляма берлінської лазурі. Потім по периферії мокрої плями наносять 1 краплю 1% розчину плюмбум (II) ацетату, а на протилежній стороні плями – 1 краплю розчину натрій нітропрусиду $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Якщо присутній Сульфур – у першому випадку на місці стикання «витоків» з'явиться темно-коричнева пляма, у другому – пляма червоно-фіолетового кольору.

1 – крапля розчину ферум (II) сульфату;
2 – крапля розчину плюмбум (II) ацетату;
3 – крапля розчину натрій нітропрусиду

Виявлення галогенів. Проба Бейльштейна

Метод виявлення атомів Хлору, Брому і Йоду в органічних сполуках ґрунтується на здатності купрум (II) оксиду при високій температурі розкладати галогеновмісні органічні сполуки з утворенням купрум (II) галогенідів:



Пробу, яку аналізують, наносять на кінець попередньо прожареного мідного дроту і нагрівають в полум'ї пальника. За наявності галогенів у пробі, утворені купрум (II) галогеніди відновлюються до купрум (I) галогенідів, які, випаровуючись, забарвлюють полум'я у синьо-зелений (CuCl , CuBr) чи зелений (CuI) колір.

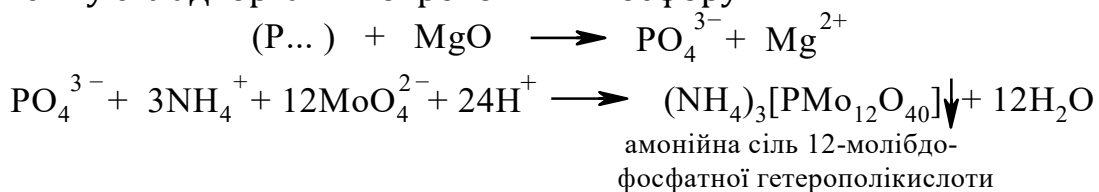
Дослід 4. Виявлення Фосфору.

Один із методів виявлення Фосфору базується на окисненні органічної речовини магній оксидом. Органічно зв'язаний Фосфор

переходить у фосфат-іон, який потім виявляють реакцією з молібденовою рідиною.

Методика визначення. Кілька крупинок речовини (5 – 10 мг) змішують з подвійною кількістю магній оксиду й озолують у фарфоровому тиглі спочатку при помірному, а потім при сильному нагріванні. Після охолодження золу розчиняють у концентрованій нітратній кислоті, 0,5 мл одержаного розчину переносять у пробірку, додають 0,5 мл молібденової рідини та нагрівають.

Поява жовтого осаду амоній фосфомолібдату $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ вказує на наявність у складі органічної речовини Фосфору:



Контрольні запитання для письмової відповіді

1. Які методи використовують для мінералізації органічних сполук? Чому неможливе виявлення хімічних елементів безпосередньо в органічних сполуках?
2. Яка особливість ціанід-іонів лежить в основі виявлення Нітрогену в органічних сполуках?
3. Напишіть рівняння реакцій, які використовують для виявлення Сульфуру в органічній речовині.
4. Яка якісна реакція використовується для виявлення галогенід-іонів? Чи можливе виявлення галогенів безпосередньо в органічних сполуках?
5. Що таке проба Бейльштейна? Яке її застосування?

Лабораторна робота №3

ВУГЛЕВОДНІ

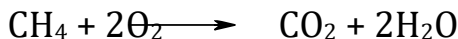
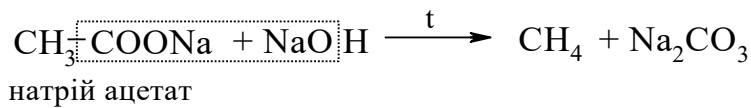
Дослід 1. Одержання та властивості метану

Прилади та реактиви:

Штатив універсальний з лапками для пробірок, пробірки з газовідвідними трубками, сухі пробірки, спиртівка, скляні палички. Суміш для одержання метану (CH_3COONa , NaOH , CaO 1:1:2), KMnO_4 , 1% розчин, бромна вода.

Методика проведення дослідів. Суху пробірку заповнюють на 1/5 об'єму сумішшю для одержання метану, закривають пробкою з газовідвідною трубкою, закріплюють горизонтально в лапці штативу та нагрівають. Газ, який виділяється, пропускають у попередньо підготовлені

дві пробірки: в одній – 2 мл розчину KMnO_4 , у другій – 2 мл бромної води. Потім, не припиняючи нагрівання, на кінці газовідвідної трубки, підпалюють газ, який виділяється.



Дослід 2. Хімічні властивості алканів

Прилади та реактиви:

штатив універсальний з лапками для пробірок, пробірки з газовідвідними трубками, сухі пробірки, спиртівка, скляні палички. Насичені вуглеводні (пентан, гексан, октан); KMnO_4 , 0,5% розчин, бромна вода.

Методика проведення досліда. У дві пробірки наливають по 10 крапель насиченого вуглеводню та додають: у першу пробірку 1 мл бромної води, у другу – 1 мл розчину калій перманганату.

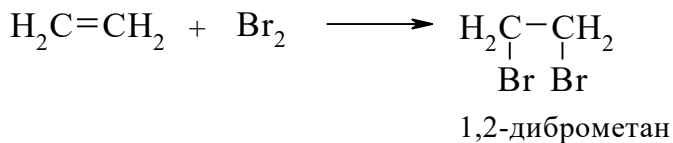
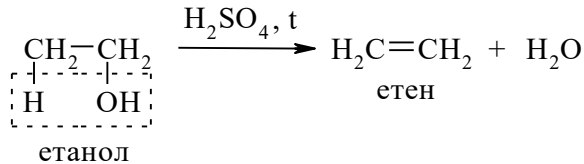
Спостерігають, що знебарвлення розчинів не відбувається.

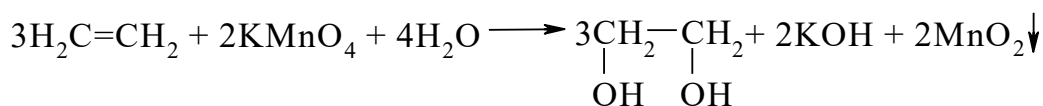
Дослід 3. Одержання та властивості етену

Прилади та реактиви:

штатив універсальний з лапками для пробірок, пробірки з газовідвідними трубками, сухі пробірки, спиртівка, скляні палички. штативи універсальні з лапками для пробірок, пробірки з газовідвідною трубкою, сухі пробірки, спиртівка; етанол, бромна вода, KMnO_4 , 0,5% розчин, конц. H_2SO_4 .

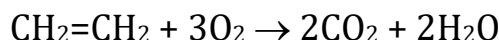
Методика проведення досліда. У суху пробірку наливають 1 мл етанолу і обережно по стінках пробірки додають 2 мл конц. H_2SO_4 , вкидають у пробірку одну кипілку. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, закріплюють у лапці штативу та обережно нагрівають до кипіння. Газ, що виділився, по чергово пропускають у дві пробірки, які містять: перша – 1 мл бромної води, друга – 1 мл розчину KMnO_4 . Потім газ підпалюють на кінці газовідвідної трубки.





етен

етиленгліколь

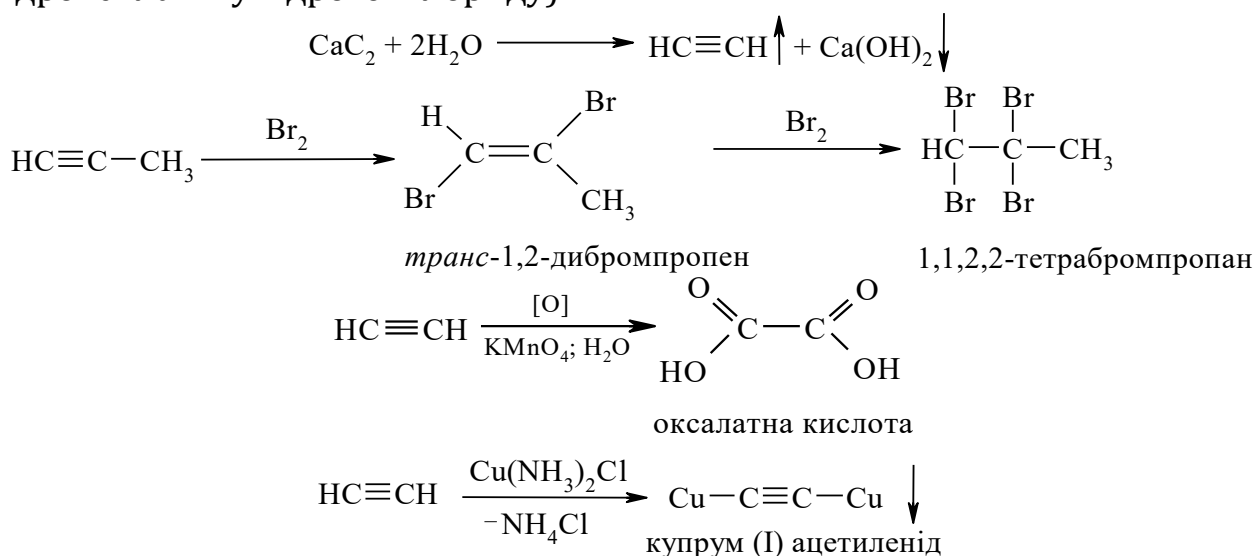


Дослід 4. Одержання та властивості етину

Прилади та реактиви:

Штатив універсальний з лапками для пробірок, пробірки з газовідвідними трубками, сухі пробірки, спиртівка, скляні палички, фільтрувальний папір. Кальцій карбід CaC_2 , бромна вода; KMnO_4 , 0,5% розчин; амоніачний розчин Cu_2Cl_2 , гідроксиамін гідроген хлорид, 20% розчин, Na_2CO_3 , 10% розчин.

Методика проведення досліда. У пробірку вносять кілька шматочків CaC_2 та краплями додають воду з крапельниці. Газ, який виділяється, пропускають по чергову у дві пробірки, які містять: перша – 1 мл бромної води, друга – суміш (1:1) розчинів Na_2CO_3 та KMnO_4 . Крім того, до кінця газовідвідної трубки підносять клаптик фільтрувального паперу, змоченого безбарвним амоніачним розчином купрум (I) хлориду (попередньо знебарвленим кількома краплями 20% розчину гідроксиаміну гідрогенхлориду).



Дослід 4. Властивості бензену. Відношення бензену до дії бромної води та розчину KMnO_4

Прилади та реактиви:

сухі пробірки. Бензен, бромна вода, KMnO_4 , 0,5% розчин.

Методика проведення досліда. У дві пробірки вносять по 5 крапель бензену. У першу пробірку додають 1 мл бромної води, у другу – 1 мл розчину KMnO_4 . Спостерігають, що бензен не знебарвлює бромну воду та розчин KMnO_4 .

Лабораторна робота № 4

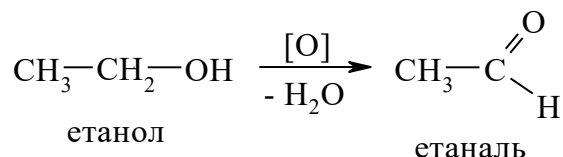
СПИРТИ. ФЕНОЛИ

Дослід 1. Окиснення етанолу купрум (II) оксидом

Прилади та реактиви:

Спиртівки, сухі пробірки, спіраль з мідного дроту, закріплена у гумовій пробці, етанол.

Методика проведення дослідів. У суху пробірку вносять 10 крапель етанолу. Спіраль з мідного дроту нагрівають у полум'ї спиртівки до червоного кольору та гарячою занурюють у пробірку зі спиртом. Так повторюють кілька разів. Визначають запах, який з'явився у пробірці. У випадку окиснення етанолу до ацетальдегіду, з'являється запах зелених яблук:

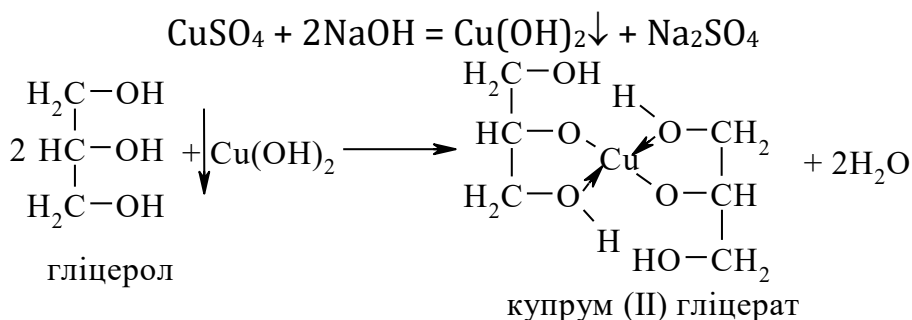


Дослід 2. Утворення купрум (II) гліцерату

Прилади та реактиви:

Спиртівки, сухі пробірки, гліцерол, 50% водний розчин; NaOH, 10% розчин; CuSO₄, 10% розчин.

Методика проведення дослідів. У пробірці змішують 1 мл розчину NaOH з 0,5 мл розчину CuSO₄. До одержаного осаду додають 1 мл водного розчину гліцеролу. Спостерігають розчинення осаду Cu(OH)₂ і утворення розчину купрум (II) гліцерату синього кольору:



Дослід 3. Якісна реакція фенолу з ферум (III) хлоридом

Прилади та реактиви:

Спиртівки, сухі пробірки, фенол, водний розчин; FeCl₃, 1% розчин.

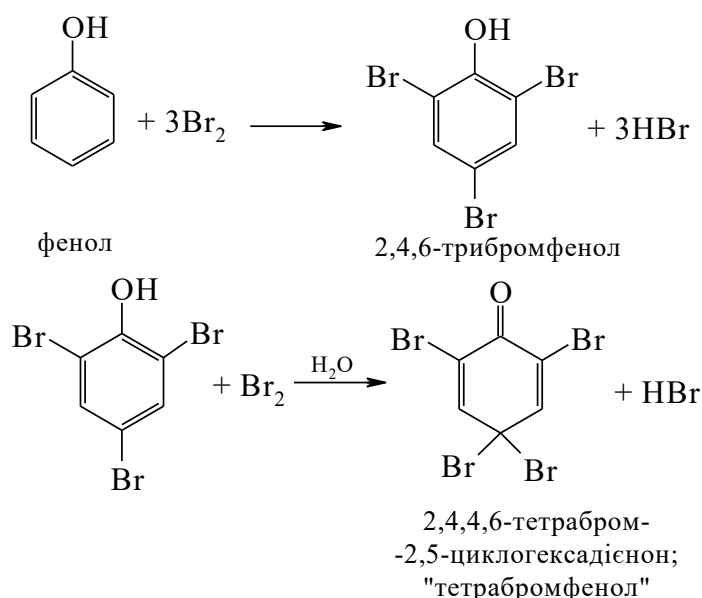
Методика проведення дослідів. У пробірку вносять 1 мл водного розчину фенолу та додають 1 – 2 краплі розчину FeCl_3 . При цьому з'являється фіолетове забарвлення розчину, зумовлене утворенням сполук $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{FeCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe}$. Це – якісна реакція на фенольний гідроксил.

Дослід 4. Бромовання фенолу

Прилади та реактиви:

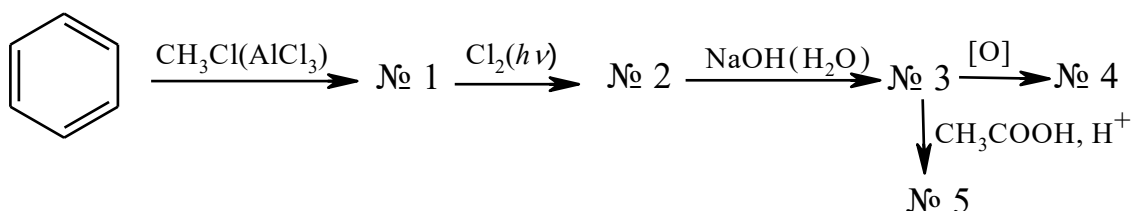
Спиртівки, сухі пробірки, фенол, водний розчин, бромна вода.

Методика проведення дослідів. У пробірку вносять 1 мл водного розчину фенолу та додають бромну воду до появи білої каламуті. При додаванні значного надлишку бромної води каламуть зникає:



Контрольні запитання для письмової відповіді

1. Напишіть схеми одержання бутанолу-2 з: 1) 2-бромобутану; 2) бутену-2; 3) бутанону; 4) бутину-2; 5) *n*-бутану; 6) пропіонового альдегіду.
2. Порівняйте відношення фенолу та бензилового спирту до дії реагентів: 1) Na; 2) NaOH (H_2O); 3) CH_3COOH (конц. H_2SO_4); 4) PCl_5 ; 5) CH_3COCl ; 6) конц. HNO_3 ; 7) Br_2 (H_2O); 8) конц. H_2SO_4 (100°C). Напишіть відповідні рівняння можливих реакцій та назвіть продукти.
3. Як з пропанолу-2 одержати: а) пропен; б) 2-бромпропан; в) ацетон.
4. Напишіть структурні формули, назви проміжних та кінцевого продуктів у схемі перетворень:



4. Напишіть рівняння реакцій взаємодії гліцеролу з: 1) Na; 2) CuSO₄ (NaOH); 3) к. HNO₃; к. H₂SO₄; 4) CH₃COOH, H⁺. Назвіть одержані продукти.

Лабораторна робота № 5

АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

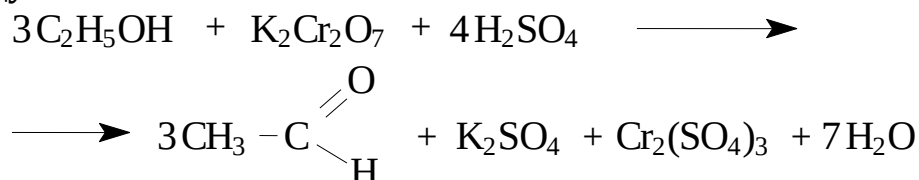
Дослід 1. Одержання етаналю при окисненні етанолу

Прилади та реактиви:

кипільки, шпатель, етанол, K₂Cr₂O₇ кристалічний; H₂SO₄, 20% розчин.

Методика проведення дослідів. У пробірку вносять ~ 0,2 г сухого калій дихромату, 1 – 2 кипільки та 1 мл 20% сульфатної кислоти. Швидко додають 1 мл етанолу та струшують.

При відновленні іону Cr₂O₇²⁻ до Cr³⁺, колір розчину у пробірці змінюється з помаранчевого на зелений, а спирт при цьому окиснюється до альдегіду:



Ацетальдегід має запах зелених яблук.

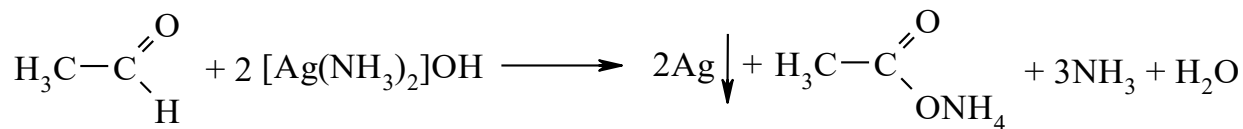
Дослід 2. Окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду срібла (реакція «срібного дзеркала»)

Прилади та реактиви:

Водяна баня, сухі пробірки, етаналь, 20% розчин; ацетон, 20% розчин; амоніак, 10% розчин, AgNO₃, 1% розчин.

Методика проведення дослідів. У дві ретельно вимиті пробірки наливають по 5 – 6 крапель розчину аргентум нітрату та по 10 – 12 крапель розчину амоніаку, потім додають в одну пробірку 0,5 мл розчину етаналю. У другу пробірку вносять 0,5 мл ацетону. Обидві пробірки, не струшуючи, прогрівають на водяній бані.

Спостерігають, що ацетон з реактивом Толленса не взаємодіє. Етаналь окиснюється з утворенням ацетатної кислоти, а іони Ag^+ відновлюються до металічного срібла, яке осідає на стінках пробірки:

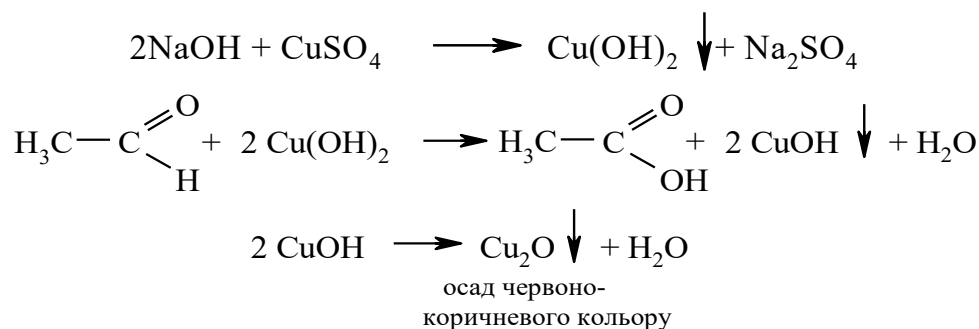


Дослід 3. Окиснення альдегіду купурум (II) гідроксидом (проба Троммера)

Прилади та реактиви:

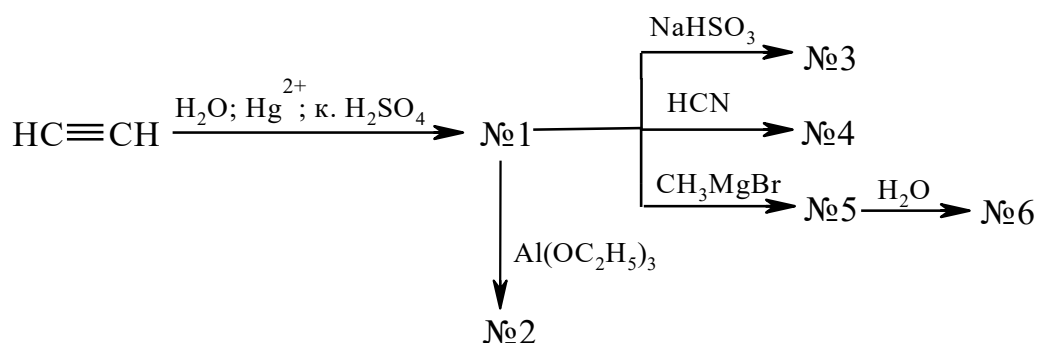
етаналь, 20% розчин; CuSO_4 , 5% розчин; NaOH , 10% розчин.

Методика проведення дослідів. У пробірку вносять 1 мл розчину етаналю, 10 крапель 10% розчину натрій гідроксиду та додають по краплях 5% розчин купрум (II) сульфату до появи блакитного осаду купруму (II) гідроксиду. Нагрівають пробірку на водяній бані до появи червоного осаду Cu_2O :



Контрольні запитання для письмової відповіді

1. Напишіть структурні формули та назви оксосполук жирного ряду складу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (5 ізомерів).
2. Напишіть схеми і назвіть продукти можливих реакцій: а) пропаналю та б) пропанону з: 1) реактивом Толленса (лужним розчином амміаката срібла $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$); 2) гідроген ціанідом; 3) гідроксил-аміном; 4) етанолом.
3. Здійсніть перетворення, напишіть структурні формули та назви сполук №№ 1 – 6:



Лабораторна робота № 6

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

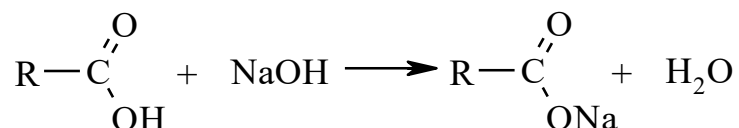
Дослід 1. Одержання солей карбонових кислот

Прилади та реактиви:

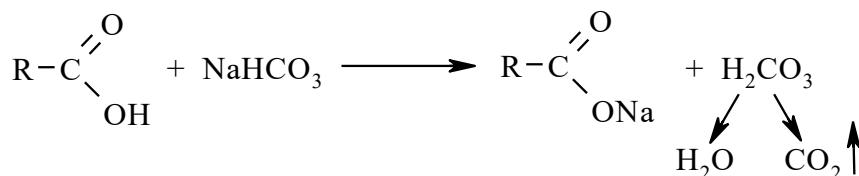
Штативи з сухими пробірками. Кислоти (кристали або розчини): ацетатна, оксалатна, бензойна, саліцилова, вода, NaOH, 10% розчин, Na₂CO₃, 5% розчин, баритова вода, насичений розчин.

Методика проведення дослідів.

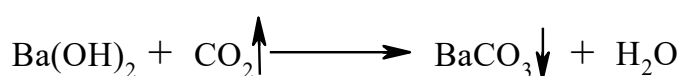
а) У дві пробірки вносять кілька кристалів бензойної та саліцилової кислоти. Додають кілька крапель води. Відмічають погану розчинність кислот у воді. У кожену пробірку при струшуванні додають по 2 краплі 10% розчину NaOH і спостерігають повне розчинення кристалів кислот.



б) У пробірки окремо вносять по 5 крапель розчинів або кілька кристалів ацетатної, оксалатної, бензойної і саліцилової кислот, додають по 2 мл води та по 2 краплі 5% розчину Na₂CO₃. Спостерігають бурхливе виділення газу – карбон (IV) оксиду:



При пропусканні газу через баритову воду утворюється білий осад барій карбонату:



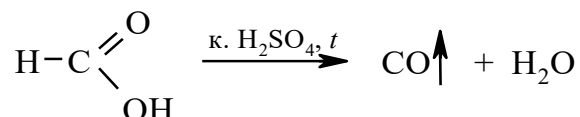
Цю реакцію використовують для виявлення карбонових кислот.

Дослід 2. Розкладання мурашиної кислоти концентрованою H_2SO_4

Прилади та реактиви:

Штативи з пробірками, пальник. Натрій форміат крист., H_2SO_4 конц.

Методика проведення дослідів. У суху пробірку на висоту 1 – 2 мм вносять натрій форміат і 2 краплі конц. H_2SO_4 . Суміш нагрівають, при цьому спостерігають бурхливе виділення газу. При піднесенні отвору пробірки до полум'я пальника відмічають характерний блакитний колір полум'я, що свідчить про наявність карбон (II) оксиду:



Ця реакція дозволяє відрізнити мурашину кислоту від інших карбонових кислот.

Дослід 3. Відношення карбонових кислот до окиснення

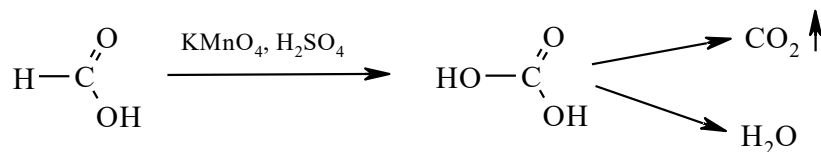
Прилади та реактиви:

Штативи з пробірками. Кислоти: форміатна, ацетатна, оксалатна, KMnO_4 , 0,5% розчин, H_2SO_4 10% розчин.

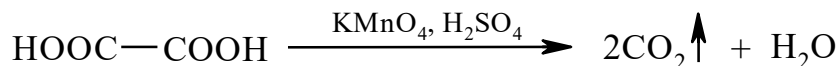
Методика проведення дослідів.

Попередньо готують водні розчини форміатної, ацетатної і оксалатної кислот, розчиняючи в окремих пробірках кілька крапель або кристалів відповідних кислот у 2 мл води. Потім у кожен пробірку при струшуванні додають по 3 краплі 0,5% розчину KMnO_4 і 2 краплі 10% розчину H_2SO_4 . Відзначають час зміни забарвлення реакційної суміші.

Форміатна кислота легко окиснюється з утворенням карбон (IV) оксиду і води:



Оксалатна кислота спочатку декарбоксилюється з утворенням форміатної, яка потім окиснюється:



Ацетатна кислота у даних умовах не окиснюється.

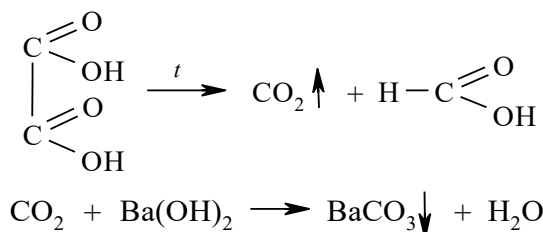
Дослід 4. Розкладання оксалатної кислоти при нагріванні

Прилади та реактиви:

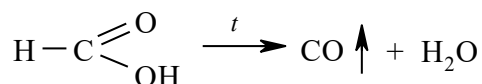
Штатив із сухими пробірками, пробка з газовідвідною трубкою,

пальник. Оксалатна кислота (кристали) баритова вода (насичений розчин).

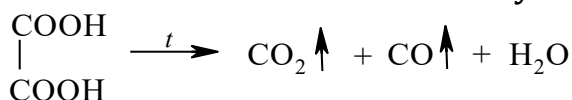
Методика проведення досліда. У суху пробірку на висоту 10 мм вносять оксалатну кислоту. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають у пробірку з 2 мл баритової води. Пробірку з кислотою нагрівають. При нагріванні оксалатної кислоти спочатку відбувається декарбоксилювання, про що свідчить виділення газу – карбон (IV) оксиду (помутніння баритової води), і утворюється формиатна кислота:



Пробірку з баритовою водою відставляють і, продовжуючи нагрівання, підпалюють газ біля отвору газовідвідної трубки. Відзначають характерне блакитне полум'я, яке підтверджує наявність карбон (II) оксиду:



Сумарно розкладання оксалатної кислоти записують:



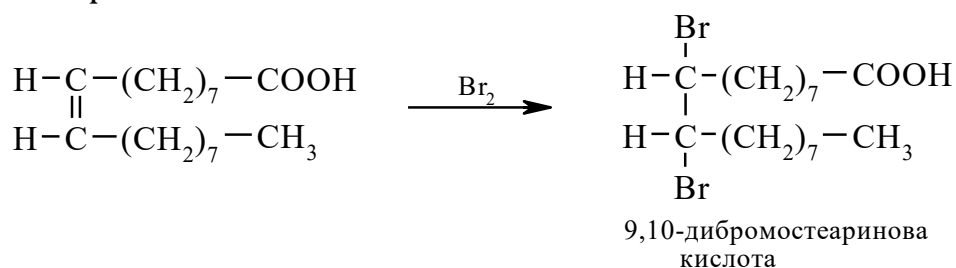
Дослід 5. Доведення ненасиченості олеїнової кислоти

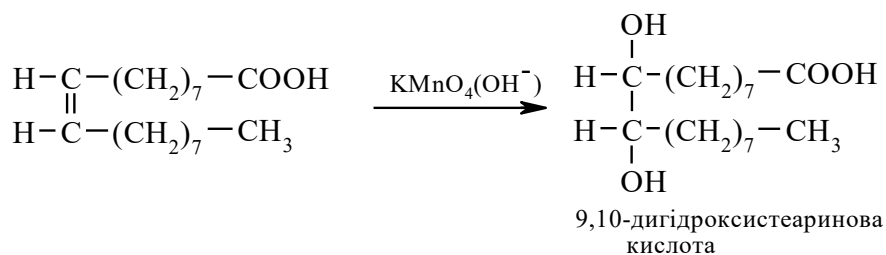
Прилади та реактиви:

Штатив із сухими пробірками, пробка з газовідвідною трубкою, пальник. Олеїнова кислота, бромна вода, KMnO_4 , 2% розчин, Na_2CO_3 , 5% розчин.

Методика проведення досліда.

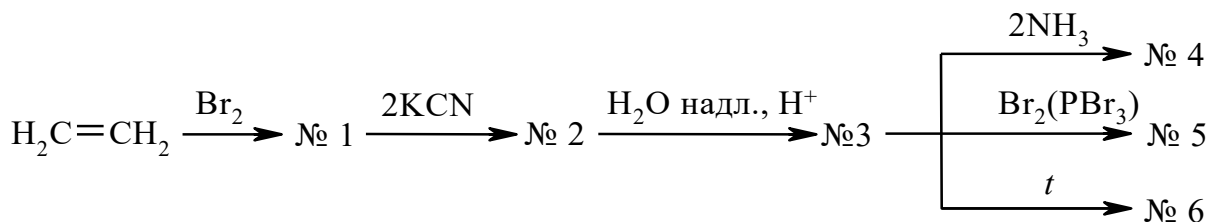
У дві пробірки вносять по 3 краплі олеїнової кислоти. В одну додають 4 краплі бромної води, в іншу – 2 краплі 2% розчину KMnO_4 і 2 краплі 5% розчину натрій карбонату. Вміст пробірок струшують і спостерігають знебарвлення розчинів:





Контрольні запитання для письмової відповіді

- Запропонуйте способи одержання пропанової та бензойної кислот з відповідних: 1) спиртів; 2) альдегідів; 3) гемінальних тригалогенопохідних вуглеводнів; 4) нітрилів. Напишіть відповідні рівняння реакцій.
- Напишіть схеми реакцій пропанової кислоти з: 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (к. H_2SO_4 , t); 3) NH_3 , 4) 2PCl_5 . Назвіть продукти.
- Напишіть схеми реакцій, які дозволяють відрізнити наведені пари сполук: 1) HCOOH і CH_3COOH ; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ і $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$; 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ і $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.
- Здійсніть перетворення, напишіть структурні формули та назви сполук №№ 1 – 6:



Література

1. Освітньо-професійна програма вищої освіти «Радіаційний та хімічний захист» 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія» спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія» (Розглянуто та затверджено вченою радою Національного університету цивільного захисту України протокол №11 від 28 червня 2024 р.).
2. Бобрівник, Л.Д. Органічна хімія : Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко . — К. : Ірпінь ; ВТФ "Перун", 2005 . 544 с.
3. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.- Львів: Центр Європи, 2006. 864 с.
4. Ластухін Ю.О. Хімія природних органічних сполук: Навч. Посібник.- Львів: Національний університет «Львівська політехніка», «Інтелект-Захід», 2005. 560 с.
5. Скородумова О.Б. Конспект лекцій з освітнього компонента «Органічна хімія» для курсантів та студентів підготовки за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти в галузі знань 16 "Хімічна інженерія та біоінженерія" спеціальність - 161 "Хімічні технології та інженерія" спеціалізація – «Радіаційний та хімічний захист». - Черкаси:НУЦЗУ, 2025. 179 с.
6. Бойові токсичні хімічні речовини : підручник у 3 т. Т. 1. Хімічна зброя / В. В. Дядченко, С. Ю. Петрухін, О. І. Новіков. – Х.: ФОП Бровін О.В., 2018. 532 с.
7. Військова токсикологія, радіологія та медичний захист: Підручник / За ред. Ю.М. Скалецького, І.Р. Мисули. Тернопіль: Укрмедкнига, 2003. 362 с.