

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ТЕОРІЯ ТА ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ТЕОРІЯ ТА ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Вінниця
ВНТУ
2010

УДК 547(075)

ББК 24.2я73

P22

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 10 від 28.05.2009 р.)

Рецензенти:

В. Г. Штамбург, доктор хімічних наук, професор

В. Г. Петрук, доктор технічних наук, професор

В. В. Кисельов, кандидат хімічних наук, доцент

Ранський, А. П.

P22 Органічна хімія. Теорія та лабораторний практикум : навчальний посібник / А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко; під ред. А. П. Ранського. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 210 с.

В практикумі викладено правила роботи і техніки безпеки в хімічній лабораторії. Розглянуто основні методи вилучення та очищення органічних речовин. Наведено якісні реакції на деякі класи органічних сполук та синтези органічних сполук, які згруповано за типами реакцій. На прикладі діючих речовин непридатних до використання пестицидів розглянуто методи вилучення та хімічного модифікування цінних речовин із вторинної технічної сировини з метою їх подальшого використання. Матеріал посібника викладено у шести розділах, кожний із яких не лише вирішує конкретну самостійну задачу, а і доповнює та допомагає вирішити більш складні завдання наступних розділів.

УДК 547(075)

ББК 24.2я73

ЗМІСТ

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ. ОСНОВНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ	9
РОЗДІЛ 2 ТЕХНІКА ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	13
2.1 Загальні методи роботи. Посуд, який використовується в лабораторії органічної хімії	13
2.2 Нагрівання та охолодження	15
2.3 Перемішування	16
РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	17
3.1 Очищення твердої речовини методом перекристалізації	17
3.1.1 Лабораторна робота. Перекристалізація твердої речовини	22
3.2 Очищення органічної речовини перегонкою з водяною парою	23
3.2.1 Лабораторна робота. Перегонка невідомої органічної речовини з водяною парою	25
3.3 Екстракція та висушування органічних речовин	26
3.3.1 Лабораторна робота. Екстракція невідомої органічної речовини з бінарного водно-органічного розчину та її висушування ...	29
3.4 Виділення та очищення органічних речовин перегонкою при атмосферному тиску	30
3.4.1 Лабораторна робота. Перегонка невідомої суміші органічних рідин при атмосферному тиску	32
РОЗДІЛ 4 МАЛИЙ ПРАКТИКУМ. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НА ДЕЯКІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	34
4.1 Вуглеводні	35
4.1.1 Насичені вуглеводні (алкани)	35
4.1.2 Ненасичені вуглеводні (алкени)	36
4.1.3 Ненасичені вуглеводні (алкіни)	37
4.1.4 Ненасичені вуглеводні (арени)	38
4.1.5 Лабораторна робота. Якісний функціональний аналіз вуглеводнів на наявність простого, подвійного, потрійного та ароматичного зв'язків у складі органічних сполук	39
4.2 Оксигеновмісні сполуки	40
4.2.1 Встановлення гідроксильної групи (спирти, феноли)	40
4.2.2 Встановлення карбонільної групи (альдегіди, кетони)	43
4.2.3 Встановлення карбоксильної групи (карбонові кислоти)	46
4.2.4 Лабораторна робота. Якісний функціональний аналіз оксигеновмісних сполук	47
4.3 Нітрогеновмісні сполуки	49
4.3.1 Встановлення аміногрупи (аліфатичні та ароматичні аміни) ...	49

4.3.2 Встановлення карбамідної групи	50
4.3.3 Якісні реакції на амінокислоти (α -амінокислоти)	51
4.3.4 Лабораторна робота. Якісний функціональний аналіз нітrogenовмісних сполук	53
4.4 Сульфуровмісні сполуки	55
4.4.1 Лабораторна робота. Якісний функціональний аналіз сульфуровмісних сполук	59
4.5 Вуглеводи	61
4.5.1 Лабораторна робота. Якісний функціональний аналіз вуглеводів	68
РОЗДІЛ 5 ВЕЛИКИЙ ПРАКТИКУМ. СИНТЕЗИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	70
5.1 Алкілювання	70
5.1.1 Ізопропілбензол. С-алкілювання	75
5.1.2 Діоксан. О-алкілювання	76
5.1.3 N,N-Діетиланілін. N-алкілювання	77
5.2 Ацилювання	79
5.2.1 Ацетофенон. С-ацилювання	84
5.2.2 Ацетилсаліцилова кислота. О-ацилювання	85
5.2.3 Бутилацетат	86
5.2.4 Ацетанлід. N-ацилювання	88
5.3 Галогенування	89
5.3.1 Ацетилхлорид	98
5.3.2 Бромбензол	99
5.3.3 1-Бромбутан	100
5.4 Нітрування	102
5.4.1 п-Нітроанілін	106
5.4.2 Нітробензол	107
5.4.3 м-Нітробензойна кислота	109
5.5 Сульфування	111
5.5.1 Натрій п-толуолсульфонат	113
5.5.2 Сульфанілова кислота	115
5.6 Діазотування та азосполучення	116
5.6.1 β -Нафтолазо-п-нітробензол	120
5.7 Окиснення	122
5.7.1 Ацетон	131
5.7.2 Антрахінон	132
5.7.3 Бензойна кислота	133
5.8 Відновлення	135
5.8.1 Анілін	138
5.8.2 Фенілгідроксиамін	139

РОЗДІЛ 6 СПЕЦІАЛЬНИЙ ПРАКТИКУМ. ХІМІЧНЕ МОДИФІКУ- ВАННЯ РЕЧОВИН ЯК ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ПРО- МИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ	142
6.1 Правила роботи з пестицидами в хімічній лабораторії	142
6.2 Перша допомога при нещасних випадках	145
6.3 Хімічна переробка (модифікування) діючих речовин непридат- них пестицидних препаратів	146
6.3.1 Негативний вплив пестицидних препаратів на людину та до- вілля	148
6.3.2 Комплексний підхід до знешкодження непридатних пестици- дних препаратів	149
6.3.3 Реагентні методи вилучення діючих речовин із непридатних пестицидних препаратів	152
6.3.3.1 Цинк N,N-диметилдитіокарбамат	159
6.3.3.2 Поліметалеві полімерні сполуки деяких 3d-металів	161
6.3.3.3 Хлороформ. Реакція декарбоксилювання	163
6.3.3.4 Трихлорооцтова кислота	164
6.3.3.5 Купрум(II) трихлороацетат	165
СЛОВНИК ТЕРМІНІВ	168
ЛІТЕРАТУРА	174
Додаток А Фізичні константи органічних сполук	182
Додаток Б Фізичні властивості органічних розчинників	196
Додаток В Бінарні системи: органічна сполука – вода	200
Додаток Г Густина водних розчинів кислот різної концентрації	203

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

Мол. маса	молекулярна маса
M, г/моль	молярна маса
m	маса
n, моль	кількість речовини
V	об'єм
ρ , г/мл	густина
d_4^{20}	відносна густина при температурі 20 °C
n_D^{20}	показник заломлення при температурі 20 °C
$T_{пл}$, °C	температура плавлення
$T_{кип}$, °C	температура кипіння
$T_{спал}$, °C	температура спалаху при 760 мм рт. ст.
$P_{мм}$, мм.рт.ст.	тиск парів рідини
гар.	гарячий
хол.	холодний
н	нерозчинна речовина
р	розчинна речовина
розкл.	хімічно взаємодіє з водою
в. р.	важко розчинна речовина
д. р.	добре розчинна речовина
∞	зміщується у будь-яких співвідношеннях
конц.	концентрований розчин
% мас	масова частка
ГДК _{рз} , мг/м ³	гранично допустима концентрація речовини в повітрі робочої зони
ЛД ₅₀	летальна доза речовини, яка викликає загибель 50 % дослідних тварин
ац	ацетон
бз	бензол
гл	гліцерин
е	діетиловий естер
оцг. к	оцтова кислота
мет	метиловий спирт
сп	етиловий спирт
тол	толуол
хл	хлороформ
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамід
Alk	аліфатичний радикал
Ar	ароматичний радикал
Het	гетероциклічний радикал
Kat	каталізатор
ПП	пестицидні препарати
$\bar{e}$	електрон
$\xrightarrow{t}$	нагрівання в реакції

ВСТУП

Навчальний посібник з органічної хімії складено відповідно до навчальних та робочих програм студентів вищих технічних закладів за напрямком підготовки 6.040106 "Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування". Даний посібник написано для оптимального поєднання лекційного матеріалу з курсу "Органічна хімія в технологічних процесах", практичних, лабораторних занять, а також самостійної роботи студентів-екологів в рамках діючої кредитно-модульної системи. Для ефективної організації самостійної роботи студентів одним із авторів раніше було видано навчальний посібник "Збірник тестових завдань з органічної хімії". Крім того, автори вважають, що ця робота заповнить певну прогалину, яка стосується специфіки викладання та проведення лабораторних робіт з органічної хімії для студентів ВНТУ екологічного спрямування. Так, для вирішення багатьох технологічних задач в галузі хімічної технології (chemical technology) необхідні практичні навички роботи в хімічній лабораторії стосовно техніки безпеки; техніки лабораторних робіт; методів вилучення та очищення органічних речовин; властивостей органічних речовин і якісних реакцій на їх функціональні групи (functional group); синтезу органічних речовин; вилучення цінних речовин із вторинної технічної сировини з метою їх модифікування та подальшого використання.

У зв'язку з вищенаведеним виникла необхідність переглянути об'ємний матеріал багатьох практикумів з органічної хімії [1 – 9], підручників [10 – 15], довідників [16 – 24] та спеціальної літератури [25 – 29], узагальнити особистий досвід [30 – 35] з тим, щоб розробити навчальний посібник, який надав би методичну й методологічну допомогу в організації та проведенні лабораторних робіт з органічної хімії з студентами-екологами.

Матеріал посібника викладено у шести інтегрованих розділах, кожний із яких не лише вирішує конкретну самостійну задачу, а і доповнює та допомагає вирішити більш складні завдання наступних розділів.

Перший розділ стосується загальних положень з техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії та основних правил організації робочого місця. Багато уваги приділяється роботі з хімічними реактивами, їх зберіганню в лабораторії, токсичним, вибуховим та вогнебезпечним властивостям хімічних речовин.

В другому розділі наведені дані стосовно основних (загальних) методів роботи в лабораторії органічної хімії: нагрівання, охолодження, перемішування, захисту реакційної суміші від вуглекислоти, вологи повітря тощо та скляного посуду, який найчастіше використовується.

Третій розділ включає теоретичний матеріал, прилади, реактиви та устаткування, а також контрольні питання стосовно основних методів очи-

щення і виділення органічних речовин: перекристалізації, перегонки з водяною парою, перегонки при атмосферному тиску, екстракції (extraction) та висушуванню органічних речовин.

Четвертий розділ включає малий практикум з органічної хімії, в якому наведені якісні реакції на класи органічних сполук та їх функціональні оксигено-, нітрогено- та сульфуровмісні групи. Цінним є те, що крім глибокого практичного вивчення органічних сполук студенти використовують мікрокількості хімічних реагентів, економлять при цьому реактиви та електроенергію, що є дуже актуальним для сьогодення.

П'ятий розділ включає великий практикум з органічної хімії, основу якого складають синтези органічних сполук, які класифіковано за методами хімічних перетворень (алкілювання (alkylation), ацилювання (acylation), нітрування (nitriding) тощо), що дозволяє додатково вивчати всі класи органічних сполук не залежно від їх класифікації, яка наведена в четвертому розділі.

Шостий розділ включає спеціальний практикум стосовно вилучення та хімічного перетворення (модифікування) речовин як вторинної сировини промислових виробництв. Особлива увага акцентується на правилах роботи та техніці безпеки в хімічній лабораторії при роботі з пестицидними препаратами. Автори вважають доцільним додатково звернути увагу студентів на техніку безпеки при роботі з такими технічними об'єктами, не дивлячись на те, що в лабораторному практикумі не використовують реальні пестицидні препарати, а лише деякі їх діючі речовини (ТМТД, натрієву сіль трихлорооцтової кислоти), які в даному випадку можна розглядати як класичні хімічні речовини класифікації «технічні».

Додатки посібника включають фізико-хімічні характеристики найбільш поширених органічних речовин, розчинників (solvents) та бінарних водно-органічних розчинів (solutions), що використовуються при виконанні лабораторних робіт.

Література включає практично всі основні україномовні видання з органічної хімії, найбільш поширені підручники з органічної хімії іноземних авторів, а також оригінальні літературні посилання з реагентної переробки токсичних органічних речовин.

В написанні вступу, I – VI розділів брав участь Ранський А. П.; II – VI розділів – Євсєєва М. В., Гордієнко О. А. Загальна редакція виконана Ранським А. П. Автори висловлюють велику подяку доцентам Кисельову В. В., Шебітченко Л. Н., старшому викладачу Безвозюк І. І., асистенту Резніченко О. В. за допомогу в підготовці рукопису даного навчального посібника, а також інженеру Бараболі Т. Г. за підготовку електронної версії рукопису.

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ОСНОВНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Основні правила і організація робочого місця:

- перед початком лабораторного практикуму необхідно вивчити правила техніки безпеки, а також засоби надання першої медичної допомоги при хімічних опіках і отруєннях токсичними речовинами;
- підготовку до лабораторної роботи варто починати з детального вивчення методики експерименту і, у разі потреби, з вивчення правил техніки безпеки, що визначаються особливостями даної роботи;
- робоче місце необхідно утримувати в чистоті та порядку, не загрошувати робочий стіл не потрібними в даний момент предметами: приладами, книгами тощо; після закінчення роботи упорядкувати і здати лаборанту або викладачу робоче місце, прилади і устаткування.

Робота з хімічними реактивами

Усі органічні речовини тією чи іншою мірою отруйні, а багато з них – вогне- та вибухонебезпечні. Тому, працюючи в хімічній лабораторії, необхідно суворо дотримуватись перерахованих нижче основних правил техніки безпеки при роботі з хімічними реактивами [1 – 9]:

- **забороняється працювати одному в лабораторії.** Приступати до роботи можна тільки в присутності викладача або лаборанта;
- **забороняється проводити досліди, які не передбачені темою лабораторної роботи;**
- **під час роботи в лабораторії слід дотримуватися тиші, чистоти і порядку на своєму робочому місці та в лабораторії.** Не можна відволікатися від роботи і відволікати своїх товаришів;
- **забороняється працювати в лабораторії без спецодягу.** Халат повинен бути тільки бавовняним. Забороняється тримати на лабораторному столі сумку та інші сторонні предмети. Для них повинно бути відведене спеціальне місце;
- **у лабораторії забороняється пити воду, вживати та зберігати їжу, палити;**
- **обов'язково використовувати окуляри при проведенні таких робіт:**
 - а) визначення температури плавлення за допомогою приладу з концентрованою сульфатною кислотою;

- б) перемішування кислот і лугів, подрібнення твердого лугу, цинк хлориду, сплавлення у відкритій чашці тощо, оскільки можливе розбризкування цих речовин;
- в) перегонка рідин при зниженому тиску та робота з вакуум-приладами;
- г) робота з ампулами та запаяними трубками, виготовлення скляних капілярів;
- д) робота з лужними металами та плавиковою кислотою;
- **з отруйними речовинами, що подразнюють органи дихання, з речовинами, що мають сильний запах, необхідно працювати тільки у витяжній шафі в гумових рукавичках, а іноді – і у протигазі;**
- **забороняється працювати в лабораторії при несправній вентиляції;**
 - не можна брати хімічні речовини незахищеними руками. Силкі реактиви потрібно відбирати тільки сухим шпателем або спеціальною ложкою;
 - перед виконанням роботи необхідно ознайомитись із властивостями речовин, які використовуються у синтезі – з їх вогненебезпечністю, токсичністю тощо;
 - перш ніж взяти необхідну кількість речовини, потрібно уважно прочитати надпис на етикетці лабораторного посуду, у якому вона зберігається;
 - **забороняється залишати без нагляду установки, нагрівальні прилади тощо;**
 - **не можна наглухо закривати установки для проведення реакцій, нагрівання розчинів і перегонки рідин, тому що це може призвести до вибуху;**
 - не можна тримати при нагріванні пробірку або колбу отвором до себе або у напрямку людини, що стоїть поряд;
 - **забороняється нагрівати леткі та легкозаймисті рідини і речовини (етери, петролейний етер, бензин, спирт, ацетон, сірковуглець і ін.) на відкритому полум'ї.** Для цього використовують водяну баню або електричну плитку із закритою спіраллю. При перегонці таких речовин обов'язково застосовують холодильники з водяним охолодженням. **Не можна переганяти рідини досуха – це може призвести до вибуху або пожежі;**
 - не можна нахилитися над установкою, в якій протікає реакція, нагрівання або перемішування хімічних речовин;
 - **забороняється виливати в раковини залишки кислот і лугів, вогненебезпечних і отруйних речовин, що погано змиваються водою, або мають сильний запах. Залишки цих речовин необхідно виливати у спеціальні ємності, які добре закриваються;**

– не дозволяється кидати в раковину папір, вату, залишки скла від розбитого хімічного посуду;

– забороняється пробувати хімічні речовини на смак, всмоктувати ротом будь-які рідкі речовини в піпетки. При визначенні запаху рідини її пари слід обережно направляти до себе легким рухом руки;

– **категорично забороняється зберігати ртуть у відкритому посуді.** Усі прилади, що містять ртуть, повинні бути розміщені на спеціальних піддонах з досить високими бічними стінками. У випадку поломки приладу, що містить ртуть, необхідно попередити про це викладача або лаборанта. **Виливати ртуть у раковину забороняється.** Розливу ртуть збирають за допомогою амальгамованої мідної пластинки в спеціальну товстостінну склянку, яка закривається пробкою. Залишки ртуті, що потрапили в щілини у підлозі, столі тощо, слід обробити 20 %-ним водним розчином ферум(III) хлориду або порошком сірки;

– металевий натрій слід обов'язково зберігати під шаром гасу, толуолу або ксилолу, що не містять слідів води. Не можна працювати з металевим натрієм поруч з водопровідним краном. Перед початком роботи потрібно насухо витерти стіл і висушити посуд, у якому буде проводитися реакція з металевим натрієм. Після закінчення роботи не можна відразу мити цей посуд водою – слід спочатку розчинити залишки натрію у спирті. Великі шматочки натрію слід помістити в окрему ємність з гасом (толуолом або ксилолом);

– концентровані кислоти, луги, отруйні речовини, або речовини, які мають сильний запах, потрібно обов'язково зберігати в добре вентильованій витяжній шафі;

– концентровані хлоридну та нітратну кислоти потрібно переливати тільки у витяжній шафі. При розведенні кислоти необхідно обережно, невеликими порціями, при постійному перемішуванні **додавати кислоту до води, а не навпаки!** Очі при цьому повинні бути захищені окулярами;

– при попаданні кислоти на шкіру потрібно швидко промити пошкоджене місце струменем холодної води, а потім – 2 – 3 %-ним розчином соди. При опіку їдкими лугами треба також добре промити пошкоджене місце водою, а потім – 2 – 3 %-ним розчином оцтової кислоти. При попаданні кислоти або лугу в очі слід негайно промити їх великою кількістю води, а потім обробити тампоном, який змочений у розчині соди або борної кислоти, і знову промити водою;

– **категорично забороняється зберігати бром у тонкостінному посуді.** Для цього застосовують товстостінні склянки із притертими пробками. Усі роботи із бромом слід проводити тільки в добре вентильованій витяжній шафі, у гумових рукавичках і захисних окулярах. При попаданні броду на шкіру необхідно негайно протерти пошкоджене місце спиртом, а потім змастити гліцерином;

– перед початком роботи в лабораторії потрібно ознайомитися з місцезнаходженням наявних засобів протипожежної безпеки (ящика з піском, азбестових або вовняних ковдр, вогнегасників тощо), місцезнаходженням та вмістом аптечки з набором необхідних засобів надання першої допомоги;

– легкозаймисті та вибухонебезпечні рідини потрібно зберігати в металевих шафах у кількості, що не перевищує щоденної норми;

– **забороняється переганяти етер або діоксан без попередньої перевірки вмісту в них пероксидів. Це може призвести до вибуху!**

– не можна без спеціального дозволу викладача або лаборанта переносити прилади або реактиви з однієї лабораторії в іншу;

– до роботи зі стисненими газами (балонами) допускаються особи, що пройшли спеціальний інструктаж з техніки безпеки та склали відповідні іспити;

– якщо біля запаленого пальника відчувається запах газу, необхідно перекрити газ, що надходить до пальника. Потім перевірити герметичність гумового шланга та самого пальника. При виявленні витікання газу в лабораторії необхідно виключити газову магістраль і ретельно провітрити лабораторію. **Категорично забороняється користуватися сірниками, а також включати електричне світло;**

– у випадку загорання одягу необхідно негайно накинути на потерпаючого халат, ковдру, піджак тощо. У жодному разі не давати йому бігти, оскільки це підсилює полум'я. **При виникненні пожежі потрібно відразу відключити вентиляцію та електроенергію і вжити заходів для ліквідації загорання.** При необхідності викликати пожежну команду. При запаленні етеру, бензолу, бензину не можна застосовувати для гасіння воду. У цих випадках полум'я гасять піском або азбестовою ковдрою;

– необхідно дбайливо і акуратно поводитись з посудом, приладами та устаткуванням, намагатися розумно заощаджувати реактиви, воду, газ і електроенергію;

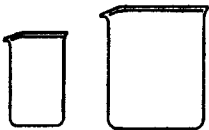
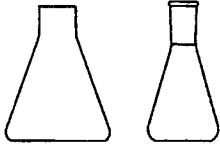
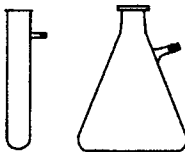
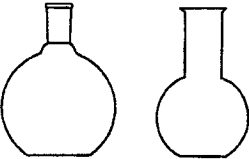
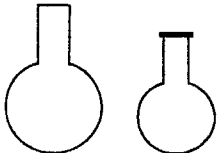
– перед виходом з лабораторії **перевірити, чи вимкнені газ, електроенергія та витяжна система, чи закритий водопровідний кран на робочому місці.**

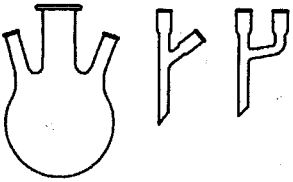
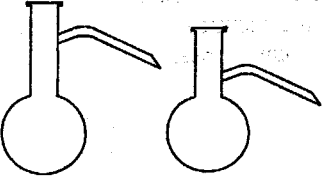
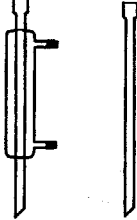
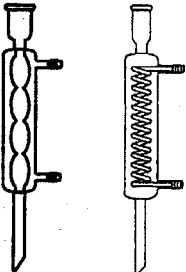
ТЕХНІКА ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

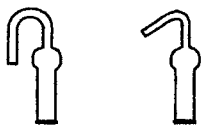
2.1 Загальні методи роботи

Посуд, який використовується в лабораторії органічної хімії

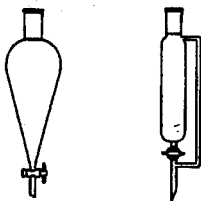
Для роботи в лабораторії та складання установок, в яких проводяться хімічні реакції, найчастіше використовують скляний посуд.

	Стакани використовують як допоміжний посуд для роботи з водними розчинами. В них можна проводити реакції у водних розчинах при температурі до 100 °С. Фарфорові стакани використовують для приготування розчинів лугів та кислот.
	Конічні колби (колби Ерленмейєра) використовують як допоміжний посуд. В них проводять кристалізацію (crystallization), тому що вони мають меншу поверхню випаровування, чим стакани та з них зручніше, ніж з круглodonних колб, добувати кристали.
	Колби для відсмоктування, зокрема колби Бунзена, використовують для фільтрування розчинів під вакуумом. Для фільтрування невеликих об'ємів розчинів під вакуумом використовують спеціальні пробірки.
	Колби плоскодонні використовують для зберігання хімічних речовин, як приймачі при перегонці під атмосферним тиском. Заборонено використовувати плоскодонні колби при роботі під вакуумом.
	Колби круглodonні використовують виключно для роботи при підвищеній температурі та під вакуумом. Вони виготовлені зі спеціальних сортів скла.

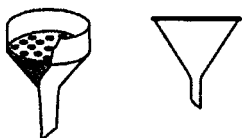
	Три- та чотиригорлові колби використовують у тих випадках, коли одночасно з нагріванням (охолодженням) проводять перемішування реакційної суміші, вимірювання її температури, а також додавання іншої речовини. Якщо немає спеціальних колб, у звичайну круглодонну колбу вставляють дво- або трирогий форштос.
	Перегонні колби Вюрца використовують для перегонки рідин при атмосферному тиску. Для перегонки низькокиплячих рідин використовують колби з високо припаяними трубками, висококиплячих – з низько припаяними трубками. Колби Вюрца використовують також як приймачі при відгонці легколетких розчинників та при перегонці під вакуумом.
	Холодильники. Для перегонки низькокиплячих рідин (температура кипіння нижче 140 – 150 °С) використовують холодильники з водяним охолодженням – холодильники Лібіха, для перегонки висококиплячих рідин використовують повітряні холодильники – скляні трубки діаметром 10 – 15 мм з розширеним кінцем.
	Для з'єднання похилого холодильника з вертикальним приймачем використовують алонж.
	При тривалому нагріванні або при нагріванні легколетких рідин до реакційних колб приєднують зворотні холодильники. В цих випадках їх закріплюють у колбі вертикально. Найчастіше, коли потрібно інтенсивне охолодження, використовують кулькові або змійовикові холодильники, які за менших розмірів мають значно більшу поверхню охолодження.



У випадках, коли необхідно захистити реакційну суміш від доступу вологи або вуглекислоти, використовують **хлоркальцієві трубки**. При їх заповненні у вузьку частину кладуть невеликий шматочок вати, потім речовину для поглинання (кальцій хлорид для вологи та натронне вапно (soda lime) для вуглекислоти), а потім знову шматочок вати.



Крапельні воронки використовують для поступового додавання рідини під час реакції. **Ділильні воронки** застосовують для розділення рідин, які не змішуються, та для екстракції. Вони схожі на крапельні, але, як правило, більшого розміру і виготовлені з товстого скла.



Для відокремлення рідин від твердих домішок використовують звичайні конічні **воронки**. Для відокремлення кристалів від рідини при фільтруванні під вакуумом використовують **воронки Бюхнера**.

Окремі частини установки з'єднують між собою за допомогою пробок та скляних трубок.

2.2 Нагрівання та охолодження

Досягнення необхідного результату багатьох хімічних реакцій неможливе без суворої підтримки оптимального температурного режиму, оскільки підвищення температури на кожні 10 °C викликає збільшення швидкості хімічних перетворень приблизно у 2 – 4 рази. Такі розповсюджені операції як розчинення, перегонка, возгонка, висушування, кристалізація та ін. потребують, як правило, нагрівання або охолодження, а нерідко того та іншого.

В лабораторії найчастіше всього для нагрівання використовують різноманітні бані (водяні, масляні, піщані та ін.). Для нагрівання низькокиплячих рідин, особливо пожежо- та вибухонебезпечних використовують водяну баню, воду для якої підігрівають в іншому місці. Для нагрівання в інтервалі температур 80 – 200 °C і вище використовують піщані бані.

В залежності від того, до якої температури необхідно охолоджувати реакційну суміш, використовують різноманітні охолоджувальні суміші: до

0 °С – крижану воду (суміш льоду з невеликою кількістю води); до мінус 20 °С використовують суміш товченого льоду з натрій хлоридом у співвідношенні 3 : 1.

2.3 Перемішування

Для успішного проведення більшості хімічних процесів, які пов'язані з тепло- або масообміном, потрібно примусове перемішування. Перемішування вручну збовтуванням, або за допомогою скляної палички використовують лише для процесів, що відбуваються досить швидко. В більшості випадків переважно використовують механічне перемішування (рис. 2.1). В лабораторних умовах використовують електродвигуни різної потужності. При необхідності швидкість обертання регулюють за допомогою ЛАТРа (лабораторного автотрансформатора). Стержень мішалки з'єднують за допомогою короткого відрізка гумового шланга з віссю електродвигуна.

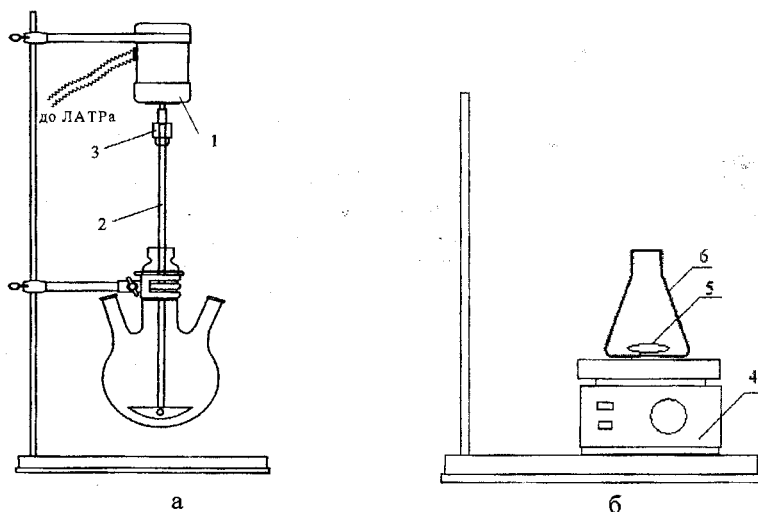


Рисунок 2.1 – Установка для перемішування: а) мішалка з двигуном; б) магнітна мішалка

- 1 – електродвигун; 2 – стержень мішалки; 3 – гумовий шланг;
4 – електромагнітна мішалка; 5 – мішалка; 6 – плоскодонна колба

Роботу мішалки перевіряють, поступово збільшуючи швидкість обертання двигуна та притримуючи вал мішалки рукою. Якщо прилад складений правильно, мішалка працює практично безшумно. Неприпустима навіть мала вібрація вала мішалки.

У деяких випадках (за невеликої кількості реагентної маси та необхідності помірного перемішування) примусове перемішування можна здійснювати за допомогою магнітної мішалки.

МЕТОДИ ВИЛУЧЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Метою органічного синтезу є одержання чистої речовини. Однак органічні реакції часто супроводжуються побічними процесами, тому реакційні суміші містять залишки вихідних речовин та продуктів прямих і побічних реакцій. Це положення ще більшою мірою стосується виділення цінних речовин із вторинної промислової сировини (відходів промислових підприємств) з метою їх подальшого використання.

Знання загальних методів виділення та очищення органічних сполук є необхідною умовою при виконанні лабораторних робіт. Продукти органічного синтезу виділяють із розчинів, суспензій (suspension) та твердих сумішей. Методи виділення та очищення залежать від фізичних та хімічних властивостей органічних речовин. Найбільш поширеними у лабораторній практиці є методи перекристалізації твердих речовин, очищення органічних речовин простою перегонкою та перегонкою з водяною паром, екстракція та інші, що у випадку реагентної обробки вторинної промислової сировини повинні бути простими як з хімічної точки зору, так і в апаратурному (технологічному) відношенні.

3.1 Очищення твердої речовини методом перекристалізації

Перекристалізацію застосовують для очищення твердих речовин. У порівнянні з іншими методами вона найбільш універсальна, відносно мало трудомістка, при правильному проведенні забезпечує високий ступінь очищення. Проте, інколи при перекристалізації можливі значні втрати речовини. Цей метод *тунтується на різниці у розчинності речовини, яку очищають, у певному розчиннику за різних температур: без нагрівання та при нагріванні до температури кипіння розчинника.*

Для проведення перекристалізації використовують спеціальний хімічний посуд та лабораторне обладнання. Процес перекристалізації здійснюють у кілька стадій:

- вибір розчинника;
- приготування насиченого гарячого розчину;
- "гаряче" фільтрування;
- охолодження розчину;
- відділення кристалів, що утворилися;
- промивання кристалів чистим розчинником;
- висушування.

Вибір розчинника

Правильний вибір розчинника – основна умова при проведенні перекристалізації. До розчинника висувають ряд вимог:

- значна різниця між розчинністю речовини у певному розчиннику за кімнатної температури та при нагріванні;
- розчинник повинен розчиняти при нагріванні лише речовину і не розчиняти домішки. Ефективність перекристалізації зростає при збільшенні різниці у розчинності речовини та домішок;
- розчинник повинен бути індиферентним як до речовини, так і до домішок;
- температура кипіння розчинника повинна бути нижчою за температуру плавлення речовини на 10 – 15 °С, інакше при охолодженні розчину речовина виділиться не у кристалічній формі, а у вигляді масла.

Експериментально розчинник вибирають так: невелику пробу речовини вміщують у пробірку, додаючи до неї кілька крапель розчинника. Якщо речовина розчиняється без нагрівання, такий розчинник не придатний для перекристалізації. Вибір розчинника вважається правильним, якщо речовина погано розчиняється в ньому без нагрівання, добре – при кипінні, а при охолодженні гарячого розчину відбувається її кристалізація.

Як розчинник при перекристалізації використовують воду, спирти, бензол, толуол, ацетон, хлороформ та інші органічні розчинники або їх суміші.

Приготування насиченого гарячого розчину

Складають установку для приготування насиченого розчину речовини в певному розчиннику (рис. 3.1).

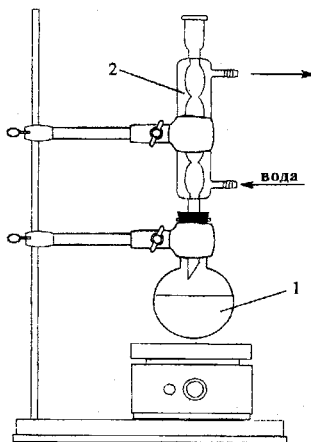


Рисунок 3.1 – Установка для приготування насиченого розчину

Речовину для перекристалізації та 2 – 3 кип'ятильні камінці вміщують у колбу (1), додають невелику порцію розчинника і нагрівають із зворотним холодильником (2) до кипіння розчину. Якщо початкової кількості розчинника не вистачає для повного розчинення речовини, розчинник невеликими порціями додають за допомогою воронки через зворотний холодильник.

Ефективне очищення сильно забруднених речовин можливе за допомогою різноманітних адсорбентів (активоване вугілля (activeated carbon), силікагель тощо). У цьому випадку готують гарячий насичений розчин речовини, охолоджують його до 40 – 50 °С, додають адсорбент (0,5 – 2 % від маси речовини) і знову кип'ятять із зворотним холодильником протягом кількох хвилин.

"Гаряче" фільтрування

Для відокремлення від механічних домішок та адсорбенту гарячий розчин фільтрують. Щоб запобігти виділенню речовини на фільтрі застосовують різні методи. Проста установка для "гарячого" фільтрування (рис. 3.2) складається з спеціальної воронки для "гарячого" фільтрування (1), що обігрівається паром та хімічної воронки (2) із складчастим фільтром (3), який вміщується в неї.

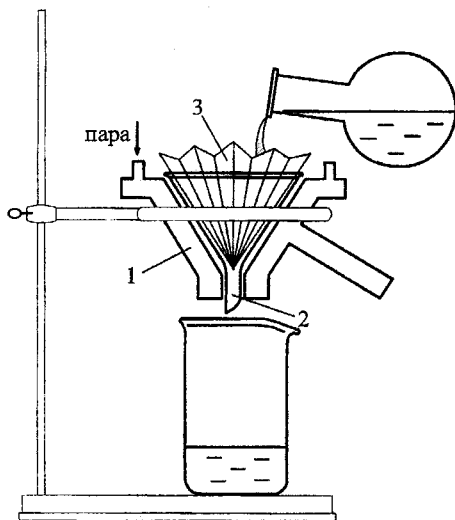


Рисунок 3.2 – Установка для "гарячого" фільтрування

Гарячий насичений розчин речовини швидко виливають на паперовий фільтр, що вміщений у скляну воронку, яка нагрівається з допомогою

воронки для гарячого фільтрування. Фільтрат збирають у стакан або конічну колбу. При утворенні на фільтрі кристалів речовини їх промивають невеликою кількістю гарячого розчинника.

Охолодження розчину

При охолодженні фільтрату до кімнатної температури починається процес кристалізації. Для її прискорення фільтрат охолоджують під струменем холодної води. При цьому розчинність речовини зменшується, відбувається остаточна кристалізація.

Відділення кристалів, що утворилися

Відділення кристалів від розчинника здійснюють за допомогою фільтрування, при цьому відсмоктування або створення вакууму в приймачі часто використовують для прискорення процесу фільтрування. Для цього використовують вакуумний насос (водоструминний, масляний або Камовського). Фільтрування здійснюють на установці (рис. 3.3), яка складається з воронки Бюхнера (1) з паперовим фільтром, колби Бунзена або спеціальної пробірки (2), проміжної склянки (3) та вакуумного насоса. Розмір паперового фільтра повинен точно збігатися з площею дна воронки Бюхнера.

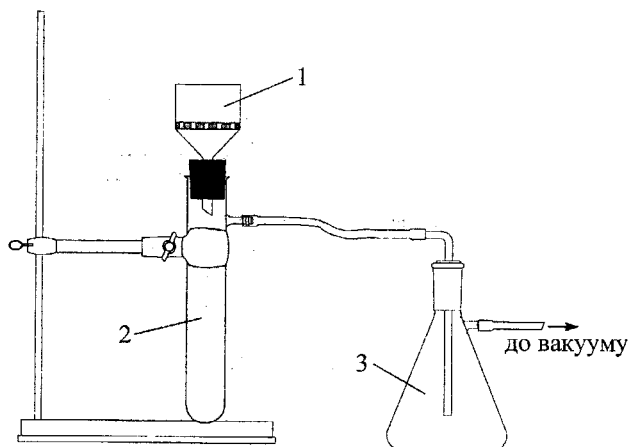


Рисунок 3.3 – Установа для фільтрування під вакуумом

Паперовий фільтр змочують розчинником, вкладають у воронку і включають вакуумний насос. При роботі насоса під фільтром створюється знижений тиск – виникає характерний звук, що свідчить про наявність вакууму в системі і можливість фільтрування. Охолоджений кристалічний продукт разом з розчинником при збовтуванні невеликими порціями переносять з конічної колби на паперовий фільтр.

В процесі фільтрування розчинник проходить через фільтр, осад залишається на ньому. Слід пильнувати, щоб фільтрат не заповнив колбу до рівня тубуса, з'єданого із проміжною склянкою. Фільтрування продовжують доти, доки не перестане капати фільтрат. Після цього осад віджимають на фільтрі широкою склянкою пробкою або спеціальною склянкою паличкою, вимикають насос, промивають осад чистим розчинником, вмикають насос і знову віджимають. Установку відключають від вакууму, виймають воронку. Фільтр разом з речовиною акуратно переносять в чашку Петрі або спеціальну ємність для висушування.

Висушування твердої речовини

Сушити тверду речовину можна на повітрі при кімнатній температурі. Гігроскопічні речовини висушують в ексікаторах; стійкі до дії повітря та температури – в сушильній шафі, де температура має бути на 20 – 50 °С нижчою за температуру плавлення даної речовини. Для перекристалізованого і висушеного продукту визначають масу, вихід та температуру плавлення.

Визначення температури плавлення

Температурою плавлення речовини вважають температурний інтервал від початку до повного розплавлення цієї речовини. Чим чистіша речовина, тим менший цей інтервал. Різниця між температурою, при якій з'являється рідка фаза і температурою повного розплавлення для чистих сполук, не перевищує 0,5 °С.

Наявність незначної кількості домішок у речовині знижує її температуру плавлення та, відповідно, збільшує інтервал плавлення. Цю властивість використовують для встановлення ідентичності двох речовин, якщо одна з них відома: ретельно змішують однакові кількості речовин і визначають температуру плавлення суміші ("змішана проба"). Якщо температура плавлення "змішаної проби" така ж, як і в чистої речовини, роблять висновок про ідентичність обох речовин.

Температуру плавлення кристалічної органічної речовини визначають у капілярі за допомогою спеціального приладу, зображеного на рис. 3.4. Капіляр витягують із скляної трубки, нагріваючи її на полум'ї пальника. Один кінець капіляра запаюють.

Перекристалізовану речовину ретельно розтирають на годинниковому склі або в ступці. Відкритим кінцем капіляра набирають невеличку кількість речовини і кидають його запаяним кінцем донизу в скляну трубку довжиною ~ 60 – 80 см, поставлену вертикально на лабораторний стіл. Операцію наповнення капіляра повторюють кілька разів, доки в ньому не утвориться цільний стовпчик речовини висотою 2 – 3 мм.

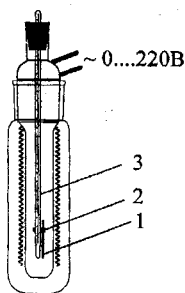


Рисунок 3.4 – Прилад для вимірювання температури плавлення

Наповнений капіляр (1) закріплюють гумовими кільцями (2) на термометрі (3) так, щоб проба речовини перебувала на рівні кульки термометра. Нагрівання приладу регулюють так, щоб температура піднімалася із швидкістю 1°C за хвилину. При цьому уважно стежать за станом стовпчика речовини у капілярі, зазначаючи всі зміни – зміну забарвлення, розкладання, спікання, намокання тощо. Початком плавлення вважають виникнення першої краплі в капілярі (T_1), а закінченням – закінчення розплавлення останніх кристаликів речовини (T_2). Інтервал температур ($T_2 - T_1$) називають температурою плавлення даної речовини ($T_{\text{пл}}$).

3.1.1 Лабораторна робота

Перекристалізація твердої речовини

Використовуючи теоретичні знання підрозділу 3.1, скласти установки, зображені на рис. 3.1 – 3.3, та провести очищення твердої речовини методом перекристалізації. Визначити температуру плавлення очищеної речовини, використовуючи прилад, зображений на рисунку 3.4. Тверді речовини для очищення видаються викладачем. Результати дослідів занести до табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Очищення твердої речовини методом перекристалізації

Назва речовини, формула	Маса речовини до перекристалізації, г	Розчинник	Вихід після перекристалізації		Температура плавлення	
			г	%	з довідника	визначена

Контрольні запитання

1. На чому ґрунтується принцип очищення речовин перекристалізацією? Назвіть основні стадії процесу перекристалізації.
2. Які вимоги висувають до розчинника при перекристалізації речовин

різного походження (органічні полярні і неполярні речовини, солі карбонових кислот, неорганічні речовини)?

3. Які розчинники використовують при перекристалізації? Як вибирають розчинник?
4. Як готують насичений розчин речовини для її перекристалізації?
5. Як відокремлюють насичений розчин від механічних домішок?
6. Як відокремлюють кристалічний продукт від розчину?
7. Як готують лабораторний нутч-фільтр для роботи (створюють вакуум у системі)?
8. Як готують зразки речовини для визначення температури плавлення?
9. Як визначають температуру плавлення речовини?
10. Які висновки можна зробити про ступінь чистоти продукту за результатами визначення температури плавлення?

3.2 Очищення органічної речовини перегонкою з водяною парою

Перегонка з водяною парою застосовується для виділення і очищення нерозчинних і малорозчинних у воді висококиплячих речовин, які розкладаються при перегонці при атмосферному тиску. Це найефективніший метод очищення таких речовин від смолистих домішок, а також розділення природних масел і смол на фракції. Перегонку з парою можна застосовувати і для розділення суміші висококиплячих речовин, з яких лише одна відганяється з парою.

Згідно із законом Дальтона сумарний тиск (P) пари суміші, яка переганяється, є сумою парціальних тисків пари води (P_B) та нерозчинної у воді речовини (P_A):

$$P = P_B + P_A.$$

Температура кипіння такої суміші при атмосферному тиску завжди буде нижчою за 100°C , тобто цей спосіб дозволяє розділяти висококиплячі рідини, які нестійкі за температур, вищих за 100°C .

Деякі з речовин, для очищення яких застосовується метод перегонки з водяною парою, наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Речовини, які можна перегнати з водяною парою

Речовина	Температура кипіння, $^\circ\text{C}$		Вміст речовини в дистилаті, %
	чистої речовини	суміші речовини з водяною парою	
Анілін	184,4	98,5	23,1
Бромбензол	156,2	95,5	61,0
Нафталін	218,2	99,3	14,4
Фенол	182,0	98,6	20,6
Нітробензол	210,9	99,3	15,3

Установка для перегонки з водяною парою зображена на рис. 3.5.

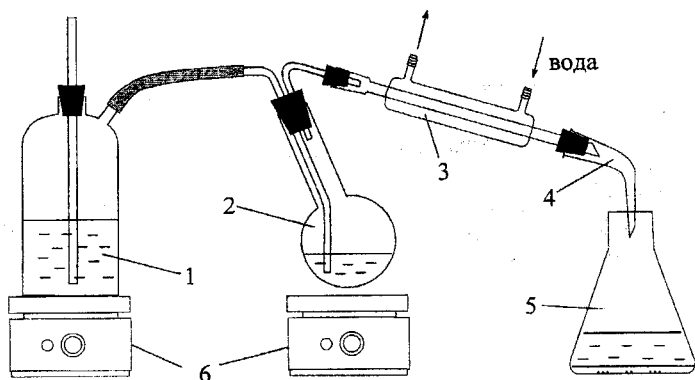


Рисунок 3.5 – Установка для перегонки з водяною парою

1 – паровик; 2 – колба для перегонки; 3 – похилий холодильник;
4 – алонж; 5 – приймач; 6 – електронагрівачі

В колбу для перегонки із сумішшю води та речовини подають гарячу водяну пару. Утворена парова суміш направляється у похилий холодильник для конденсації, в результаті чого утворюється суміш двох нерозчинних одна в одній речовин, які легко розділяються.

Для отримання пари застосовують металевий паровик, який обладнаний запобіжною трубкою, що доходить практично до його дна і захищає систему від різкого підвищення тиску (наприклад, у випадку, коли трубка, що відводить пару, заб'ється смолою або твердими частинками, або у холодильнику утворяться кристали речовини тощо). Паровик заповнюють водою на 2/3 об'єму і нагрівають до кипіння.

Колбу для перегонки закріплюють похило ($\sim 60^\circ$ до горизонтальної площини), щоб бризки через паровідвідну трубку не потрапляли в холодильник. Речовину разом з невеликою кількістю води поміщають в колбу для перегонки (1/5 об'єму колби), яку щільно закривають гумовою пробкою з двома трубками – одна з них з'єднується з паровиком (після закипання в ньому води), а інша – з холодильником. При перегонці твердих речовин алонж не використовують. Щоб водяна пара не конденсувалася у колбі, її можна підігрівати за допомогою електронагрівача (колбонагрівача). Подачу води в холодильник припиняють, якщо спостерігається затвердіння конденсату в холодильнику. Після розплавлення конденсату воду для охолодження холодильника включають дуже обережно, щоб холодильник не тріснув через різкий перепад температур.

Перегонку припиняють тоді, коли почне переганятися прозорий дисцилат. Після закінчення перегонки від'єднують гумову трубку паровика, а потім припиняють його нагрівання, інакше при охолодженні в ньому ство-

рюється вакуум і рідина з колби для перегонки може бути втягнута до паровика.

Інколи закінчення процесу перегонки визначають за допомогою якісних реакцій. Так, наприклад, при перегонці аніліну закінчення процесу контролюють за допомогою бромної води – при наявності аніліну відбувається знебарвлення бромної води і утворення осаду 2,4,6-триброманіліну.

Далі відділяють органічну речовину від води:

а) фільтруванням, якщо продукт за кімнатної температури твердий, з наступним висушуванням та зважуванням;

б) екстракцією, якщо продукт рідкий, з наступним висушуванням екстракту та фракційною перегонкою.

3.2.1 Лабораторна робота

Перегонка невідомої органічної речовини з водяною парою

Використовуючи теоретичні знання підрозділу 3.2, скласти установку, зображену на рис. 3.5, та провести очищення (виділення) органічної речовини перегонкою з водяною парою. Якщо перегнана речовина є рідкою, отриману суміш залишити для розділення екстракцією або перегонкою при атмосферному тиску. Речовину для очищення (перегонки з водяною парою) видає викладач. Результати досліду занести до табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Очищення речовини перегонкою з водяною парою

Назва речовини, формула	Температура кипіння, °С (з довідника)	Температура плавлення, °С (з довідника)	Маса речовини для перегонки, г	Вихід речовини	
				г	%

Контрольні запитання

1. Який фізичний закон покладено в основу методу перегонки з водяною парою?
2. Для очищення яких речовин застосовують перегонку з водяною парою?
3. Чи можна відділити бромбензол від нітробензолу перегонкою з водяною парою? Відповідь обґрунтувати.
4. З яких частин складається установка для перегонки з водяною парою?
5. Як отримують водяну пару для перегонки?
6. Чому колбу для перегонки закріплюють похило?
7. У якому випадку припиняють подачу води для охолодження холодильника?
8. Як визначають закінчення процесу перегонки?

9. Чому після закінчення процесу перегонки спочатку від'єднують паровик від колби для перегонки, і тільки потім припиняють його нагрівання?
10. Як розділяють суміш органічної речовини і води після завершення перегонки?

3.3 Екстракція та висушування органічних речовин

Екстракція – процес вилучення одного або кількох компонентів з розчинів або з твердих сумішей за допомогою вибіркового розчинника (екстрагентів). Спосіб ґрунтується на різній розчинності речовин у розчиннику або в двох різних розчинниках, які не змішуються між собою.

Наприклад, оцтова кислота добре розчиняється у воді і в органічних розчинниках – бензолі, спирті. Для екстракції оцтової кислоти з її водного розчину вибирають розчинник, який не змішується з водою – бензол. Тоді при додаванні бензолу до водного розчину CH_3COOH кислота перейде в бензольний шар. Повторюючи цю операцію кілька разів, можна видалити з води практично всю оцтову кислоту.

Із суміші кількох речовин також можна виділити одну з них, підбравши розчинник, який розчиняє лише цю речовину і не розчиняє інші.

Розчинник для екстрагування (екстрагент) повинен задовольняти певні вимоги:

- а) екстрагент і розчин повинні значно відрізнятись за густиною;
- б) розчинність речовини, яку видаляють в екстрагенті, має бути значно вищою, ніж у розчині;
- в) екстрагент повинен мати не дуже високу температуру кипіння.

Як екстрагенти найчастіше застосовують бензол, дихлоретан, діетиловий етер, хлороформ, етилацетат тощо.

Ефективність екстракції залежить від коефіцієнта розподілу, який показує співвідношення концентрацій (concentration) даної речовини в двох розчинниках, що не змішуються між собою. Процес екстракції описується рівнянням:

$$x_n = x_0 \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n,$$

де x_n – маса речовини, яка залишилася у водному розчині після n -ої екстракції, г;

x_0 – маса речовини, яка на початку містилася у водному розчині, г;

k – коефіцієнт розподілу;

V_1 – об'єм водного розчину, мл;

V_2 – об'єм екстрагента, який взятий для екстракції, мл;

n – число екстракцій.

Аналіз рівняння показує, що кількість речовини, яка залишиться у водному розчині, буде меншою, якщо проводити екстракцію кілька разів невеликими порціями розчинника, ніж одну екстракцію – всім об'ємом розчинника.

Екстрагування речовини здійснюють у товстостінних ділительних воронках (рис. 3.6).

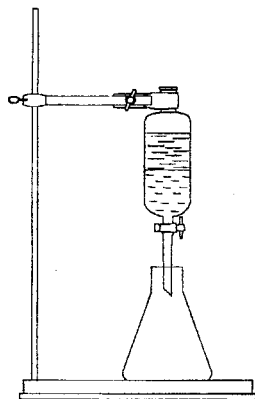


Рисунок 3.6 – Установка для вилучення речовин екстракцією

Процес екстрагування проводять у кілька стадій:

- перевіряють герметичність ділительної воронки, для чого заповнюють її водою. Якщо кран воронки у закритому стані пропускає воду, його змащують гліцерином;
- закріплюють воронку вертикально і заповнюють її розчином та екстрагентом так, щоб загальний об'єм рідини не перевищував $2/3$ об'єму воронки. Об'єм розчинника повинен дорівнювати приблизно $1/5$ об'єму розчину;
- закривають її пробкою і, тримаючи воронку в руках, обережно перемішують суміш, перевертаючи вверх і вниз протягом 5 – 10 хвилин. Періодично відкривають пробку (у її верхньому положенні) для вирівнювання тиску);
- перевертають воронку пробкою вниз і відкривають кран для вирівнювання тиску (вирівнювання тиску проводять доти, доки тиск у воронці не буде змінюватися);
- воронку закріплюють вертикально, після розшарування рідин знімають з воронки пробку і випускають нижній шар рідини у конічну колбу або хімічний стакан через кран;
- верхній шар виливають через тубус воронки;

- якщо при екстракції утворилась емульсія (emulsion), її можна зруйнувати, додаючи аміловий спирт, або натрій хлорид;
- одержані після екстракції розчини висушують дегідратуючими речовинами, а потім відганяють розчинник за допомогою перегонки при атмосферному тиску.

Висушування органічних рідин та розчинів

У багатьох випадках органічні розчинники, які застосовуються в хімічних лабораторіях, не повинні містити воду в помітних кількостях, оскільки при нагріванні це може привести до гідролізу речовин, які переганяються. Наявність води у розчині при перегонці веде до появи нових фракцій і, як наслідок, до втрат основного продукту.

Широко поширені методи висушування органічних рідин за допомогою дегідратуючих речовин. Осушувач повинен задовольняти такі вимоги:

- не повинен хімічно взаємодіяти як з розчинником, так і з розчиною речовиною;
- не повинен каталітично сприяти самоокисненню, полімеризації і конденсації компонентів розчину;
- не повинен помітно розчинятися в органічній рідині;
- повинен зв'язувати воду швидко і ефективно;
- повинен бути доступною речовиною.

У табл. 3.4 наведені найбільш поширені осушувачі та їх застосування.

Таблиця 3.4 – Осушувачі та їх використання

Класи органічних сполук, що осушуються	Осушувачі
Алкани, циклоалкани, арени, етери	Кальцій хлорид, натрій сульфат, магній сульфат, металевий натрій, фосфор (V) оксид, натрій ацетат
Галогенопохідні вуглеводнів	Кальцій хлорид, натрій сульфат, магній сульфат, фосфор (V) оксид
Спирти	Калій карбонат, натрій сульфат, магній сульфат, купрум сульфат, кальцій оксид, натрій ацетат
Альдегіди та кетони	Натрій сульфат, магній сульфат
Аміни	Калій (натрій) гідроксид, калій карбонат, натрій сульфат, кальцій оксид, барій оксид,
Органічні кислоти	Натрій сульфат, магній сульфат
Естери	Натрій сульфат, магній сульфат

Осушувачі зазвичай використовують у вигляді плавлених або прожарених гранул діаметром 5 – 10 мм.

Рідину, яку треба осушити, наливають у плоскодонну колбу і додають осушувач. Якщо в процесі висушування не виділяється газ, то склянку

щільно закривають пробкою з хлоркальцієвою трубкою. Висушування здійснюється протягом кількох годин.

Після закінчення висушування рідину фільтрують або зливають декантацією і переганяють.

3.3.1 Лабораторна робота

Екстракція невідомої органічної речовини з бінарного водно-органічного розчину та її висушування

Водний розчин органічної речовини об'ємом 10 мл екстрагують відповідним органічним розчинником (3 x 10 мл), а потім за допомогою ділільної воронки відділяють екстракт від водної фази.

Далі екстракт виливають в суху плоскодонну колбу, вносять певну кількість відповідного осушувача, закривають пробкою і залишають на одну годину.

За годину відмічають зміни, які свідчать про поглинання води з органічного розчину (розчин стає більш прозорим, осушувач збільшується в об'ємі).

Визначають об'єм висушеного екстракта, обережно переливають його в суху колбу Вюрца і проводять фракційну перегонку при атмосферному тиску.

Технічний розчин для екстракції отримують у викладача.

Контрольні запитання

1. *Що покладено в основу витягнення та розділення речовин екстракцією?*
2. *Які вимоги повинен задовольняти екстрагент?*
3. *Назвіть основні стадії процесу екстракційного витягнення та розділення речовин.*
4. *Який хімічний посуд та обладнання застосовується при екстракції?*
5. *Який показник використовують для кількісної характеристики екстракційного витягнення речовин?*
6. *Від яких чинників залежить ступінь витягнення речовини в органічну фазу?*
7. *Як зменшити залишкову концентрацію речовини у водному розчині?*
8. *З якою метою проводять висушування органічних рідин?*
9. *Які дегідратуючі засоби застосовуються для висушування органічних рідин?*
10. *Які вимоги повинен задовольняти осушувач?*

3.4 Виділення та очищення органічних речовин перегонкою при атмосферному тиску

Метод перегонки застосовується для очищення і розділення суміші рідин, які відрізняються за температурами кипіння. Цей метод доцільний лише в тому випадку, коли речовина, яку переганяють, є стійкою до нагрівання і практично не розкладається при температурі кипіння.

Перегонка – це процес, який включає часткове випаровування суміші і подальшу конденсацію утвореної пари. В результаті конденсації пари одержують рідину, склад якої відрізняється від складу вихідної суміші. Розділення рідин перегонкою ґрунтується на різній леткості компонентів суміші за однієї температури, а тому при перегонці всі компоненти суміші переходять у пароподібний стан у кількостях, пропорційних їх леткості. Тобто, парова фаза завжди містить більшу кількість низькокиплячого компонента, ніж їх рідка суміш.

При випаровуванні встановлюється рівновага між рідиною і паром та відповідний тиск пари, значення якого залежить від природи рідини та температури, причому з підвищенням температури тиск пари над рідиною підвищується. Деякі сполуки утворюють суміші, при перегонці яких склад пари не відрізняється від складу рідини, тобто ці суміші киплять при однаковій температурі, а значить стають нероздільними. Такі суміші називають азеотропними.

Перегонку при атмосферному тиску доцільно застосовувати для рідин із температурою кипіння від 40 до 150 °С, оскільки за температури понад 150 °С більшість органічних сполук розкладаються, а інші – з температурами кипіння нижче за 40 °С переганяються зі значними втратами.

При певній температурі тиск пари, що знаходиться над рідиною, не залежить від кількості рідини та пари, але зростає з підвищенням температури.

Рідина починає кипіти, коли тиск пари дорівнюватиме атмосферному тиску. За цих умов температура рідини більше не підвищується. При подальшому нагріванні киплячої рідини підвищується швидкість пароутворення.

Температура кипіння рідини – це температура, за якої тиск пари рідини в кожній точці над її поверхнею дорівнює атмосферному. Необхідно завжди вказувати тиск, при якому відбувається перегонка, наприклад: $T_{\text{кип}} = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$ (753 мм рт. ст.). Зниження тиску викликає зменшення температури кипіння рідини і навпаки – підвищення тиску приводить до зростання температури кипіння. Вважають, що зниження атмосферного тиску на 10 мм рт. ст. викликає зменшення температури кипіння в порівнянні з температурою кипіння при 760 мм рт. ст. на 0,5 °С.

Для перегонки чистої речовини при атмосферному тиску застосовується установка (рис. 3.7), яка складається з колби Вюрца (1),

термометра (2), похилого холодильника (3), алонжа (4) та приймача (5). Колбу Вюрца вибирають таких розмірів, щоб рідина в ній займала 2/3 об'єму.

Для перегонки низькокиплячих рідин, температура кипіння яких нижча 150 °С, застосовують колбу Вюрца з високоприпаяною трубкою та холодильник Лібіха.

Для перегонки висококиплячих рідин, температура кипіння яких вища 150 °С, застосовують колбу Вюрца з низькоприпаяною трубкою та повітряним холодильником. При перегонці таких речовин не слід застосовувати скляні холодильники з водяним охолодженням, тому що через різкий перепад температур холодильник може тріснути.

Рідини, які киплять вище 300 °С, переганяють без холодильника, його функцію виконує відповідна трубка колби Вюрца.

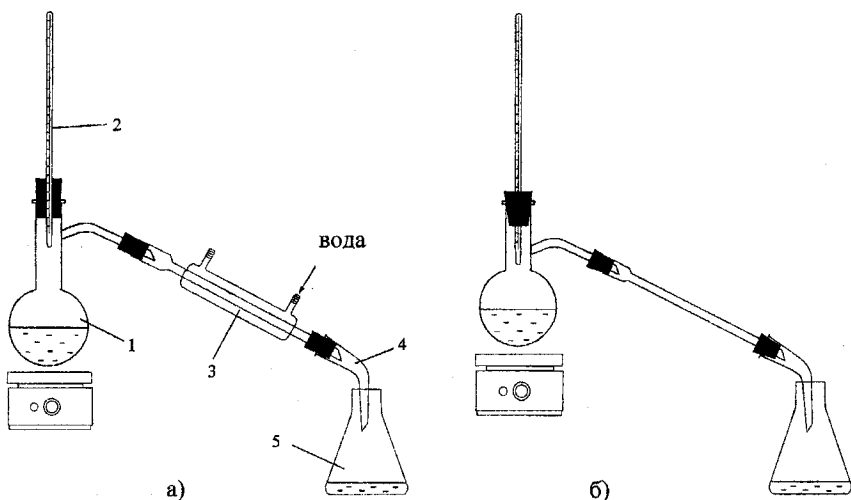


Рисунок 3.7 – Установка для перегонки при атмосферному тиску:
а – низькокиплячих рідин; б – висококиплячих рідин

Складають установку для перегонки. Термометр, який показує температуру пари рідини, що переганяють, вставляють у колбу так, щоб кулька з ртуттю була розташована на 0,5 см нижче отвору відповідної трубки для забезпечення омивання кульки. Холодильник з'єднують з алонжем, який дозволяє знизити втрати низькокиплячої речовини за рахунок випаровування. У колбу наливають рідину, що підлягає перегонці, кладуть кип'ятильні камінці, які забезпечують рівномірне кипіння, та закривають горловину пробкою з термометром. Підставляють приймач для дистилату і починають нагрівання. Не можна додавати кип'ятильні камінці в киплячу

рідину, оскільки при цьому відбувається її бурхливе закипання. При перегонці рідина не повинна бурхливо кипіти, у іншому випадку вона може потрапити у відвідну трубку та забруднити дистилят.

При роботі установки з водяним холодильником потрібно постійно стежити за напором води в ньому: слабкий напір води або відсутність її в холодильнику може призвести до виходу пари в атмосферу, отруєння повітря і, тим самим, створити токсичну й вогнебезпечну обстановку.

Речовину не можна відганяти повністю. Перегонку припиняють, коли в колбі для перегонки залишається 1 – 2 мл рідини.

В залежності від температури кипіння рідини, яку переганяють, колбу нагрівають або на водяній бані (для речовин, температура кипіння яких нижча 80 °С), азбестовій сітці чи на піщаній бані. Температура бані не повинна перевищувати температуру кипіння рідини більш ніж на 25 °С. Горючі, легкозаймисті рідини, такі як діетиловий етер, переганяють на водяній бані, попередньо нагрітій на електричній плитці із закритим елементом. Горючі рідини з температурою кипіння понад 100 °С можна нагрівати на електроплитках.

Якщо здійснюють перегонку чистої речовини, показники термометра в процесі перегонки залишаються сталими. *Практично чистою вважають речовину, яка переганяється в інтервалі температур з різницею в 1 – 2 °С.*

Простою перегонкою можна розділити суміші речовин, температури кипіння яких значно (на декілька десятків градусів) відрізняються одна від одної. При простій перегонці не можна домогтися повного розділення суміші, але можна виділити окремі фракції: першу, яка містить більш летку (більш низькокиплячу) речовину, останню, яка містить менш летку (більш високиплячу) речовину. Середня проміжна фракція буде складатись із суміші обох речовин, які розділяються.

3.4.1 Лабораторна робота

Перегонка невідомої суміші органічних рідин при атмосферному тиску

Використовуючи теоретичні знання підрозділу 3.4, скласти установку, зображену на рис. 3.7, та провести очищення (виділення) органічної речовини перегонкою при атмосферному тиску. Речовину для очищення (перегонки при атмосферному тиску) видає викладач. Результати дослідів занести до табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Очищення речовини перегонкою при атмосферному тиску

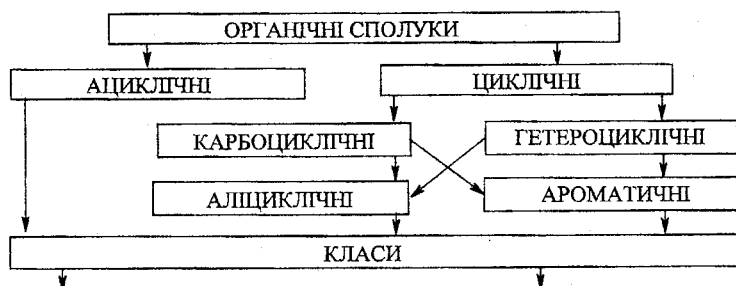
Маса суміші до перегонки, г	Номер фракції	Температура кипіння фракції, $T_{\text{п}} - T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	Маса фракції після перегонки, г	Вихід, %	Назва сполуки, формула	Температура кипіння за довідником, $^\circ\text{C}$

Контрольні запитання

1. Які фізичні процеси лежать в основі перегонки?
2. Для виділення та очищення яких речовин доцільно застосовувати перегонку при атмосферному тиску?
3. Що називають температурою кипіння речовини і як її можна знизити?
4. За якими ознаками можна відрізнити перегонку суміші від перегонки індивідуальної речовини?
5. Які колби застосовуються для перегонки висококиплячих рідин, які — для низькокиплячих рідин? Чому?
6. В яких випадках при перегонці застосовують: холодильник Лібіха, повітряний холодильник? У якому випадку як холодильник можна використовувати відповідну трубку колби Вюрца?
7. На якому рівні повинна знаходитись ртутна кулька термометра в колбі для перегонки? Чому при перегонці кінець холодильника з'єднують з алонжем?
8. Що може трапитись, якщо установка для перегонки не буде з'єднана з атмосферою?
9. Чому не можна опускати кип'ятильні камінці у киплячу рідину?
10. Які речовини можна розділити простою перегонкою? Чи можна при цьому досягти повного розділення суміші речовин?

МАЛИЙ ПРАКТИКУМ. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НА ДЕЯКІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Малий органічний практикум розрахований на визначення найважливіших класів органічних сполук за допомогою якісних реакцій на функціональні групи. Класифікація основних органічних сполук наведена рис. 4.1. Класи сполук, наведені на рис. 4.1, утворюють відповідні гомологічні ряди.



1 Вуглеводні	$R-H$	6 Карбонові кислоти	$R-C(=O)OH$
алкани	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$	7 Естери	$R-C(=O)O-R'$
алкени	$>C=C<$	8 Тіоспирти	$R-SH$
алкіни	$-C\equiv C-$	9 Тіоестери	$R-S-R'$
алкадієни	$\begin{array}{c} & & \\ & C=C & -C=C & \\ & & \end{array}$	10 Сульфокислоти	$R-SO_2-OH$
арени		11 Аміни	$R-NH_2$
2 Галогенопохідні (halogen derivative hydrocarbons)	$R-Hal$ (Hal = F, Cl, Br, I)	12 Нітросполуки	$R-NO_2$
3 Спирти і феноли	$R-OH, Ar-OH$	13 Нітрили	$R-C\equiv N$
4 Етери	$R-O-R'$	14 Елементарганічні сполуки	$R-E$
5 Карбонільні сполуки		15 Органічні пероксиди	$R-O-O-R'$
альдегіди	$R-C(=O)H$		
кетони	$R-C(=O)R'$		

Рисунок 4.1 – Найважливіші класи органічних сполук за їх функціональними групами

Перша особливість цього розділу полягає в тому, що, в першу чергу, для виявлення функціональних груп використовуються не фізичні та фізико-хімічні методи (інфрачервона спектроскопія, спектроскопія в ультрафіолетовій та видимій частинах спектра, спектроскопія протонного магнітного резонансу, газова та газорідинна хроматографія), а хімічні методи. Це дозволяє не лише практично закріпити набуті на лекціях та семінарах теоретичні знання, а і знайти їм практичне застосування при первинній ідентифікації (identification), наприклад, неопізнаних та змішаних пестицидних препаратів та іншої вторинної промислової сировини, яка зараз не використовується.

Друга особливість полягає в тому, що біологічна активність пестицидних препаратів визначається, як правило, наявністю функціональних груп в органічній молекулі та їх просторовою будовою. Вперше спроба класифікувати пестицидні препарати за класами органічних сполук була здійснена Мельниковим М. М. Вона виявилась вдалою і зараз широко використовується як в Україні, так і за кордоном. При цьому діючі речовини сучасних пестицидних препаратів відносяться до таких класів органічних сполук [36]:

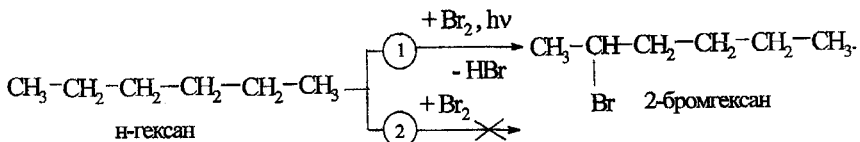
- галогенопохідні аліфатичних, аліциклічних та ароматичних вуглеводнів;
- нітро-, аміносполуки та четвертинні амонієві солі;
- спирти, феноли;
- етери та естери органічних кислот;
- альдегіди, кетони та хінони;
- аліфатичні, аліциклічні, ароматичні та арилоксикарбонові кислоти та їх похідні;
- похідні карбонатної та карбамінової кислот;
- похідні тіо- та дитіокарбамінової кислот;
- похідні сечовини та тіосечовини (thiourea);
- гетероциклічні сполуки;
- органічні сполуки меркурію, стануму, силіцію, плумбуму, германію, арсену, стибію, бісмуту, феруму, фосфору та бору.

Третя особливість розділу полягає в тому, що якісні реакції лише на одну функціональну групу зустрічаються досить рідко, тому для визначення певної функціональної групи, як правило, використовують декілька реакцій, які доповнюють одна одну.

4.1 Вуглеводні

4.1.1 Насичені вуглеводні (алкани)

Насичені вуглеводні (гексан, октан та інші) вступають в реакцію галогенування при опроміненні реакційної маси світлом кварцової лампи.



Розчин бром у, як правило, готують у тетрахлорметані або хлороформі у співвідношенні розчинник : бром = 50 : 1, або 100 : 1.

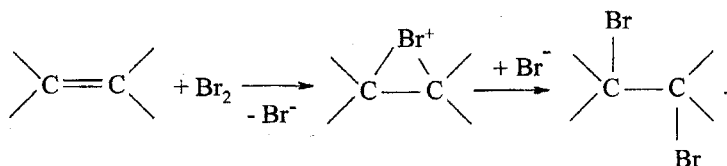
Дослід 1. Реакція з бромом

В дві сухі пробірки вносять по 1 мл проби насиченого вуглеводню, додають 10 крапель розчину бром, наприклад, в тетрачлорметані і легко струшують реакційну масу в пробірках. Потім першу пробірку ставлять в темне місце на 10 хвилин (контрольний дослід, реакція 2 за наведеною схемою), а реакційну масу другої пробірки опромінюють світлом кварцової лампи (реакція 1, бромовання) протягом 10 хвилин. Потім порівнюють зміни в обох пробірках.

4.1.2 Ненасичені вуглеводні (алкени)

Дослід 2. Реакція ненасичених сполук з бромом

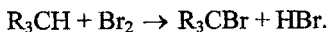
Більшість сполук, які містять кратні зв'язки (подвійний, потрійний, їх комбінації, за винятком ароматичних систем), легко приєднують бром:



Реакцію, як правило, проводять у розчині тетрахлорметану, хлороформу або оцтової кислоти.

В суху пробірку вносять 1 – 2 краплі проби ненасиченого вуглеводню, додають 1 – 2 краплі розчину бром у хлороформі (або оцтовій кислоті) і легко струшують пробірку. При наявності у пробі речовини із кратним зв'язком розчин миттєво знебарвлюється. Для демонстрації реакції зручно використовувати олеїнову кислоту, аліловий спирт, циклогексадієн.

Інші класи сполук, які містять рухомі атоми Гідрогену, що легко заміщуються на Бром (анілін, фенол, деякі третинні вуглеводні), також знебарвлюють розчин бромів. Однак при цьому виділяється бромоводень, який легко виявити з допомогою вологого лакмусового паперу:

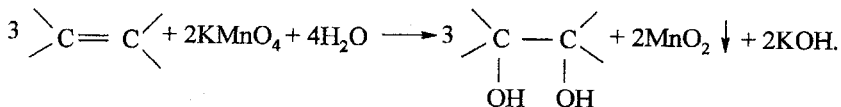


Вологий лакмусовий папір червоніє, що вказує на виділення «кислої» пари HBr .

Реакцію ненасичених вуглеводнів з бромом слід доповнювати (дублювати) реакцією з калій перманганатом (permanganate).

Дослід 3. Реакція ненасичених сполук з калій перманганатом

У слабкокислому середовищі калій перманганат окиснює подвійний зв'язок більшості сполук до гліколей (реакція Вагнера), відновлюючись при цьому до манган(IV) оксиду:



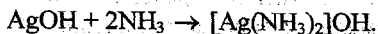
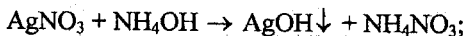
В пробірку вносять 1 краплю рідкого алкену, додають 1 краплю 0,5М розчину натрій карбонату і при енергійному струшуванні додають 2 – 3 краплі розчину калій перманганату. При наявності кратного зв'язку фіолетове забарвлення останнього миттєво зникає і з'являється коричневий осад манган(IV) оксиду. Якщо ненасичений вуглеводень нерозчинний у воді, то у цьому випадку як розчинник використовують піридин або ацетон.

Інші ненасичені вуглеводні (алкіни, алкадієни) також вступають в реакції з бромом та калій перманганатом. Тому для виявлення кінцевого потрійного ($-\text{C} \equiv \text{CH}$) зв'язку в алкінах застосовують специфічні реакції з аміаками купруму(I) та аргентуму(I).

4.1.3 Ненасичені вуглеводні (алкіни)

Дослід 4. Утворення аргентум(I) ацетиленіду

У пробірку вносять 2 краплі аргентум(I) нітрату і додають 1 краплю розчину амоніаку – утворюється бурий осад аргентум(I) гідроксиду. При додаванні 1 – 2 крапель розчину амоніаку осад AgOH легко розчиняється з утворенням амоніачного розчину аргентум(I) оксиду:



не стійкий

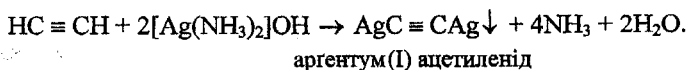
реактив Толєнса

Для отримання ацетилену у пробірку з газовідвідною трубкою вносять 3 – 4 г кальцій карбіду, додають 10 мл води та закривають пробкою:



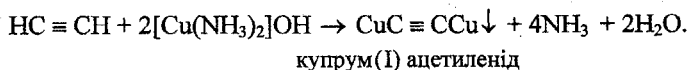
Через амоніачний розчин аргентум(I) гідроксиду пропускають аце-

тилен (алкін). Утворюється білий осад аргентум(I) ацетиленіду:



Дослід 5. Утворення купрум(I) ацетиленіду

Через амоніачний розчин, який містить комплексний аміакат купруму(I), пропускають ацетилен (алкін). З'являється червоно-коричневий осад внаслідок утворення купрум(I) ацетиленіду:



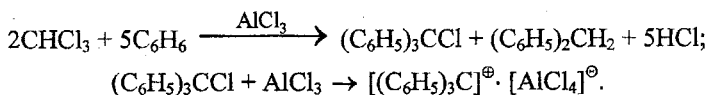
У водних розчинах ацетиленіди аргентуму(I) та купруму(I) – стійкі. У сухому стані при нагріванні або ударі – це вибухові речовини.

Реакції утворення купрум(I) та аргентум(I) ацетиленідів є якісними реакціями на кінцевий потрійний зв'язок ($-\text{C} \equiv \text{CH}$).

4.1.4 Ненасичені сполуки (арени)

Дослід 6. Взаємодія аренів з трихлорметаном

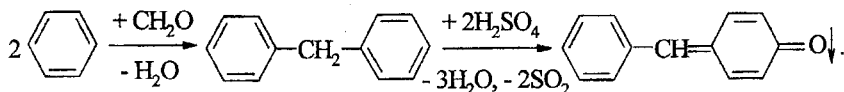
Ароматичні вуглеводні можна виявити дуже чутливою реакцією – дією трихлорметану (хлороформу) в присутності безводного алюміній хлориду:



Арени з одним бензольним ядром утворюють сполуки червоно-оранжевого кольору, з двома конденсованими ядрами (нафталін) – сполуки синього кольору, з трьома ядрами (антрацен) – сполуки зеленого кольору.

Дослід 7. Формалінова реакція аренів

Більш доступною реакцією на арени є формалінова реакція. При дії на сліди досліджуваної ароматичної речовини концентрованою сульфатною кислотою та формаліном випадають кольорові осади внаслідок утворення хіноїдної структури:



Бензол та його гомологи (толуол, ксилол) утворюють червоні осади,

нафталін – світло-зелений.

4.1.5 Лабораторна робота

Якісний функціональний аналіз вуглеводнів на наявність простого, подвійного, потрійного та ароматичного зв'язків у складі органічних речовин

Завдання 1. Виконати досліди 1 – 7. Довести наявність простого, подвійного, потрійного та ароматичного зв'язків в органічних сполуках. Результати дослідів занести до табл. 4.1.

Таблиця 4. 1 – Якісні реакції на вуглеводні

Вуглеводень	Реагент	Якісна реакція	Спостереження
$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$			
$\begin{array}{c} \diagup & \diagdown \\ C & =C \\ \diagdown & \diagup \end{array}$			
$\begin{array}{c} -C \equiv C- \\ -C \equiv CH \end{array}$			
			

Завдання 2. Використовуючи вміння та навички, отримані при виконанні попереднього завдання, запропонувати якісні реакції для виявлення сполук а, б, в, г, д відповідно до свого варіанта (табл. 4.2). Навести схеми відповідних реакцій.

Таблиця 4.2 – Досліджувані сполуки

Варі- ант	Речовини				
	а	б	в	г	д
1	пропен	етан	ацетилен	бензол	дивініл
2	бензин	бутен-2	пропілбутан	метилацетилен	ізопрен
3	бутен-1	бутин-1	бензин	м-ксилол	бутадієн-1,3
4	етен	керосин	етилбензол	м-крезол	пентадієн-1,3
5	п-ксилол	метан	крекінг-бензин	кумол	дивініл
6	н-бутан	2-метилпропан	ацетилен	бензол	пентадієн-1,4
7	пропіл	етен	н-гексан	о-ксилол	ізопрен
8	бутадієн-1,3	етилацетилен	толуол	н-гексан	пропен
9	2-метилпентан	пропен	м-ксилол	метилацетилен	2-метил-1,3-пентадієн
10	н-октан	2-метилбутен	ізопропіл-ацетилен	етилбензол	дивініл

Продовження таблиці 4.2

11	3-метилбутин-1	бутен-1	пропан	антрацен	ізопрен
12	стирол	етилацетилен	ізобутан	кумол	бутен-1
13	бутин-1	ізопрен	пентан	нафталін	етен
14	антрацен	ізопропіл-ацетилен	крекінг-бензин	метан	бутен-2
15	толуол	дивініл	ацетилен	н-гептан	стирол

Контрольні запитання

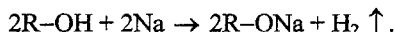
1. Якою реакцією можна довести, що насичені вуглеводні (алкани (alkanes), парафіни) не вступають в реакцію бромовання за звичайних умов? За яких умов можливе бромовання? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
2. Наведіть якісну реакцію на ненасичені вуглеводні (алкени). Що при цьому відбувається?
3. Чи можна розрізнити алкани, алкени та алкіни реакцією з бромом? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
4. Як взаємодіють алкени за реакцією Вагнера?
5. Чому при виявленні алкенів реакцію з бромом слід доповнювати реакцією з калій перманганатом?
6. Про наявність якої з двох речовин – алілового спирту чи фенолу – свідчить знебарвлення розчину броду та почервоніння вологого лакмусового паперу, розміщеного над отвором пробірки?
7. Синтез реактиву Толленса та його дія на ненасичені вуглеводні (алкіни). Наведіть відповідні рівняння реакцій.
8. Як виявляють кінцевий потрійний зв'язок в алкінах? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
9. Як взаємодіють арени з трихлорметаном? Як змінюється колір реакційної маси при проведенні якісної реакції на конденсовані ароматичні сполуки?
10. Виявлення бензолу формаліновою реакцією. Наведіть рівняння реакції. Що при цьому спостерігають?

4.2 Оксигеновмісні сполуки

4.2.1 Встановлення гідроксильної групи (спирти, феноли)

Дослід 8. Реакція з металевим натрієм

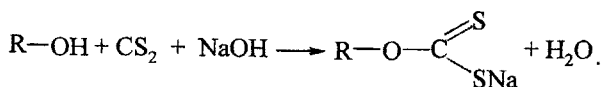
Одноатомні спирти, які містять 3 – 8 атомів Карбону, легко виявляють реакцією з металевим натрієм:



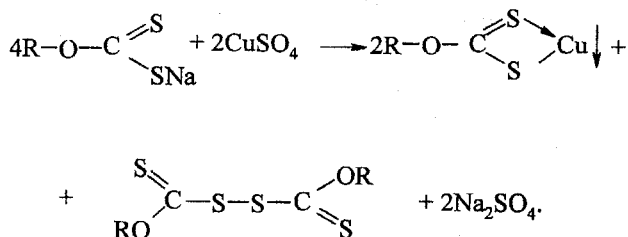
До 2 – 3 крапель безводної проби одноатомного спирту обережно додають шматочок (0,05 г) натрію. Виділення водню, яке супроводжується розчиненням металевого натрію, вказує на наявність активного атома Гідрогену в складі гідроксильної групи спиртів.

Дослід 9. Реакція з сірковуглецем на первинні та вторинні гідроксильні групи (ксантогенова реакція)

Первинні та вторинні спирти в присутності лугів реагують з сірковуглецем, утворюючи розчинні у воді солі алкілксантогенатів [37, 38]:



Солі алкілксантогенатів у реакції з водними розчинами солей купрум(II) утворюють коричневі осаді купрум(I) ксантогенатів:

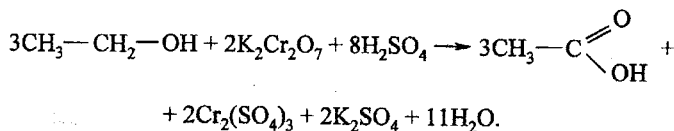


Для визначення третинних спиртів ця реакція непридатна.

Пробу досліджуваної речовини (спирту) розчиняють в 1 мл етеру. Додають 1 краплю CS_2 та кілька крупинок натрій гідроксиду. Суміш перемішують і трохи підігрівають на водяній бані. Додають краплю 2 %-го розчину купрум(II) сульфату. При наявності у пробі гідроксильної групи утворюється коричневий осад купрум(I) ксантогенату.

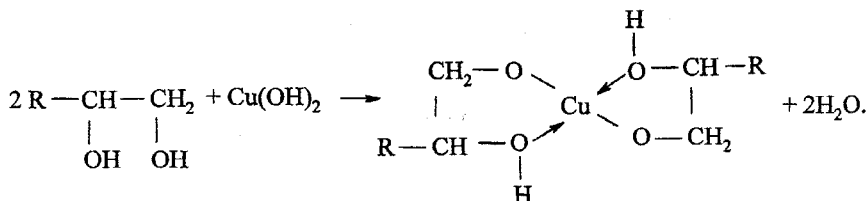
Дослід 10. Окиснення спиртових гідроксильних груп хромовою сумішшю

В суху пробірку додають 2 краплі етилового спирту, 1 краплю 1М розчину сульфатної кислоти і 2 краплі 0,1М розчину калій дихромату. Нагрівають оранжевий розчин до зміни забарвлення на синьо-зелене:



Дослід 11. Реакція на багатоатомні спирти

Більшість багатоатомних спиртів утворюють хелати – купрум(II) гліколяти, які добре розчинні у воді і мають яскраво-синє забарвлення:



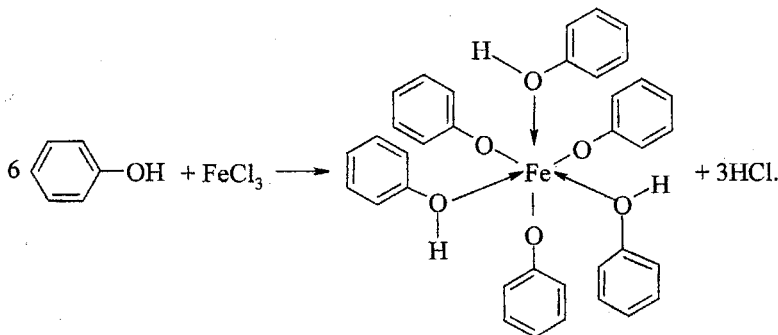
У пробірку вносять кілька крапель 3 %-го розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та 3 – 5 крапель 5 %-го розчину NaOH – утворюється блакитний осад купрум(II) гідроксиду. Додають 3 краплі досліджуваної проби (гліцерин, етиленгліколь), осад швидко розчиняється і розчин набуває інтенсивного синього кольору.

З розчином солі купруму(II) α -амінокислоти та α -аміноспирти теж утворюють розчинні сполуки синього кольору.

Дослід 12. Реакція на феноли

Більшість фенолів дає інтенсивне забарвлення з розчином ферум(III) хлориду за рахунок утворення комплексних сполук (complex compounds) феруму(III).

Забарвлення, як правило, синє або фіолетове. У складних фенолів, що мають замісники у ядрі, воно буває зеленим або червоним.



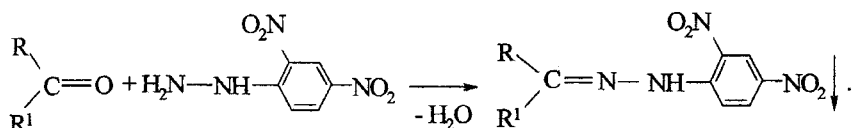
У пробірці розчиняють кілька кристалів або одну краплю проби фенолу в 1 мл води або хлороформу. При струшуванні додають 1 краплю

1 %-го водного розчину ферум(III) хлориду. При наявності фенольного гідроксилу миттєво з'являється інтенсивне забарвлення.

4.2.2 Встановлення карбонільної групи (альдегіди, кетони)

Дослід 13. Реакція з 2,4-динітрофенілгідразиним

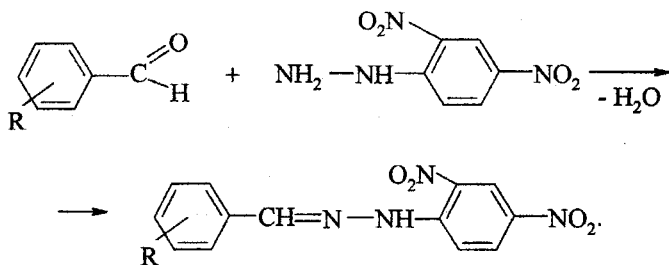
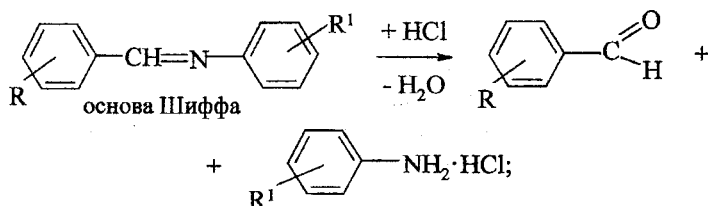
Загальною реакцією на альдегіди і кетони є утворення похідних 2,4-динітрофенілгідрозину (ДНФГ):



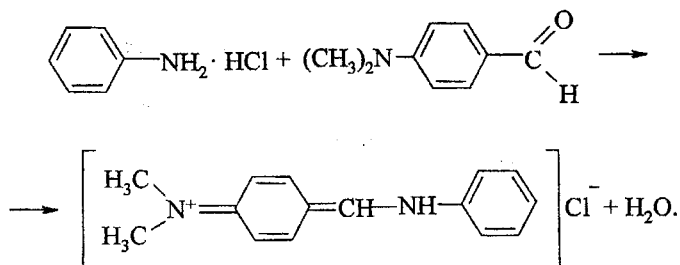
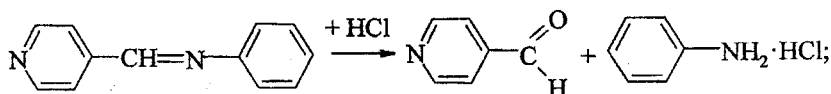
Похідні ДНФГ, які утворюються в цій реакції, погано розчинні у воді і випадають у вигляді яскраво-жовтих осадів.

У пробірку з 2 мл 2 %-го розчину 2,4-динітрофенілгідрозину в оцтовій кислоті додають розчин 0,02 г проби (карбонільної сполуки) в 2 мл етанолу. Суміш нагрівають на водяній бані, потім охолоджують. Похідні 2,4-динітрофенілгідрозину утворюють яскраво-жовтий осад.

Ще однією реакцією на альдегіди можна вважати реакцію аренальарилімінів (основ Шиффа) на фільтрувальному папері з ДНФГ або 4-диметиламінобензальдегідом за схемами [39]:



яскраве жовто-оранжеве забарвлення

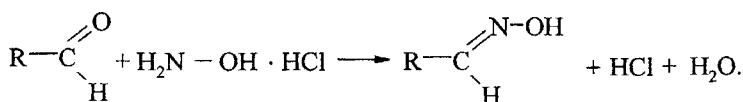


яскраве оранжеве забарвлення

У пробірку вносять 0,02 г основи Шиффа, потім додають 5 мл етанолу, перемішують зі слабким нагріванням до повного розчинення твердої речовини. На смужку фільтрувального паперу наносять краплю отриманого спиртового розчину і витримують над відкритою склянкою з концентрованою хлоридною кислотою впродовж 5 – 7 с. Далі на фільтрувальний папір наносять розчин 2,4-динітрофенілгідразину, або 4-диметиламінобензальдегіду та спостерігають утворення яскравої жовто-оранжевої плями.

Дослід 14. Реакція з гідрогенхлоридом гідроксиламіну

Оскільки гідрогенхлорид гідроксиламіну дає нейтральну реакцію, а оксим є досить слабкою основою, перебіг реакції контролюють за збільшенням кислотності середовища внаслідок виділення хлороводню.

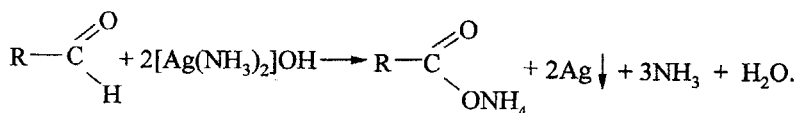


До 2 мл 3 %-го розчину гідрогенхлориду гідроксиламіну додають 0,1 г проби досліджуваного альдегіду в 0,5 мл етанолу. Суміш нагрівають на водяній бані і додають 1 краплю метилоранжу. При наявності карбонільної групи (carbonyl group) утворюється оксим, виділяється хлороводень і спостерігається зміна забарвлення індикатора (indicators) на червоне.

Дослід 15. Реакція “срібного дзеркала” (реакція Толленса)

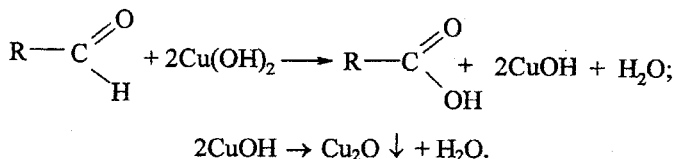
У чисту пробірку вносять 2 краплі 0,1М розчину аргентум(І) нітрату і додають 1 краплю розчину амоніаку. Бурий осад аргентум(І) гідроксиду

розчиняють при додаванні 2 – 3 крапель розчину амоніаку. До отриманого розчину додають кілька краплин 5 %-го розчину формальдегіду та занурюють пробірку на декілька хвилин у водяну баню з температурою води 60 – 70 °С. Спостерігають виділення металевого срібла у вигляді блискучої дзеркальної плівки. Ця реакція є якісною на альдегідну групу.



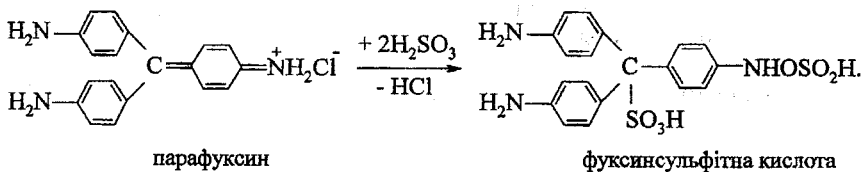
Дослід 16. Окиснення альдегідів купрум(II) гідроксидом

У пробірку вносять 4 краплі натрій гідроксиду, розбавляють 4 краплями води і додають 2 краплі розчину купрум(II) сульфату. До осаду купрум(II) гідроксиду додають 2 краплі розчину формальдегіду і струшують вміст пробірки. Нагрівають до кипіння верхню частину пробірки, залишаючи нижню холодною для контролю. У нагрітій частині пробірки виділяється жовтий осад купрум(I) гідроксиду, який перетворюється у червоно-коричневий осад купрум(I) оксиду за схемою:



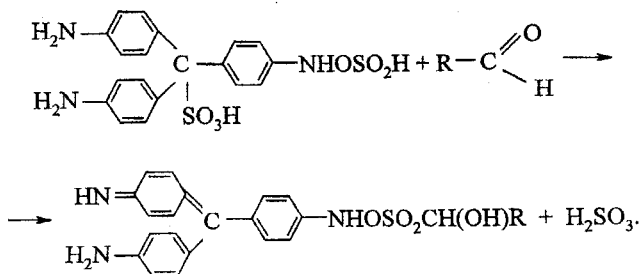
Дослід 17. Реакція з фуксинсульфітною кислотою

Якісною реакцією на альдегіди є реакція з фуксинсульфітною кислотою. Її добувають дією сульфїтної кислоти на розчин фуксину:



Для отримання H_2SO_3 в пробірку з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють в ємність з дистильованою водою, вносять 0,5 – 1 г кристалічного натрій сульфїту і додають 3 – 4 краплини концентрованої сульфатної кислоти.

Фуксин – яскраво-червоний трифенілметановий барвник – знебарвлюється сульфїтною кислотою внаслідок руйнування хіноїдної структури. Після додавання альдегіду до безбарвного розчину фуксинсульфітної кислоти з'являється фіолетове або синє забарвлення:



В пробірку вносять 2 – 4 краплини фуксинсульфітної кислоти, яку попередньо отримують пропусканням SO_2 через 0,1 %-й розчину фуксину до знебарвлення. Потім додають 2 – 4 краплини розчину формальдегіду. Поступово з'являється фіолетове забарвлення.

4.2.3 Встановлення карбоксильної групи (карбонові кислоти)

Дослід 18. Виявлення карбонових кислот. Порівняння ступенів дисоціації карбонових кислот

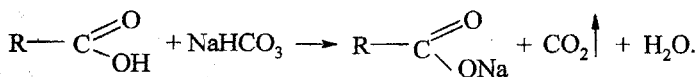
У окремі пробірки вносять по кілька крапель (або кристалів) оцтової, трихлороцтової, шавлевої, бурштинової, бензойної та саліцилової кислот і додають в кожну по 2 мл води. Якщо кислота не розчиняється, пробірку нагрівають. Чистою скляною паличкою розчин кожної кислоти наносять на сухий індикаторний папір (конго-червоний). Спостерігають появу забарвлених смуг різної інтенсивності.

Інтервал переходу конго-червоного $\text{pH} = 3,0 - 5,0$ (синій – червоний). При дії слабких кислот з'являється коричнево-чорне забарвлення, більш сильних – синьо-чорне, сильних – стійке сине забарвлення. Досліджені кислоти розташовують у ряд зростання сили кислот.

Дослід 19. Реакція карбонових кислот з натрій гідрогенкарбонатом

Для виявлення карбонових кислот часто застосовують їх взаємодію з натрій гідрогенкарбонатом.

У кілька пробірок вміщують по 5 крапель розчинів кислот (оцтової, трихлорооцтової, шавлевої, бурштинової, бензойної, саліцилової тощо) і додають по 2 краплі 5 %-го розчину натрій гідрогенкарбонату. Спостерігають бурхливе виділення бульбашок газу – карбон(IV) оксиду:



4.2.4 Лабораторна робота

Якісний функціональний аналіз оксигеновмісних сполук

Завдання 1. Виконати дослід 8 – 17. Виявити функціональні групи ($-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$) в органічних сполуках. Результати дослідів занести до табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Якісні реакції на оксигеновмісні сполуки

Функціональна група	Реагент	Якісна реакція	Спостереження
$-\text{OH}$ (спирт одноатомний)			
$-\text{OH}$ (спирт багатоатомний)			
$-\text{OH}$ (фенол)			
$-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ (альдегід)			
$-\text{COOH}$ (карбонова кислота)			

Завдання 2. Використовуючи вміння та навички, отримані при виконанні попереднього завдання, запропонувати якісні реакції для виявлення сполук а, б, в, г, д відповідно до свого варіанта (табл. 4.4). Навести схеми відповідних реакцій.

Таблиця 4.4 – Досліджувані сполуки

Варі- ант	Речовини				
	а	б	в	г	д
1	п-крезол	гліцерин	етанол	ацетон	шавлева кислота
2	β -нафтол	пропантріол	бутанол-1	пропанон	оцтова кислота
3	бензиловий спирт	гідрохінон	формальдегід	олеїнова кислота	етиленгліколь
4	α -нафтол	гліцерин	аліловий спирт	пропаналь	оцтова кислота
5	етандіол	фенол	метил-етилкетон	бензойна кислота	карбінол
6	гідрохінон	метанол	пропаналь	олеїнова кислота	о-крезол
7	акролеїн	пропантріол	метанол	масляна кислота	бензиловий спирт

Продовження таблиці 4.2

Варі- ант	Речовини				
	а	б	в	г	д
8	фенол	гліцерин	ізоаміловий спирт	бутанон-2	фталева кислота
9	пропанол-2	етиленгліколь	п-крезол	формальдегід	мурашина кислота
10	резорцин	ацетон	хлорооцтова кислота	ацеталь	аліловий спирт
11	втор-бутиловий спирт	масляна кислота	метил-етилкетон	формальдегід	м-крезол
12	трихлорооцтова кислота	ізобутиловий спирт	пропаналь	фенол	гліцерин
13	етандіол	ізовалеріанова кислота	формальдегід	о-крезол	метанол
14	β-нафтол	аміловий спирт	бензойний альдегід	терефталева кислота	етиленгліколь
15	ізопропіловий спирт	бутанон-2	бромооцтова кислота	пропантріол	м-крезол

Контрольні запитання

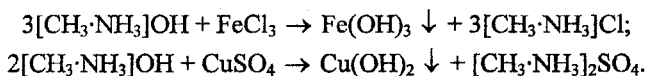
1. Якими реакціями можна відрізнити первинні та вторинні спирти від третинних?
2. Якою реакцією можна довести, що досліджувана речовина є: а) одно-атомним спиртом; б) багатоатомним спиртом? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
3. Наведіть рівняння реакції та назвіть продукт окиснення н-пропанолу хромовою сумішшю (chrome mixture).
4. Який реагент використовують для виявлення фенолів? Які зовнішні ефекти при цьому спостерігають?
5. При взаємодії з яким реагентом альдегіди та кетони утворюють яскраво-жовті осаді? Наведіть рівняння реакції.
6. З якою метою додають метилоранж при виявленні альдегідів реакцією з гідрогенхлоридом гідроксиламіну?
7. Які окисно-відновні реакції використовують для виявлення альдегідної групи в органічних сполуках? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
8. Наведіть рівняння реакції взаємодії купрум(II) гідроксиду з етиленгліколем та етаналем. Чи однакові зовнішні ефекти при цьому спостерігаються?
9. Що спостерігають при виявленні карбонових кислот взаємодією з натрій гідрогенкарбонатом? Наведіть рівняння реакції.
10. Поясніть, чи можна за допомогою фенолфталейну (індикатор змінює своє забарвлення в інтервалі рН 8,2 – 9,8 з безбарвного на малиновий) довести наявність у розчині оцтової кислоти.

4.3 Нітрогеновмісні сполуки

4.3.1 Встановлення аміногрупи (аліфатичні та ароматичні аміни)

Дослід 20. Реакція з водними розчинами ферум(III) хлориду та купрум(II) сульфату

В одну пробірку вносять 2 мл розчину ферум(III) хлориду, в іншу – 2 мл розчину купрум(II) сульфату. Через кожний з розчинів пропускають газоподібний метиламін. У першій пробірці утворюється осад ферум(III) гідроксиду, у другій – купрум(II) гідроксиду:

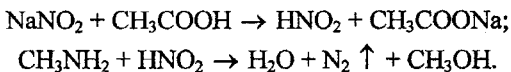


Утворення гідроксидів феруму(III) та купруму(II) вказує на те, що аміни у водному розчині утворюють гідрати, які дисоціюють як основи.

Дослід 21. Реакція аліфатичних амінів з нітритною кислотою

Первинні аміни можна відрізнити від вторинних, третинних та ароматичних за їх реакцією з нітритною кислотою – відбувається виділення азоту та утворення відповідного спирту.

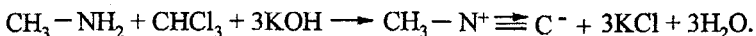
У пробірці змішують 0,2 г солі аміну з 1 мл води та 10 %-го розчину натрій нітриту. До суміші додають 2 – 3 краплі концентрованої оцтової кислоти та спостерігають інтенсивне виділення бульбашок азоту:



Дослід 22. Ізонітрильна реакція на аліфатичні аміни

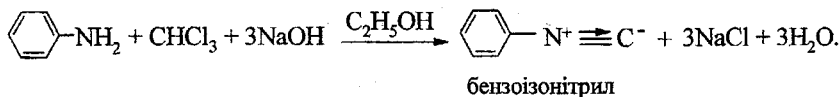
Первинні аміни вступають у реакцію з хлороформом у лужному середовищі з утворенням ізонітрилів, які мають різкий неприємний запах.

У пробірку (витяжна шафа!) вносять кілька крупинок гідрохлориду метиламіну, додають 2 – 3 краплі хлороформу та 1 мл 15 %-го розчину калій гідроксиду. При обережному нагріванні починається енергійна реакція з утворенням ізонітрилу, який визначають за характерним запахом:

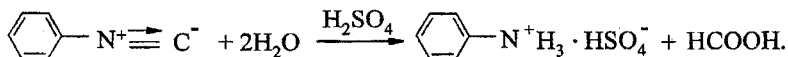


Дослід 23. Ізонітрильна реакція на ароматичні аміни

У пробірку вносять 5 крапель аніліну, 10 – 15 крапель 10 %-го розчину натрій гідроксиду, 10 крапель хлороформу і 50 крапель етанолу. При повільному нагріванні суміші до кипіння з'являється характерний неприємний запах ізонітрилу. Реакція проходить за схемою:



Перед тим, як вилити розчин бензоізонітрилу в склянку для зливу, його краще гідролізувати за схемою:



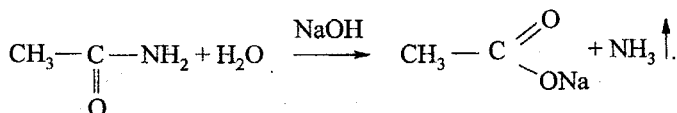
Для цього в пробірку додають 5 мл 10 %-го розчину сульфатної кислоти і кип'ять суміш до зникнення характерного запаху ізонітрилу.

Таким чином, ізонітрильна реакція використовується для ідентифікації первинних амінів аліфатичного та ароматичного рядів.

4.3.2 Встановлення карбамідної групи (аміди, сечовини)

Дослід 24. Гідроліз ацетаміду

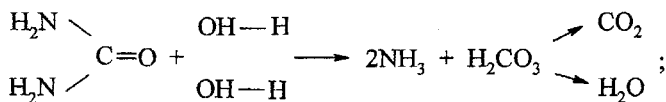
Декілька кристаликів ацетаміду вносять в пробірку, до якої додають 10 крапель 1М розчину натрій гідроксиду. Гідроліз відбувається за схемою:



Різкий амоніачний запах та синє забарвлення вологого лакмусового паперу вказують на гідроліз ацетаміду за наведеною схемою.

Дослід 25. Гідроліз сечовини

Один мікрошпатель сечовини вносять в пробірку, до якої додають 5 – 6 крапель баритової води. Не щільно закривають пробірку гумовою пробкою, між пробіркою та пробкою розмішують лакмусовий папір. Пробірку вносять в нагріту водяну баню. Гідроліз сечовини відбувається за схемою:



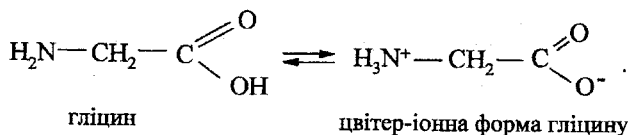
Зміна через 10 – 15 хвилин забарвлення вологого лакмусового паперу вказує на виділення амоніаку, а утворення білого мутного розчину – на утворення барій карбонату.

Таким чином, реакція лужного гідролізу використовується для ідентифікації нітрогеновмісних органічних сполук, що мають у своєму складі карбамідну групу.

4.3.3 Якісні реакції на амінокислоти (α -амінокислоти)

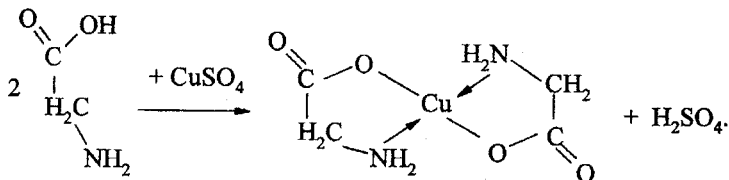
Дослід 26. Визначення реакції середовища у водному розчині гліцину

За допомогою смужки універсального індикаторного паперу визначають pH 1 %-го розчину гліцину. Відсутність кислої реакції розчину гліцину пояснюється утворенням внутрішньомолекулярної солі (цвітер-іона):



Дослід 27. Реакція гліцину з купрум(II) сульфатом

У пробірку вносять по 0,5 мл 2 %-го розчину купрум(II) сульфату та 1 %-го розчину гліцину. Утворюється стійка внутрішньомолекулярна комплексна сполука синього кольору:

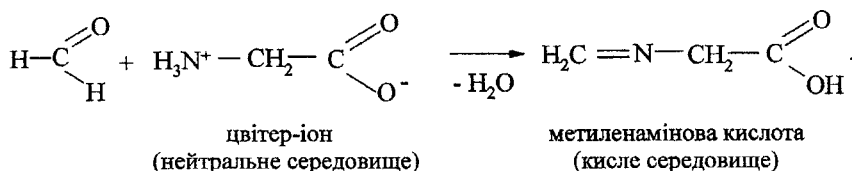


Сульфатна кислота, яка виділяється в процесі, не руйнує комплекс. При подальшому додаванні 5 – 10 крапель 10 %-го розчину натрій гідроксиду до комплексу змін не відбувається, оскільки сіль гліцину стійка як в кислому, так і в лужному середовищах.

Дослід 28. Взаємодія α -амінокислот з формальдегідом

У пробірку вносять 3 краплі 40 %-го водного розчину формальдегіду та 1 краплю індикатора метилового червоного. Спостерігають появу червоного забарвлення розчину, яке свідчить про наявність кислого середовища.

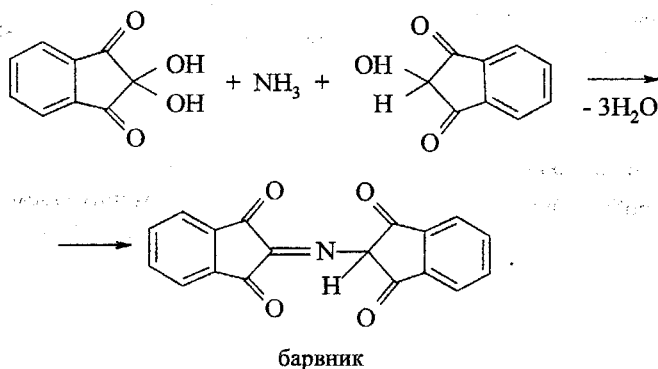
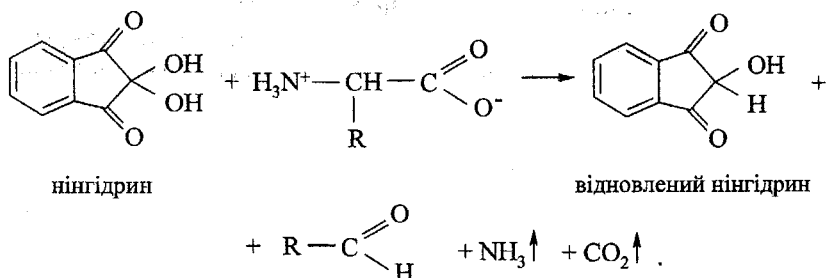
Піпеткою в пробірку краплями додають 10 %-й водний розчин натрій гідроксиду до нейтральної реакції. Спостерігають появу жовтого забарвлення розчину. Добутий нейтралізований розчин формальдегіду змішують з 3 краплями 1 %-го водного розчину гліцину і спостерігають появу червоного забарвлення (кисле середовище):



Якісна реакція ґрунтується на блокуванні формальдегідом аміногрупи кислоти.

Дослід 29. Взаємодія α -амінокислот з нінгідрин

У пробірку вносять 2 краплі 0,1 %-го розчину нінгідрину та 4 краплі 1 %-го розчину α -амінокислоти. Суміш нагрівають до кипіння і спостерігають появу синьо-фіолетового забарвлення розчину:



Нінгідринна реакція застосовується для якісного визначення α -амінокислот.

4.3.4 Лабораторна робота

Якісний функціональний аналіз нітрогеновмісних сполук

Завдання 1. Виконати досліди 20 – 29. Виявити функціональні групи $-\text{NH}_2$; $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$; $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ в досліджуваних органічних сполуках, результати дослідів занести до табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Якісні реакції на нітрогеновмісні сполуки

Функціональна група	Реагент	Якісна реакція	Спостереження
$-\text{NH}_2$ (аміни аліфатичні)			
$-\text{NH}_2$ (аміни ароматичні)			
$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ (карбамідні сполуки, сечовина (urea))			
$-\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -амінокислоти)			

Завдання 2. Використовуючи вміння та навички, отримані при виконанні попереднього завдання, запропонувати якісні реакції для виявлення сполук а, б, в, г відповідно до свого варіанта (табл. 4.6). Навести схеми відповідних реакцій.

Таблиця 4.6 – Досліджувані сполуки

Варіант	Речовини			
	а	б	в	г
1	п-толуїдин	гліцин	анілін	етиламін
2	α -аланін	бутиламін	сечовина	анілін
3	ізобутиламін	фенурон*	лейцин	о-толуїдин
4	монурон**	анілін	α -амінопропіонова кислота	1-бутанамін
5	N-феніл-N',N'-диметилсечовина	2-метил-1-пропанамін	2-аміно-3-фенілпропанова кислота	N,N-диметил-анілін
6	карбамід	фенілаланін	1-(N-метил-аміно)пропан	о-толуїдин
7	N-4-хлорфеніл-N',N'-диметилсечовина	м-толуїдин	гістидин	1-бутанамін

Продовження таблиці 4.6

Варі- ант	Речовини			
	а	б	в	г
8	дифеніламін	сечовина	2-аміно-3- фенілпропанова кислота	етиламін
9	о-анізидин	ізобутиламін	лейцин	фенурон*
10	N-3,4-дихлорфеніл- N',N'- диметилсечовина	2-аміно-3- (3-імідазоліл)- пропанова кислота	2-метил-1- пропанамін	п-толуїдин
11	діурон***	N,N-диметиламілін	фенілаланін	ізопентиламін
12	сечовина	гістидин	дифеніламін	пропанамін
13	N-метиламілін	метилфеніл- сечовина	глїцин	м-толуїдин
14	N-3,4-дихлорфеніл- N'-метил-N'- метоксисечовина	2-амінопропанова кислота	N-метил- бензоламін	2-(N-етил- аміно)пропан
15	дикурон****	N-фенілбензоламін	лейцин	1-(N-метил- аміно)бутан

* фенурон: N,N-диметил-N'-фенілсечовина;

** монурон: N,N-диметил-N'-(4-хлорфеніл)сечовина;

*** діурон: N,N-диметил-N'-(3,4-дихлорфеніл)сечовина;

**** дикурон: N,N-диметил-N'-(2-хлортоліл-4)сечовина [24].

Контрольні запитання

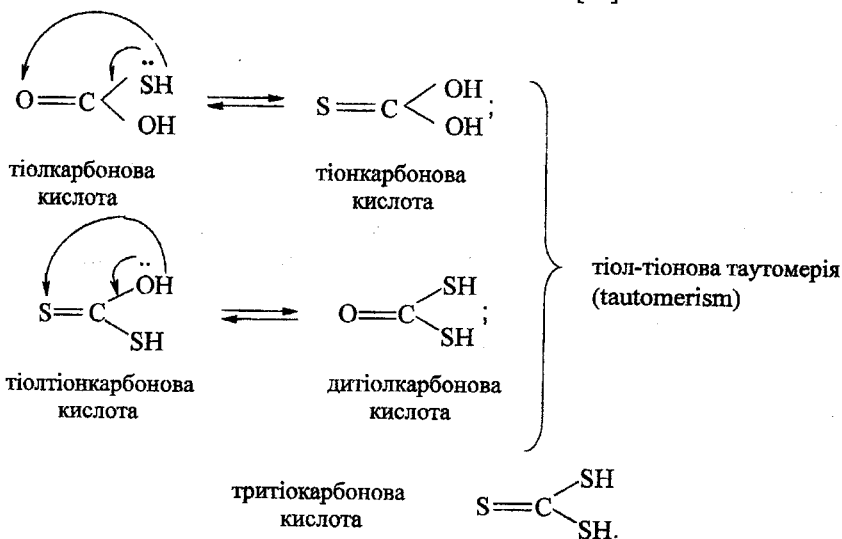
1. Якою є реакція середовища (рН) у водних розчинах амінів? Якими реакціями це можна довести? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
2. Якими реакціями можна відрізнити первинні аміни від вторинних та третинних? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
3. Чи можна використовувати ізонітрильну реакцію для того, щоб розрізнити первинні аліфатичні та ароматичні аміни?
4. Якою реакцією можна розрізнити первинні аліфатичні та ароматичні аміни?
5. На наявність якої функціональної групи у складі нітрогеновмісних органічних речовин вказує поява характерного запаху амоніаку та посилення вологого лакмусового паперу після додавання розчину натрій гідроксиду? Наведіть рівняння реакції.
6. Які газоподібні продукти реакції утворюються при лужному гідролізі сечовини? За якими зовнішніми ознаками роблять висновок про їх виділення? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
7. Які продукти утворюються при взаємодії α -амінокислот з розчином купрум(II) сульфату?
8. Яке забарвлення буде мати метиловий червоний (індикатор змінює

своє забарвлення в інтервалі рН 4,4 – 6,2 з червоного на жовтий) у розчині амінокислоти? Чи зміниться забарвлення індикатора після додавання формальдегіду? Відповідь поясніть.

9. Чи можна за допомогою відповідних кислотно-основних індикаторів (або універсального індикаторного паперу) визначити, яка з двох кислот – оцтова чи α -амінооцтова кислота – міститься у розчині?
10. Які кольорові якісні реакції застосовують для виявлення α -амінокислот?

4.4 Сульфуровмісні сполуки

Деякі сульфуровмісні органічні сполуки можна розглядати як похідні від тіокарбонowych кислот. Із усіх можливих тіокарбонowych кислот у вільному стані лише тритіокарбонова кислота є стійкою. Однак відомі і інші похідні тіокарбонowych кислот, які наведені нижче [15]:

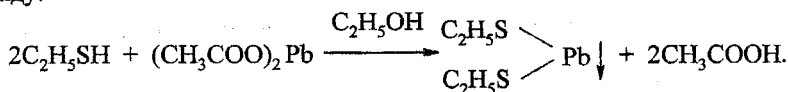


Найбільш поширеними сульфуровмісними сполуками, як похідними від розглянутих тіокарбонowych кислот, є тіоли (меркаптани (mercaptans)), сульфіді, дисульфіді, тіосечовини, тіоаміді, ксантогенати, дитіокарбама-ти та тіурами. Деякі найбільш характерні реакції сульфуровмісних органі-чних сполук наведені нижче.

Дослід 30. Взаємодія плумбум(ІІ) ацетату з меркаптанами (тіо-спирти)

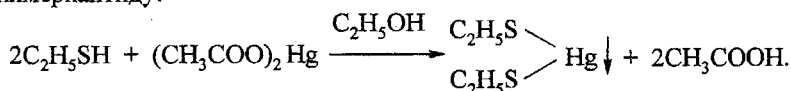
У пробірку вносять 3 – 5 крапель спиртового розчину етилмеркапта-

ну, додавають 3 – 5 крапель насиченого спиртового розчину плумбум(II) ацетату і спостерігають утворення жовтого осаду плумбум(II) етилмеркаптиду:



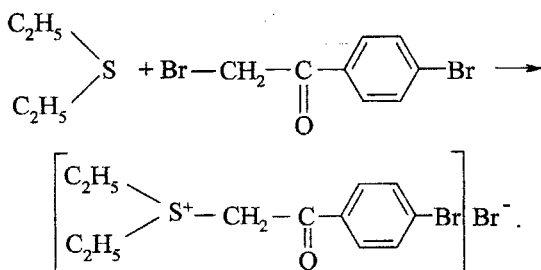
Дослід 31. Взаємодія меркурій(II) ацетату з меркаптанами (тіоспирти)

У пробірку поміщають 3 – 5 крапель спиртового розчину етилмеркаптану, додавають 3 – 5 крапель насиченого спиртового розчину меркурій(II) ацетату і спостерігають утворення безбарвного осаду меркурій(II) етилмеркаптиду:



Дослід 32. Взаємодія 4-бромофенацилброміду з сульфідами (тіоестери)

У пробірку вносять 3 – 5 крапель спиртового розчину діетилсульфіду, додають 5 крапель спиртового розчину 4-бромофенацилброміду і спостерігають утворення специфічної солі броміду діетил-4-бромофенацилбромідсульфонію:



бромід діетил-4-бромофенацилбромідсульфонію

Дослід 33. Гідроліз тіолоцтової кислоти (тіокарбонові кислоти)

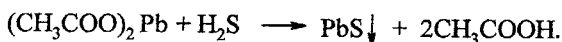
Тіокарбонові кислоти при кип'ятінні з водою утворюють відповідні карбонові кислоти та сірководень:



тіолоцтова кислота оцтова кислота

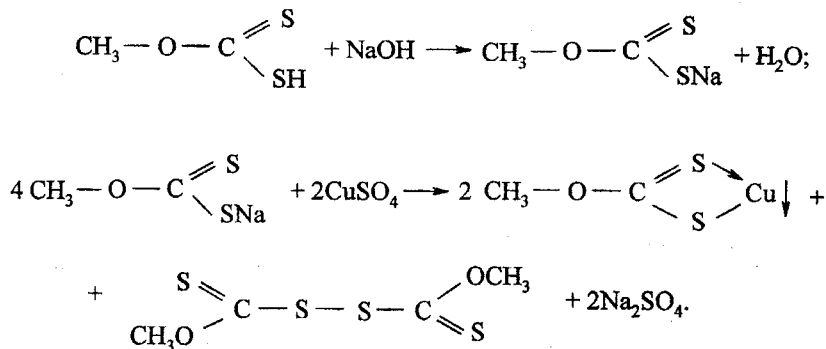
Наявність різкого неприємного запаху сірководню та забарвлення лакмусового паперу у червоний колір вказують на присутність та гідроліз тіолкарбонової кислоти.

В суху пробірку вносять 1 – 2 краплі тіолоцтової (етантиолової) кислоти, додають 15 – 20 крапель води і нагрівають реакційну масу до кипіння. Далі за допомогою синього лакмусового паперу та смужки фільтрувального паперу, змоченого розчином плумбум(II) ацетату, доводять кислу реакцію отриманого розчину та виділення сірководню. За наявності плумбум(II) ацетату на смужці фільтрувального паперу утворюється чорний осад плумбум(II) сульфід:

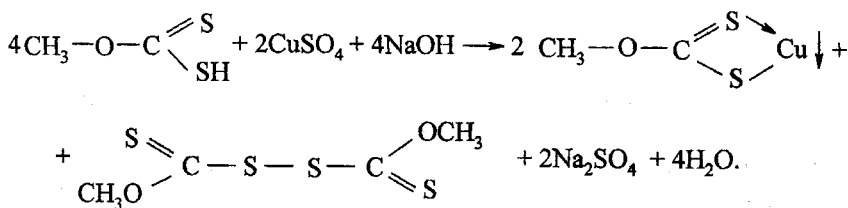


Дослід 34. Взаємодія купрум(II) сульфату з метиловим О-естером дитіокарбонової кислоти (ксантогенати)

В суху пробірку вносять 1 – 2 краплі розчину ксантогенату в етиловому спирті, додають 1 краплю 5 %-го розчину натрій гідроксиду, 1 – 2 краплі 2 %-го розчину купрум(II) сульфату. Утворюється коричневий осад купрум(I) ксантогенату за схемою:

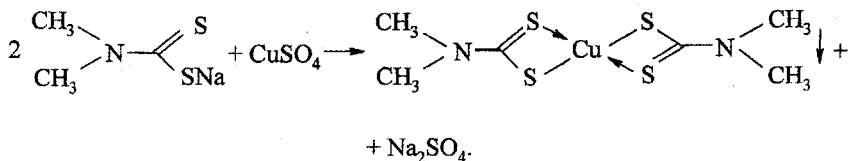


Сумарна реакція:



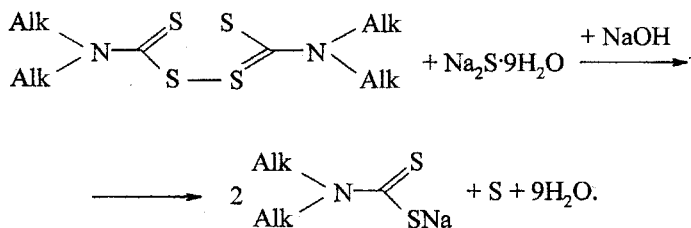
Дослід 35. Взаємодія купрум(II) сульфату з натрій N,N-диметилдитіокарбаматом (солі дитіокарбаїнових кислот)

В суху пробірку вносять 10 – 15 крапель водного розчину натрієвої солі N,N-диметилдитіокарбаїнової кислоти і додають 5 крапель 2 %-го розчину купрум(II) сульфату. Утворюється коричневий осад метал-хелату купруму (II) за схемою [40]:

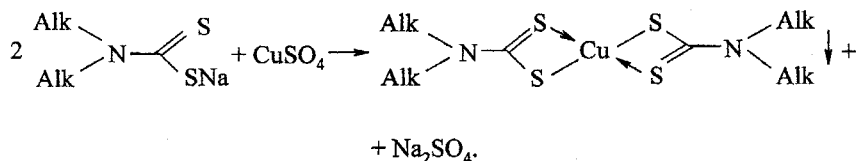


Дослід 36. Взаємодія купрум(II) сульфату у лужно-сульфідному середовищі з тетраметилтіурамдисульфідом (тіурамсульфіди)

Тіурамсульфіди взаємодіють з натрій сульфідом у лужному середовищі з утворенням натрієвої солі діалкілдитіокарбаїнової кислоти за схемою [40]:



При додаванні до водного розчину натрієвої солі діалкілдитіокарбаїнової кислоти водного розчину купрум(II) сульфату випадає коричневий осад метал-хелату купруму (II):



В суху пробірку вносять 10 – 15 крапель водного розчину тетраметилтіурамдисульфід, додають 10 крапель 5 %-го розчину натрій гідроксиду, 5 крапель розчину натрій сульфід. Потім додають 5 крапель 2 %-го розчину купрум(II) сульфату. Реакційну масу підігрівають до утворення коричневого осадку.

4.4.1 Лабораторна робота

Якісний функціональний аналіз сульфуровмісних сполук

Завдання 1. Виконати досліди 30 – 36. Виявити функціональні групи $-SH$, $-S-$, $-C(=S)OH$, $-OC(=S)OH$, $-NC(S)SH$, $-C(=S)SS(S)=C-$ в органічних сполуках, результати досліджень занести до табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Якісні реакції на сульфуровмісні сполуки

Функціональна група	Реагент	Якісна реакція	Спостереження
$-SH$ (меркаптани, тіоли, тіоспирти)			
$-S-$ (тіоестери)			
$\begin{array}{c} S \\ // \\ -C- \\ \backslash \\ OH \end{array}$ (тіон-тіолові карбонові кислоти)			
$\begin{array}{c} S \\ // \\ -O-C- \\ \backslash \\ SH \end{array}$ (ксантогенати)			
$\begin{array}{c} S \\ // \\ >N-C- \\ \backslash \\ SM \end{array}$ (дитіокарбамати)			
$\begin{array}{c} S \quad S \\ \diagup \quad \diagdown \\ S-S \end{array}$ (тіурамсульфіди)			

Завдання 2. Використовуючи вміння та навички, отримані при виконанні попереднього завдання, запропонувати якісні реакції для виявлення сполук а, б, в, г відповідно до свого варіанта (табл. 4.8). Навести схеми відповідних реакцій.

Таблиця 4.8 – Досліджувані сполуки

Варіант	Речовини			
	а	б	в	г
1	етилмеркаптан	тіолкарбонова кислота	Na-сіль N,N-диметил-дитіокарбамінової кислоти	тетраметил-тіурамдисульфід
2	тетраетил-тіурамдисульфід	діетилдитіокарбамат діетиламіну	бутилмеркаптан	метилтіобензол
3	пропілмеркаптан	кобальт (II) діетил-дитіокарбамат	тіофенол	тетраметил-тіурамдисульфід

Продовження таблиці 4.8

Варі- ант	Речовини			
	а	б	в	г
4	пропантіол	купрум(II) диметил- дитіокарбамат	диметилдитіо- карбамат діетиламіну	тіонкарбонова кислота
5	діетилсульфід	тетраетил- тіурамдисульфід	ізобутилмеркаптан	ізопропілтіол
6	нікол(II) диметил- дитіокарбамат	1-метилтіопропан	тетраметил- тіурамдисульфід	пропілмеркаптан
7	пестицид ТМТД*	цинк діетил- дитіокарбамат	метилпропіл- сульфід	пентантіол
8	діетилсульфід	ферум(II) диметил- дитіокарбамат	етантіол	пестицид полікарбацин**
9	пропілмеркаптан	натрій диметилдитіо- карбамат	кобальт(II) діетил- дитіокарбамат	4,4-дихлор- дифенілсульфід
10	купрум(II) метил- ксантогенат	бутантіол	натрій діетилдитіо- карбамат	дифенілсульфід
11	етилтіостан	цинк диметил- дитіокарбамат	цинк бутил- ксантогенат	пропілмеркаптан
12	1-метилтіобутан	фенілтіобензол	нікол(II) етил- ксантогенат	цинк дибутил- дитіокарбамат
13	цинк фенілетил- дитіокарбамат	купрум(II) метил- ксантогенат	1-метилтіобутан	бутилмеркаптан
14	пропілмеркаптан	метилфенілсульфід	диметилдитіо- карбамат диметил- амонію	цинк етилксантогенат
15	дифенілсульфід	N,N-дифеніл-N',N'- діетилтіурам- дисульфід	етилмеркаптан	діетилдитіо- карбамат диметил- амонію

* ТМТД – тетраметилтіурамдисульфід

** полікарбацин – подвійна сіль N,N'-етиленбіс(дитіокарбамата)цинка і N,N'-етиленбіс(тіокарбамоїл)дисульфіда [24]

Контрольні запитання

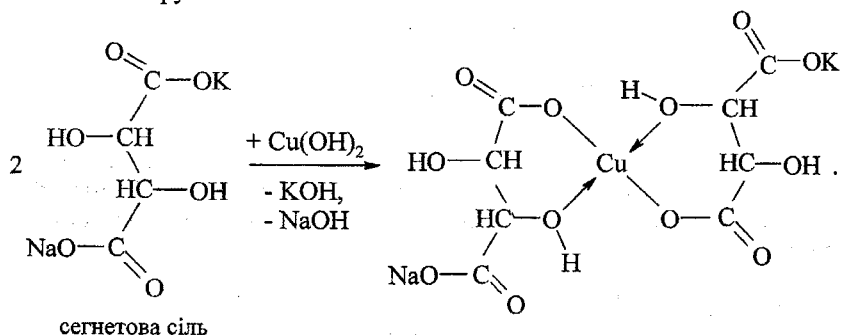
1. Солі яких важких металів застосовують для виявлення тіостиртів? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
2. Наведіть рівняння реакції взаємодії метилмеркаптану з ртутір(II) ацетатом.
3. Який реагент використовують для виявлення органічних сульфідів?
4. Які речовини утворюються при гідролізі пропантіолової кислоти? Наведіть рівняння реакцій.
5. Які спостереження вказують на наявність тіолкарбонових кислот

Ця реакція доводить наявність α -глікольного фрагмента у молекулі D-глюкози.

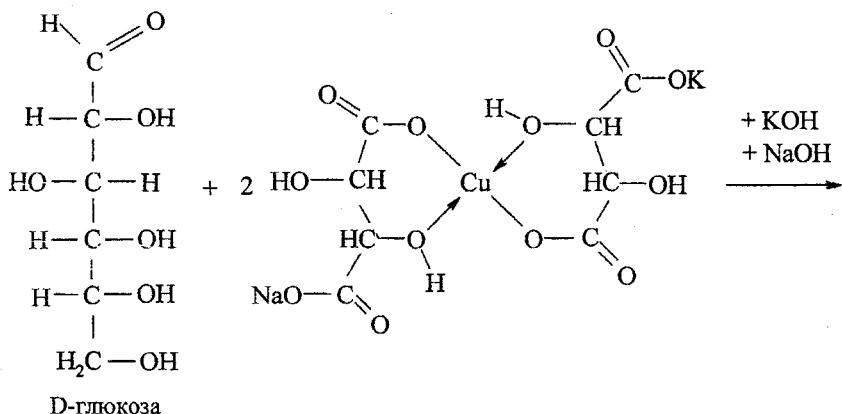
Дослід 38. Взаємодія моносахаридів з реактивом Фелінга

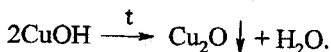
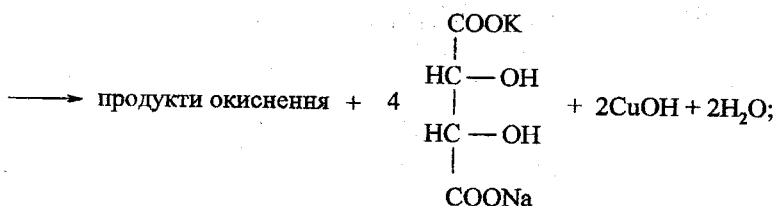
Реактив Фелінга – розчин купрум(II) сульфату і сегнетової солі в 10 %-му розчині натрій гідроксиду. Його готують безпосередньо перед використанням.

У пробірку вносять 2 краплі водного розчину купрум(II) сульфату (розчин А) та 2 краплі лужного розчину сегнетової солі – калій натрій тартрату (розчин Б). Спостерігають виділення блакитного осаду купрум(II) гідроксиду, який зі сегнетовою сіллю утворює водорозчинний комплекс синього кольору:



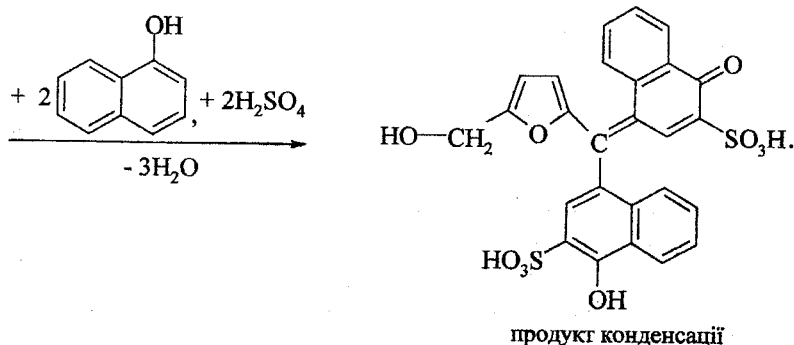
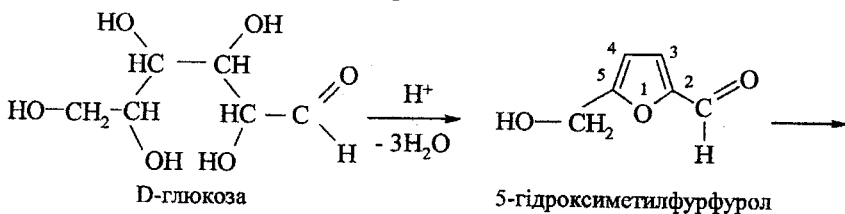
Далі в пробірку додають 3 краплі 5 %-го розчину глюкози і нагрівають суміш до кипіння. Спостерігають поступове знебарвлення розчину та утворення червоно-коричневого осаду купрум(I) оксиду:





Дослід 39. Загальна реакція на вуглеводи з α -нафтолом (реакція Моліша)

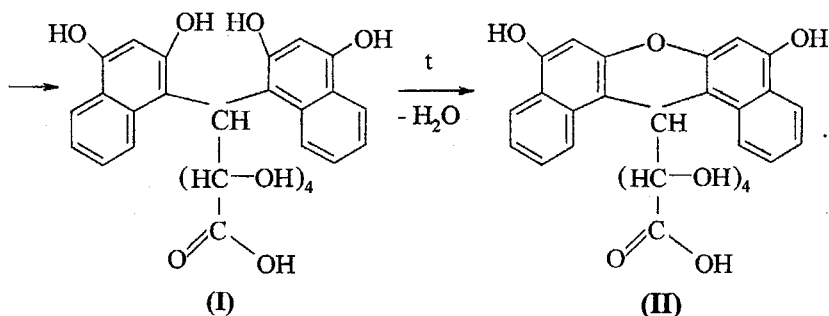
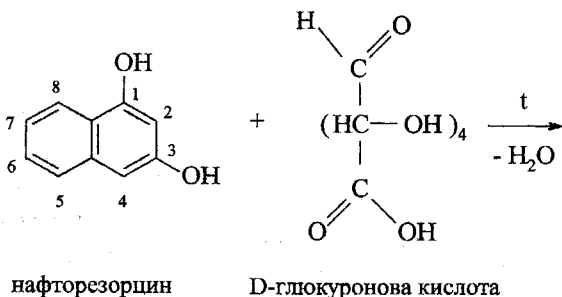
У пробірку вносять кілька крупинок досліджуваного вуглеводу (глюкози, сахарози або крохмалю), 1 мл води та 2 краплі свіжоприготовленого 10 %-го спиртового розчину α -нафтолу. Пробірку струшують, потім нахилиють і обережно по стінці додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти (важкий шар кислоти повинен опуститися на дно пробірки, не змішуючись з водним шаром). На межі двох шарів спостерігають появу темно-фіолетового кільця, обумовленого утворенням продукту конденсації 5-гідроксиметилфурфуролу з α -нафтолом:



Ця реакція є загальною на всі вуглеводи (carbohydrates) та речовини, які їх містять.

Дослід 40. Нафторезорцинова проба Толленса

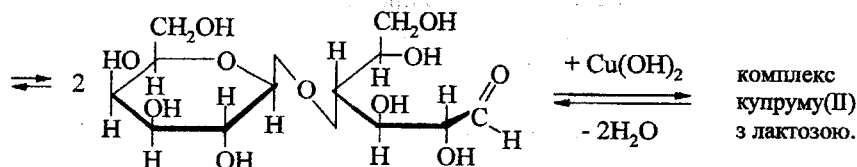
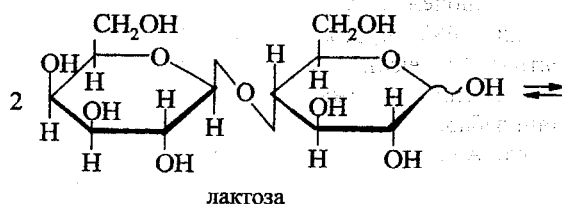
У пробірку вносять кілька крупинок глюкози, 5 мл води, 1 мл 1 %-го спиртового розчину нафторезорцину (1,3-дигідроксинафталіну) та 1 мл концентрованої хлоридної кислоти. Суміш обережно кип'ять протягом 1 хв, потім обережно струшують з 5 мл етеру або бензолу. Етерний (бензольний) шар набуває різних відтінків: глюкоза, маноза, галактоза – синьо-зелене забарвлення; рамноза – фіолетове, арабіноза, ксилоза – темно-синє. Поява забарвлення обумовлена утворенням продуктів конденсації глюкуронової кислоти з нафторезорцином і утворенням похідних динафтилметану (формула I) або ксантену (формула II):



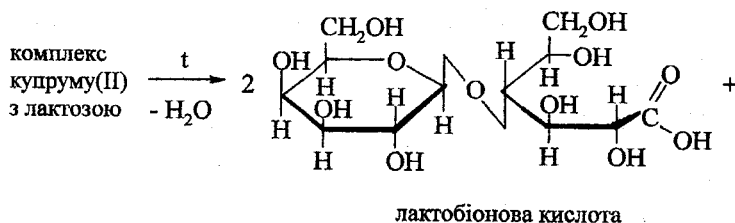
Ця реакція є загальною на всі вуглеводи; вона часто застосовується для визначення уранових кислот.

Дослід 41. Відновлювальні властивості дисахаридів

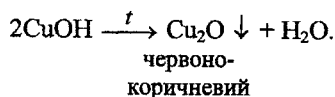
1. У пробірку вносять 1 краплю 1%-го розчину лактози, 4 краплі 10 %-го розчину натрій гідроксиду та 1 краплю 2 %-го розчину купрум(II) сульфату. Утворюється яскраво-блакитний осад купрум(II) гідроксиду, який розчиняється при струшуванні пробірки. При цьому розчин стає прозоро-синім, внаслідок утворення комплексу купруму(II) з лактозою:



Потім у пробірку додають 2 мл води, струшують і обережно нагрівають верхню частину розчину. Спостерігають утворення осаду, забарвлення якого змінюється від жовтого до червоно-коричневого:



+ $\text{CuOH} \downarrow$ + інші продукти окиснення лактози;
жовтий осад



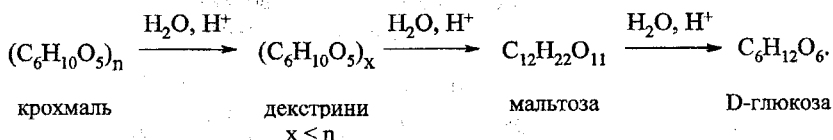
2. У пробірку вносять 1 краплю 1%-го розчину сахарози, 4 краплі 10 %-го розчину натрій гідроксиду та 1 краплю 2 %-го розчину купрум(II) сульфату. Яскраво-блакитний осад купрум(II) гідроксиду розчиняється при струшуванні пробірки. Утворюється прозорий синій розчин комплексу купруму(II) з сахарозою. Вміст пробірки нагрівають: жодних змін у пробірці не спостерігається, оскільки сахароза не має відновлювальних властивостей.

Дослід 42. Якісна реакція на крохмаль

У пробірку вносять 5 крапель 0,5 %-го розчину крохмального клейстеру та 1 краплю розчину йоду в калій іодиді. Спостерігають появу інтенсивно-синього забарвлення розчину. Вважають, що крохмаль утворює з йодом сполуки-включення (клатрати), забарвленні в характерні кольори – синій ($\lambda_{\text{макс}} = 620 - 680 \text{ нм}$) для амілози та червоний ($\lambda_{\text{макс}} = 520 - 555 \text{ нм}$) для амілопектину. Молекули амілози в цих комплексах утворюють навколо молекули йоду спіраль, кожний виток якої містить 6 залишків глюкози. При нагріванні забарвленого розчину крохмалю з йодом забарвлення зникає, а при охолодженні з'являється знову, що пов'язано, очевидно, з розкручуванням спіралі амілози (зміни просторової будови клатрату).

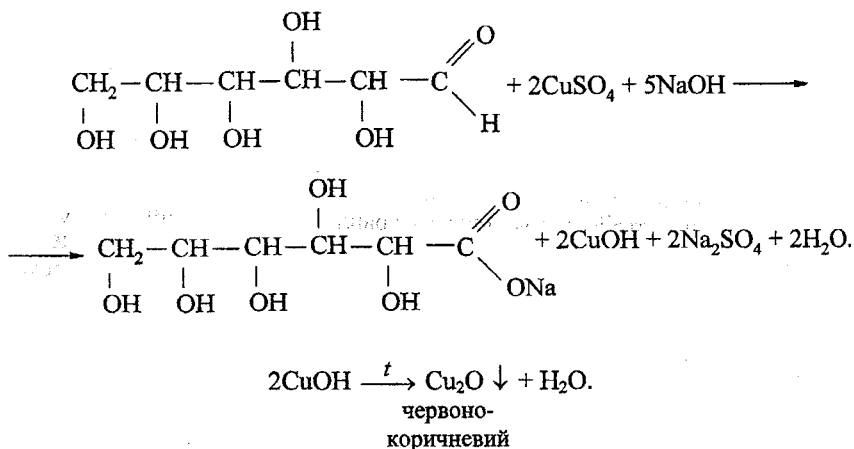
Дослід 43. Кислотний гідроліз крохмалю

При нагріванні розчину крохмалю з мінеральними кислотами відбувається його гідроліз з утворенням глюкози:



Глюкозу можна виявити характерними реакціями на моносахариди, наприклад реакцією Троммера.

Реакція Троммера. Моносахариди, наприклад, глюкоза та фруктоза при нагріванні відновлюють купрум(II) оксид в купрум(I) оксид, окиснюючись до альдольних кислот. Цю реакцію для глюкози в загальному вигляді можна записати таким рівнянням:

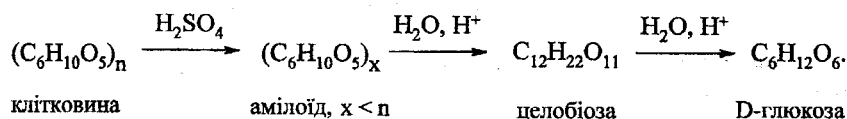


1. У пробірку до 3 мл 5 %-го розчину глюкози додають 1 мл 5 %-го розчину натрій гідроксиду, 1 мл 5 %-го купрум(II) сульфату, який при перемішуванні розчиняється (розчин набуває блакитного забарвлення). При його обережному нагріванні до кипіння спостерігається утворення жовтого осаду купрум(I) гідроксиду, або червоно-коричневого осаду купрум(I) оксиду.

2. У дві пробірки вносять по 5 мл розчину крохмалю. В одну з них додають також 2 – 3 краплі концентрованої хлоридної кислоти і кип'ятять на водяній бані протягом 15 хвилин. Друга пробірка є контрольною. Потім в обидві пробірки додають по 2 мл 15 %-го розчину натрій гідроксиду та по 5 крапель розчину купрум(II) сульфату і нагрівають (реакція Троммера). У пробірці, в якій проводився гідроліз крохмалю хлоридною кислотою при нагріванні, спостерігається утворення червоно-коричневого осаду купрум(I) оксиду (позитивна реакція Троммера), а в контрольній пробірці такий осад не утворюється (негативна реакція Троммера).

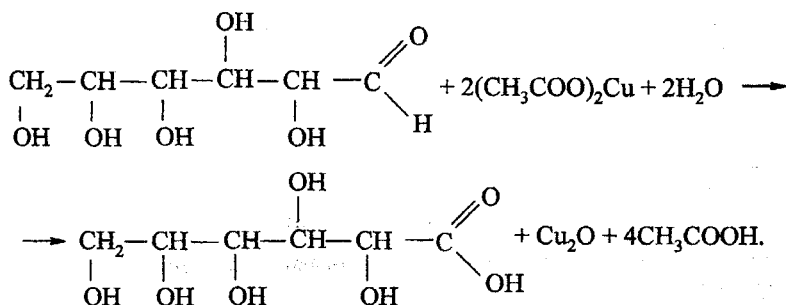
Дослід 44. Кислотний гідроліз клітковини

Гідроліз клітковини мінеральними кислотами проходить значно повільніше, ніж крохмалю. Якщо клітковину заздалегідь обробити 80 %-им розчином сульфатної кислоти, то процес гідролізу клітковини значно прискорюється.



Глюкозу можна виявити характерними реакціями на моносахариди, наприклад реакцією Барфедда.

Реакція Барфедда. Гексози в реакції з купрум(II) ацетатом утворюють купрум(I) оксид. Сумарне рівняння для глюкози має такий вигляд:



Ця реакція відбувається у середовищі, яке має значення рН, близьке до нейтрального. В цих умовах відновлюючі дисахариди не окиснюються, що дає змогу відрізнити їх від моносахаридів.

Гідроліз клітковини. Невелику кількість вати (100 – 200 мг) вносять у пробірку, заливають її 3 %-им розчином сульфатної кислоти і кип'ятять протягом 10 хв.

В другу пробірку вносять таку ж кількість вати, обробляють її невеликою кількістю (~ 0,5 мл) 80 %-го розчину сульфатної кислоти до повного розчинення, потім розбавляють вміст пробірки водою до об'єму 1 мл та кип'ятять на водяній бані протягом 5 хв.

Вміст обох пробірок нейтралізують розчином лугу та проводять реакцію Барфед (додають по 1 мл розчину Барфед і після перемішування нагрівають до кипіння).

У пробірці, що містила необроблену концентрованою сульфатною кислотою клітковину, осад червоно-коричневого кольору купрум(І) оксиду не утворюється (негативна реакція Барфед).

У пробірці, що містила оброблену концентрованою сульфатною кислотою клітковину, з'являється осад червоно-коричневого кольору купрум(І) оксиду (позитивна реакція Барфед).

4.5.1 Лабораторна робота

Якісний функціональний аналіз вуглеводів

Завдання. Виконати якісні реакції на вуглеводи. Результати дослідів занести до табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Якісні реакції на вуглеводи

Вуглевод	Реагент	Якісна реакція	Спостереження
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)			
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (лактоза)			
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахароза)			
$(C_6H_{10}O_5)_n$ (крохмаль)			
$(C_6H_{10}O_5)_n$ (клітковина)			

Контрольні запитання

1. Якою реакцією доводять наявність α -глікольного фрагмента у молекулі вуглеводів?
2. За допомогою яких реагентів можна виявити будь-які вуглеводи в досліджуваному зразку? Що при цьому спостерігають?

3. За допомогою яких реагентів можна виявити моносахариди в досліджуваному зразку? Що при цьому спостерігають?
4. Якою реакцією можна довести, що сахароза не має відновлювальних властивостей?
5. Чим обумовлена поява коричнево-червоного забарвлення при нагріванні розчину лактози, до якого додали розчин купрум(II) сульфату? Про які властивості лактози це свідчить?
6. Якісною реакцією на який вуглевод є реакція з йодом? Яким візуальним ефектом вона супроводжується?
7. Якою реакцією можна довести, що кінцевим продуктом кислотного гідролізу крохмалю є глюкоза?
8. Якою реакцією можна розрізнити моносахариди і відновлюючі дисахариди?
9. Чи буде лактоза вступати в реакцію Барфедда?
10. Чи з'явиться коричнево-червоне забарвлення при нагріванні зразка клітковини, попередньо не обробленої концентрованою сульфатною кислотою, після додавання розчину Барфедда?

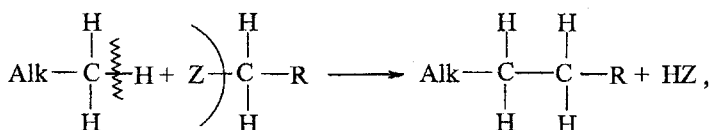
ВЕЛИКИЙ ПРАКТИКУМ. СИНТЕЗ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Синтез органічних сполук передбачає більш глибоке вивчення курсу органічної хімії, що базується не лише на вивченні головних теоретичних положень, а і на знаннях та навичках практичної роботи в хімічній лабораторії стосовно техніки безпеки, техніки лабораторних робіт, методів вилучення та очищення органічних речовин, а також властивостей органічних речовин і якісних реакцій на їх функціональні групи.

Таким чином, перші чотири розділи даного посібника є основою для синтезу, виділення та ідентифікації органічних сполук згідно з наведеними прописами. Синтези органічних сполук згруповано за типами реакцій, а наведений у відповідних підрозділах теоретичний матеріал сприяє більш глибокому та цілісному їх вивченню. В кінці кожного пропису синтезу наведена коротка характеристика отриманої сполуки, галузі її використання та токсичні характеристики при впливі на людей, тварин та довкілля.

5.1 Алкілювання

Алкілювання – це реакція введення алкільної групи ($\text{Alk}-$) в органічну сполуку за найбільш поширеною схемою:



де $\text{R} = \text{Alk}$; $\text{Z} = \text{H}, \text{Hal} (\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}), \text{OH}, \text{NR}_2$ та інші.

Згідно з наведеною схемою, реакцію алкілювання можна розглядати як реакцію заміщення атома Гідрогена або атомної групи (Z) на вільний радикал.

В залежності від атома, по якому іде реакція, розрізняють C-, N-, O- та S-алкілювання.

Найбільш поширеними алкілюючими агентами є:

- галогеналкани ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$);
- спирти (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$);
- діалкілсульфати ($((\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2)$);
- аміни ($\text{Alk}-\text{NH}_2$);
- діазометан ($\text{CH}_2 = \text{N}^+ = \text{N}^-$);
- алкени ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$);

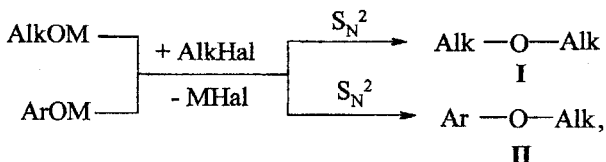
– оксид етилену (CH_2-CH_2).



Найбільш поширеним каталізатором при алкілюванні ароматичних сполук є безводний алюміній хлорид (AlCl_3).

Наведемо деякі приклади алкілювання.

Реакція *O*-алкілювання (реакція А. Вільямсона, 1852 р.) – отримання етерів алкілюванням алкоголятів – (AlkOM) або фенолятів (ArOM) алкілгалогенідами ($\text{Alk}-\text{Hal}$) за загальною схемою [41 – 43]:

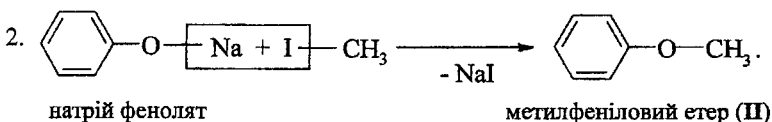
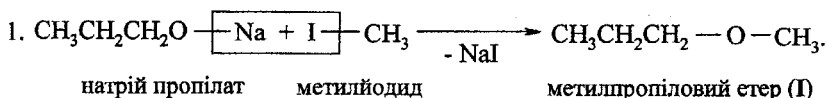


де $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ag}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

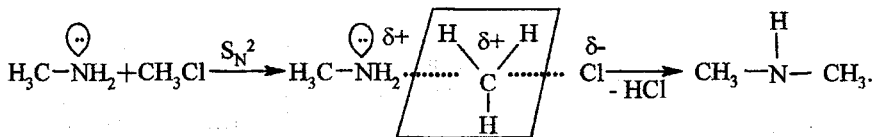
Реакційна здатність $\text{Alk}-\text{Hal}$ зменшується в ряду: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, стосовно галогенів і в ряду $\text{Alk}_{\text{трет.}} > \text{Alk}_{\text{втор.}} > \text{Alk}_{\text{перв.}}$ стосовно алкільних радикалів.

Реакція проходить за S_N^2 механізмом з утворенням діалкілових (I) або алкіларілових (II) етерів.

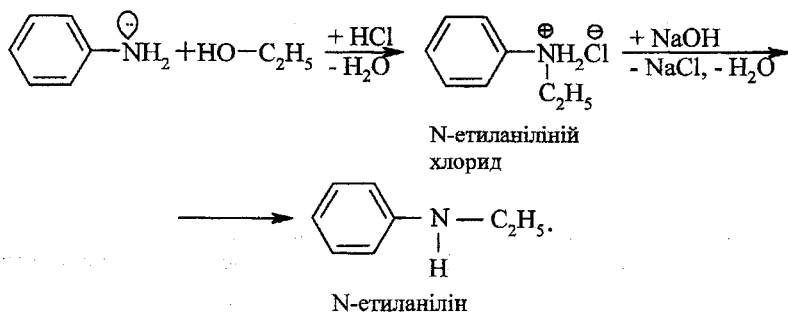
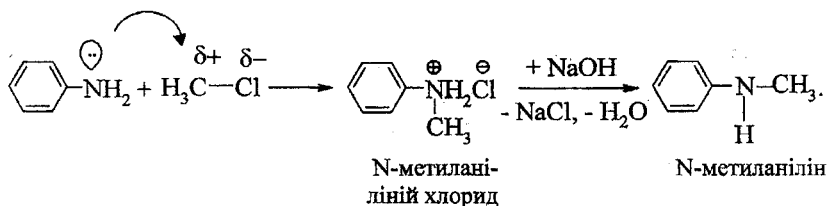
Приклади отримання сполук I та II:



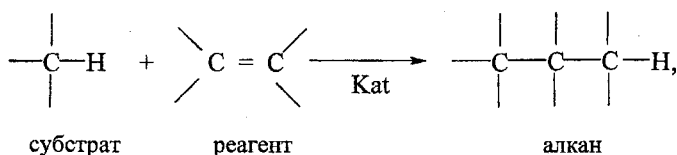
Реакція *N*-алкілювання. В реакцію вступають амоніак, одно- або дво-заміщені аміни. При цьому атом Гідрогену, що сполучений із Нітрогеном, заміщується на алкільний (Alk) радикал за схемою:



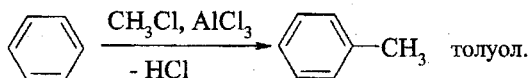
Ароматичні аміни алкілюють галогеналканами або аліфатичними спиртами (промисловий метод):



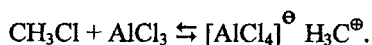
Реакція C-алкілювання. Алкілювання може проходити за реакцією приєднання молекули, що алкілюється (субстрату), до подвійного Карбон – Карбонового зв'язку етиленової сполуки (реагенту) за загальною схемою [41]:



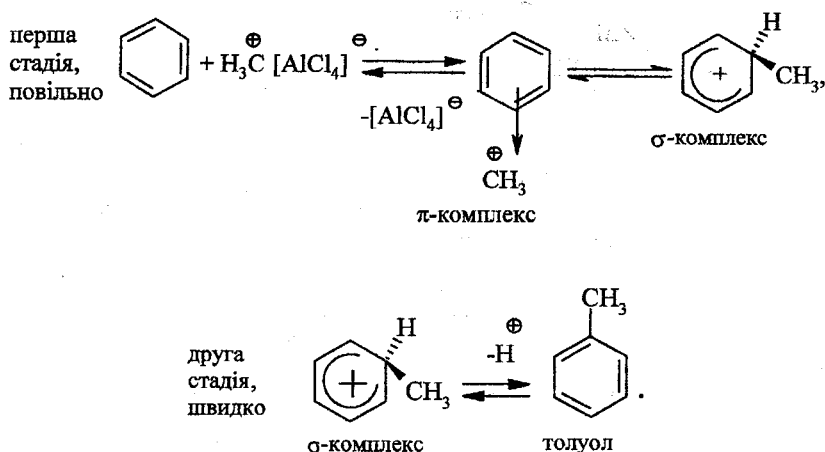
або алкілюванням ароматичних сполук за Фріделем – Крафтсом (1877р.):



Реакцію, як правило, проводять галогеналканами в присутності алюміній хлориду як каталізатора. Роль каталізатора зводиться до поляризації галогеналкана, тобто до утворення позитивно зарядженого карбонієвого йона:



В подальшому реакція заміщення атома Гідрогену ароматичного ядра на алкільний радикал проходить за механізмом електрофільного заміщення (S_E) в дві стадії:



На першій стадії спочатку утворюється нестійкий π -комплекс, який потім переходить у σ -комплекс (карбокатион). Утворення останнього відбувається із порушенням ароматичної системи і переходом одного атома Карбону із sp^2 - в sp^3 -гібридний стан. Утворення σ -комплексу є найбільш енергетичною стадією реакції, тому позитивний заряд карбокатиона делокалізується за допомогою резонансних структур.

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



Реакція електрофільного заміщення є реакцією другого порядку:

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

Механізм реакції електрофільного заміщення можна розглянути за допомогою енергетичної діаграми (рис. 5.1). Точка 1 енергетичного профілю відповідає π -комплексу (енергія активації ΔE_1); точка 2 – σ -комплексу (енергія активації ΔE_2); відщепленню протона і утворенню продукту реакції відповідає енергія активації ΔE_3 . За даною енергетичною діаграмою реакція екзотермічна, що відповідає ΔE_p реакції.

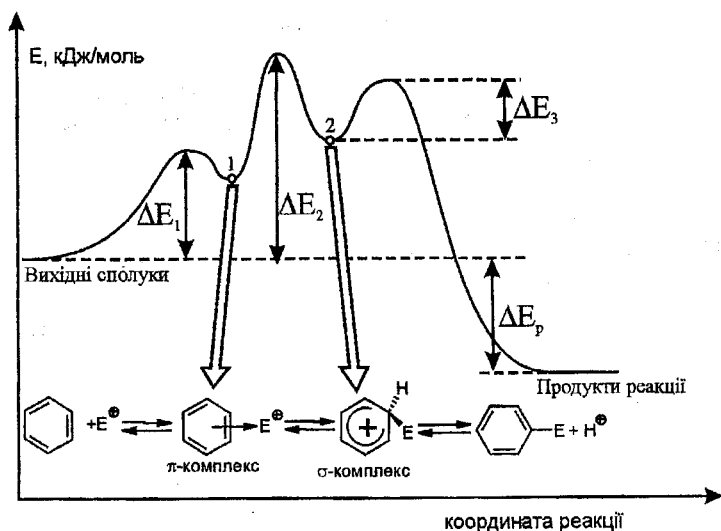
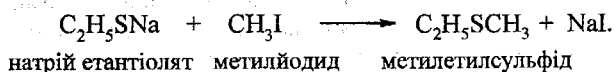
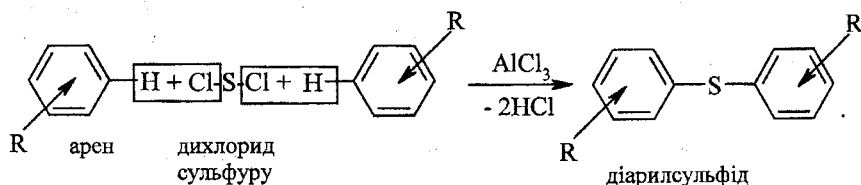


Рисунок 5.1 – Енергетична діаграма реакції електрофільного заміщення

Реакцію *S*-алкілювання можна віднести до реакцій отримання аліфатичних та ароматичних тіоетерів (сульфідів) за схемою:



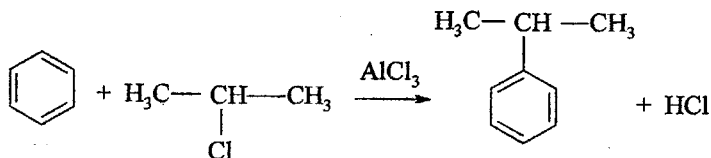
Арени при дії дихлорсульфуру SCl_2 в присутності каталізаторів кислот Льюїса вступають в реакцію електрофільного заміщення:



Реакція алкілювання дуже широко використовується в промисловості (органічний синтез) для синтезу багатьох органічних сполук (толуол, ксилоли, кумол), синтезу високооктанового палива тощо.

5.1.1 Ізопропілбензол. С-алкілювання

Схема синтезу



Реактиви:

бензол ($\rho = 0,879$ г/мл)	1,13 моль
алюміній хлорид безводний	2 г
ізопропілхлорид ($\rho = 0,859$ г/мл)	0,11 моль
натрій гідроксид (10 %-ий розчин)	75 мл
хлоридна кислота (10 %-ий розчин)	20 мл
кальцій хлорид безводний	

Методика синтезу. Круглодонну колбу об'ємом 300 мл з'єднують за допомогою дворогового форштоса з крапельною воронкою і зворотним холодильником, які закривають хлоркальцієвими трубками. До зовнішнього кінця хлоркальцієвої трубки приєднують скляну трубку, занурену в колбу чи стакан з водою для поглинання хлороводню. Кінець трубки повинен знаходитись на відстані 1 см від поверхні води. В колбу вносять 0,9 моль висушеного бензолу, 2 г безводного подрібненого алюміній хлориду і суміш нагрівають на водяній бані ($\sim 80^\circ\text{C}$).

В крапельній воронці змішують 0,11 моль ізопропілхлориду і 0,23 моль висушеного бензолу. Отриманий розчин по краплинах вносять в нагріту реакційну масу, після чого колбу витримують на водяній бані ($\sim 80^\circ\text{C}$) до припинення виділення хлороводню. Хід реакції контролюють за допомогою змоченого у воді індикаторного паперу, який не повинен набувати рожевого забарвлення. Потім реакційну суміш виливають в стакан з льодом і додають 20 мл 10 %-го розчину хлоридної кислоти, переносять в ділільну воронку, відділяють верхню фазу, яка являє собою розчин ізопропілбензолу в бензолі, в конічну колбу, промивають його спочатку 10 %-ним розчином натрій гідроксиду (трима порціями по 25 мл), потім водою до нейтральної реакції і висушують безводним кальцій хлоридом.

Виділення продукту. Розчин фільтрують через складчастий фільтр, переносять в колбу Вюрца, відганяють спочатку бензол з водяним холодильником, а потім ізопропілбензол з повітряним холодильником, відбирають ізопропілбензольну фракцію з $T_{\text{кип}} = 151 - 153^\circ\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Таблиця 3.1 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції								
Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

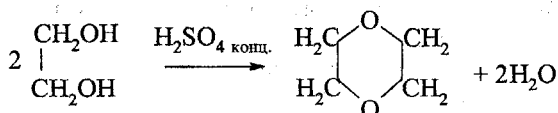
Характеристика кінцевого продукту. Ізопропілбензол (кумол) – безбарвна рідина, легко загоряється, утворює вибухонебезпечні суміші. Нерозчинна у воді, змішується з діетиловим етером, етиловим спиртом, ацетоном, хлороформом, бензолом, T_{пл} = -96,3 °C, T_{кип} = 52 °C, d₄²⁰ = 0,8618, n_D²⁰ = 1,4913.

Токсичність. Отруйний, при інгаляції викликає гострі і хронічні ураження кровотворних органів. ГДК_{р.з.} = 50 мг/м³, ЛД₅₀ = 15,3 мг/кг.

Використання. Як розчинник лаків і фарб, як високооктанова добавка до авіаційних бензинів і вихідна речовина при виробництві фенолу і ацетону.

5.1.2 Діоксан. О-алкілювання

Схема синтезу



Реактиви:

етиленгліколь (ρ = 1,114 г/мл)	0,4 моль
сульфатна кислота (ρ = 1,84 г/мл)	0,04 моль
кальцій карбонат безводний	30 г
калій гідроксид	15 г
натрій металевий	

Методика синтезу. В круглодонну колбу, що оснащена дефлегматором з термометром та похилим холодильником, поміщають 0,4 моль етиленгліколя та 2,4 мл концентрованої сульфатної кислоти. Реакційну суміш обережно (у витяжній шафі!) нагрівають до кипіння на електричній плитці із азбестованою сіткою. Через деякий час в температурному інтервалі

84 – 102 °С отримують продукт реакції. Відганяти діоксан потрібно повільно, а нагрівання потрібно закінчити як тільки реакційна суміш починає темніти та спіноватись ($T \approx 102\text{ }^{\circ}\text{C}$). Відігнаний діоксан переносять у ділильну воронку і додають 15 г кристалічного калій карбонату (до утворення двох шарів).

Виділення продукту. Верхній шар, що являє собою діоксан, відділяють в ділильній воронці та висушують в плоскодонній колбі смістю 100 мл спочатку прожареним калій карбонатом, а потім обробляють калій гідроксидом для видалення ангідриду оцтової кислоти, що утворюється як побічний продукт реакції. Висушений продукт переносять в колбу Вюрца та переганяють над невеликими шматочками металевого натрію, відбирають фракцію в інтервалі $T_{\text{кип}} = 100 - 103\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

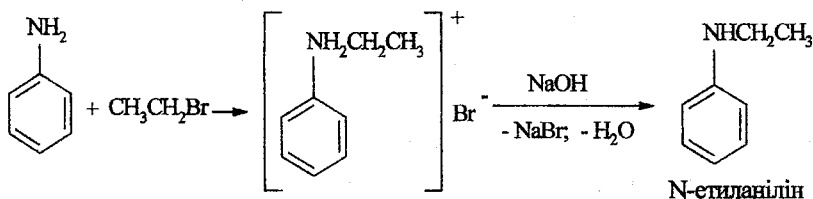
Характеристика кінцевого продукту. Діоксан – безбарвна горюча рідина з слабким запахом. Змішується з водою, спиртом, етером, $T_{\text{пл}} = 11,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 101,32\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,034$, $n_D^{20} = 1,4224$.

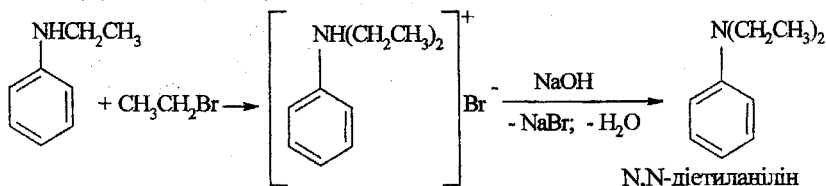
Токсичність. За токсичними характеристиками подібний до аліфатичних етерів. $\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 10\text{ мг/м}^3$, $\text{ЛД}_{50} = 37\text{ мг/кг}$.

Використання. Використовується при очищенні нафтових масел та як розчинник для ацетилцелюлози, смол, каучуків, мінеральних та рослинних олій.

5.1.3 N,N-Діетиланілін. N-алкілювання

Схема синтезу





Реактиви:

анілін ($\rho = 1,022$ г/мл)	0,11 моль
брометан ($\rho = 1,460$ г/мл)	0,28 моль
натрій гідроксид (25 %-ий розчин)	40 мл
калій гідроксид	15 г

Методика синтезу. В круглодонній колбі об'ємом 100 мл, обладнаній зворотним холодильником, кип'ять 0,11 моль перегнаного аніліну з 0,14 моль брометану протягом 2 год (до затвердіння реакційної маси). Електричну плитку замінюють на водяну баню для охолодження реакційної маси. До охолодженої реакційної суміші невеликими порціями при постійному перемішуванні додають 20 мл 25 %-го розчину натрій гідроксиду.

Утворений N-етиланілін відділяють за допомогою ділільної воронки (верхній шар) і знову переносять в реакційну колбу. Додають 0,14 моль брометану і кип'ять на електричній плитці з азбестовою сіткою до затвердіння реакційної маси. Отриману сіль розчиняють в 35 – 40 мл води, розчин переливають в стакан і кип'ять впродовж кількох хвилин для видалення брометану, який не вступив в реакцію. **Увага! Кип'ятіння проводити у витяжній шафі!** Потім розчин охолоджують до кімнатної температури і при перемішуванні додають до нього невеликими порціями 20 мл 25 %-го розчину натрій гідроксиду.

Виділення продукту. Отриманий N,N-діетиланілін відділяють за допомогою ділільної воронки (верхній шар) і переносять в конічну колбу об'ємом 100 мл, висушують за допомогою калій гідроксиду, фільтрують через складчастий фільтр в колбу Вюрца і переганяють, відбирають фракцію з $T_{\text{кип}} = 214 - 216^\circ\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. N,N-діетиламінін – масляниста рідина світложовтого кольору. Розчиняється в спирті, діетиловому етері, нерозчинна у воді, $T_{\text{пл}} = 38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 215,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,935$, $n_D^{20} = 1,5411$.

Токсичність. $\text{ЛД}_{50} = 290\text{ мг/кг}$ (для білих пацюків), $\text{ЛД}_{50} = 500\text{ мг/кг}$ (для білих мишей).

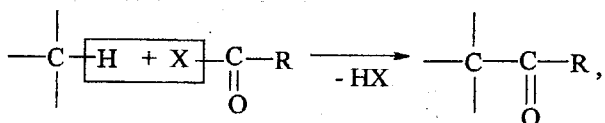
Використання. В виробництві трифенілметанових барвників, для отримання діетиламіну.

Контрольні запитання

1. Яку реакцію називають реакцією алкілювання? Наведіть загальну схему реакції.
2. Назвіть найбільш поширені алкілюючі агенти.
3. Якою реакцією (С-, N-, О- чи S-алкілюванням) отримують етери з алкоголів та фенолів? Наведіть рівняння реакції отримання етилбутилового етеру з бутилового спирту.
4. Які речовини використовують як алкілюючі агенти в реакції N-алкілювання? Які речовини є субстратами в цій реакції?
5. Якою реакцією отримують алкілзаміщені бензолу? Наведіть схему реакції отримання етилбензолу з бензолу.
6. Які алкілюючі агенти та каталізатори застосовують при С-алкілюванні ароматичних сполук?
7. За якими механізмами протікають реакції С-, N-, О-алкілювання?
8. Які продукти отримують реакцією S-алкілювання?
9. Який алкілюючий агент використовують при отриманні ізопропілбензолу з бензолу? Наведіть схему та механізм реакції.
10. Який алкілюючий агент використовують при отриманні N,N-діетиламініну з аніліну? Наведіть схему та механізм реакції.

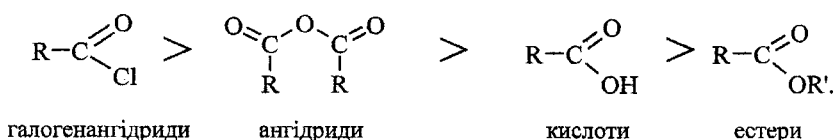
5.2 Ацилювання

Ацилювання – це введення ацильного радикалу -C(=O)R в органічну сполуку реакцією заміщення, як найбільш вивченою та доступною. В залежності від того, біля якого атома заміщується рухомий Гідроген на ацильний радикал розрізняють С-, N-, О- та S-ацилювання. Наприклад, реакція С-ацилювання відбувається за загальною схемою [41, 44, 45]:

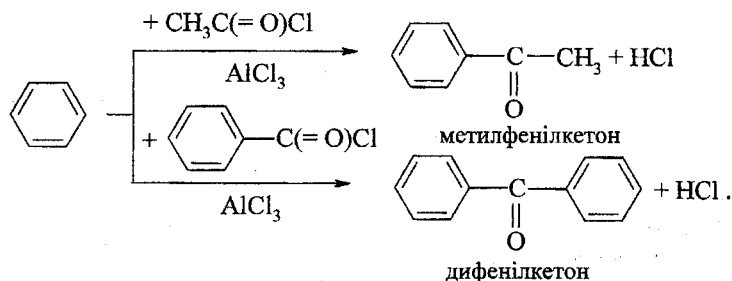


де $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{OR}^1, \text{N}$ та інші, $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}$.

За активністю найбільш поширені ацилюючі засоби можна розмістити в ряд:



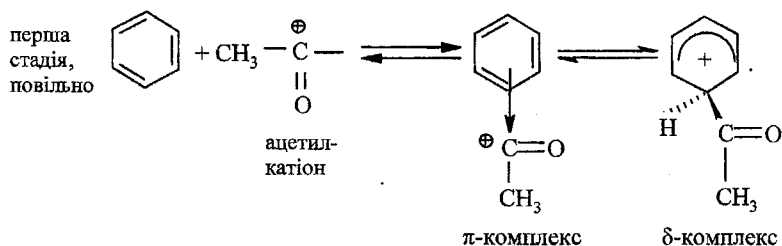
Реакція С-ацилювання. Ароматичні вуглеводні ацилюються реакцією Фріделя – Крафтса подібно до реакції алкілювання ароматичних сполук:

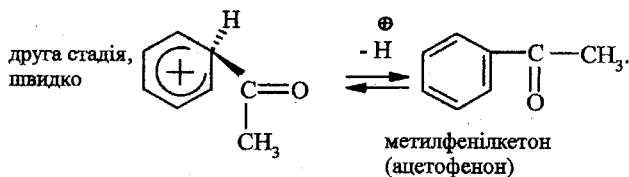


При цьому кислоти Льюїса (алюміній хлорид) виконують каталітичну функцію з утворенням активованого комплексу складу 1:1 або ацетилкатиона:



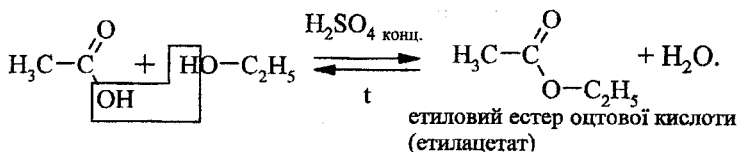
В подальшому реакція заміщення атома Гідрогена в ароматичному ядрі на ацетилкатіон проходить в дві стадії за механізмом електрофільного заміщення S_E :



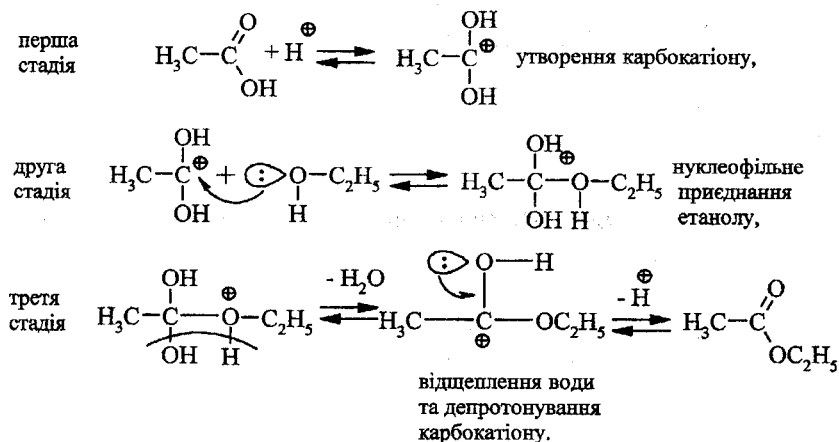


Реакція С-ацилювання ароматичних сполук проходить за S_E механізмом подібно до реакції С-алкілювання, включаючи повільну, лімітуючу (першу стадію утворення σ -комплексу) та швидко (другу стадію утворення кінцевої сполуки) стадії реакції.

Реакція О-ацилювання. Прикладом О-ацилювання органічних сполук є реакція естерифікації спиртів, яка відбувається при їх взаємодії з мінеральними та карбоновими кислотами:



Механізм реакції



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

– реакція рівноважна, тому для добування кінцевого естеру з максимальним виходом необхідно створювати значний надлишок вихідних ре-

човин або виводити із реакційного середовища воду та кінцевий естер;

– швидкість реакції для спиртів різної будови змінюється у ряду:

$v_{\text{перв.}} : v_{\text{втор.}} : v_{\text{трет.}} = 20 : 3 : 1$. В першому наближенні це можна пояснити стеричними перешкодами;

– швидкість реакції визначається оптимальною концентрацією сульфатної кислоти (рис. 5.2). Значна концентрація кислоти приводить до протонування молекули спирту $R-OH + H^{\oplus} \rightarrow RO^{\oplus}H_2$ і, відповідно, до сильного сповільнення реакції. Мала концентрація кислоти значно збільшує кількість води в реакційному середовищі, що зміщує рівновагу у сторону вихідних сполук.

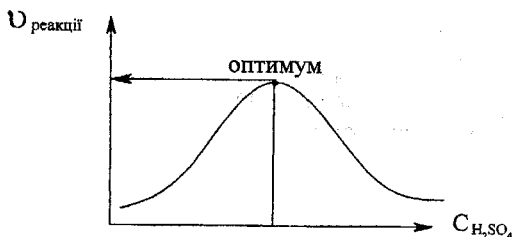
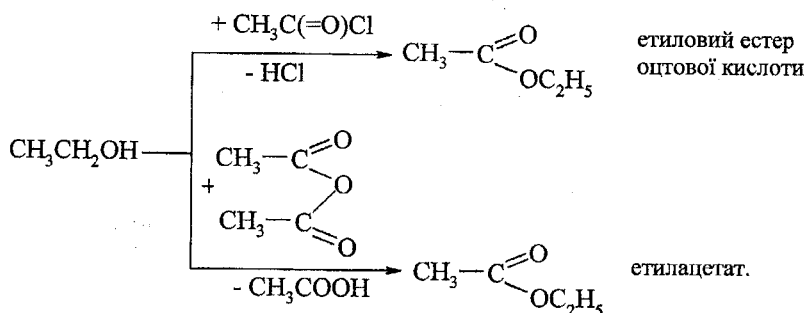
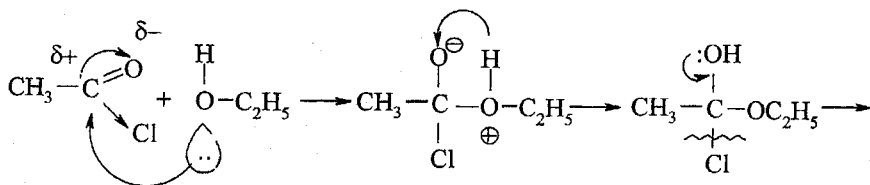


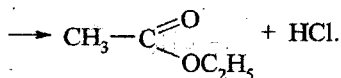
Рисунок 5.2 – Залежність швидкості реакції естерифікації від концентрації сульфатної кислоти

Естери карбонових кислот можна отримати також при взаємодії спиртів з галогеноангідрідами або ангідрідами кислот:



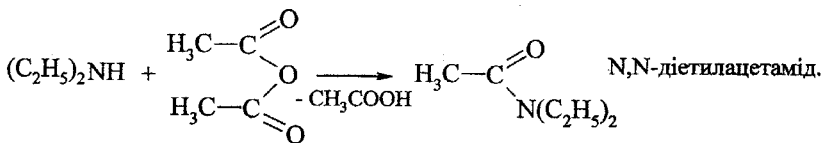
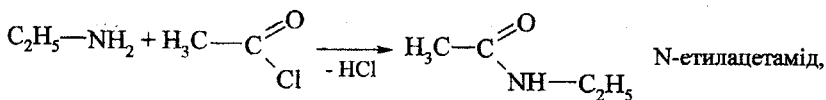
У цьому випадку говорять про ацилювання спирту, оскільки спирт нуклеофільно атакує ангідрид або галогеноангідрид за схемою:



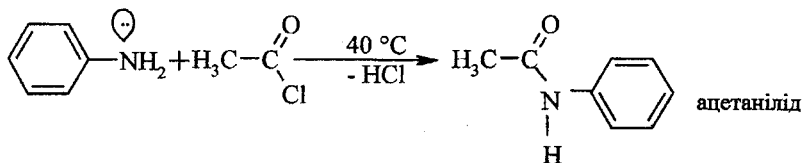


етилацетат

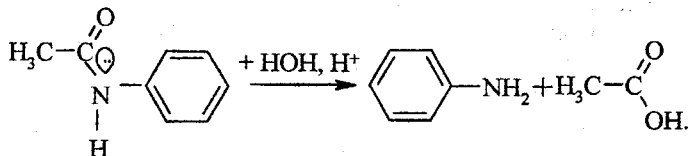
Реакція N-ацилювання. Первинні та вторинні алкіламіни легко ацилюються похідними карбонових кислот (ангідридами, хлороангідридами) з утворенням амідів:



Ацилювання ариламінів, які є менш основними у порівнянні з алкіламінами, відбувається при взаємодії ангідридів або хлороангідридів кислот, а у випадку карбонових кислот, як ацилюючих агентів, потребує жорстких умов перебігу реакції.

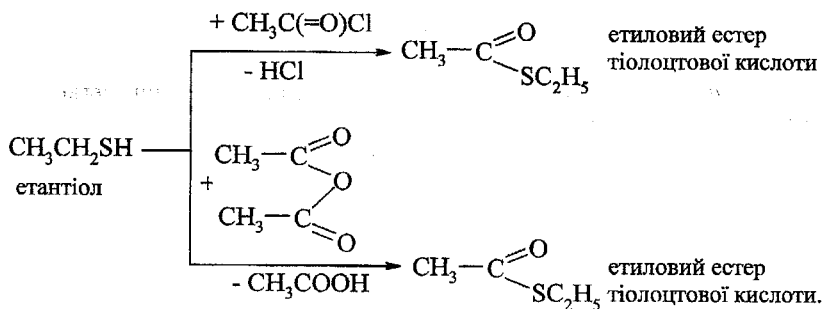


Аміди кислот легко гідролізуються в кислому або лужному середовищі з відновленням (reduction) аміногрупи.



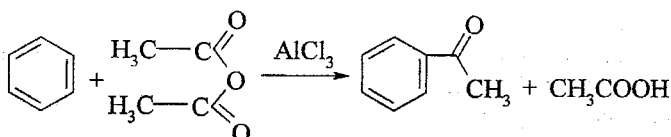
Тому такий підхід використовують в синтетичній практиці для захисту аміногрупи або для зменшення її донорського впливу на ароматичне ядро.

Реакція S-ацилювання. В реакцію вступають етилтіолі (меркаптани) подібно до аліфатичних спиртів за схемою:



5.2.1 Ацетофенон. С-ацилювання

Схема синтезу



Реактиви:

бензол ($\rho = 0,879$ г/мл)	0,45 моль
ангідрид оцтової кислоти ($\rho = 0,1082$ г/мл)	0,11 моль
алюміній хлорид	32 г
хлоридна кислота (10 %-ий розчин)	20 мл
натрій гідроксид (10 %-ий розчин)	25 мл
діетиловий етер	35 мл
кальцій хлорид безводний	10 г

Методика синтезу. Круглодонну тригорлову колбу об'ємом 300 мл, оснащену мішалкою, крапельною воронкою з хлоркальцієвою трубкою і зворотним холодильником, верхній кінець якого закривають хлоркальцієвою трубкою з уловлювачем для хлороводню, поміщають у водяну баню, обладнану термометром.

В колбу вносять 0,45 моль висушеного бензолу і 32 г тонко подрібненого алюміній хлориду. При охолодженні колби в кристалізаторі холодною водою в суміш обережно по краплинах, при інтенсивному перемішуванні, протягом 30 хв за допомогою крапельної воронки додають 0,11 моль оцтового ангідриду. Реакція ацилювання супроводжується виділенням тепла, тому суміш розігрівается і відбувається інтенсивне виділення хлороводню. Після додавання оцтового ангідриду для закінчення реакції колбу нагрівають на водяній бані (80 – 85 °С) протягом 45 хв.

Виділення продукту. Охолоджену до кімнатної температури реакційну суміш виливають в стакан, який містить 80 мл води з льодом. У випадку утворення осаду основної солі алюмінію його розчиняють при додаванні 10 – 20 мл 10 %-го розчину хлоридної кислоти. Далі розчин переносять в діляльну воронку, екстрагують 20 мл етеру, відділяють етерно-бензольний шар в конічну колбу ємністю 100 мл, а водний розчин знову обробляють 15 мл етеру. Об'єднані етерні витяжки промивають у діляльній воронці водою, 10 %-им розчином натрій гідроксиду, знову водою, відділяють в конічну колбу об'ємом 100 мл і висушують за допомогою кальцій хлориду.

Розчин фільтрують через складчастий фільтр в колбу Вюрца. Далі відганяють етер і бензол на водяній бані. Потім замінюють водяний холодильник на повітряний, переганяють ацетофенон і відбирають фракцію з $T_{\text{кип}} = 199 - 203\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	$T_{\text{кип}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\rho, \text{ г/мл}$	п, моль	ш, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Ацетофенон (метилфенілкетон) – безбарвна, іноді з жовтуватим забарвленням масляниста рідина або крупні легкоплавкі кристали. Нерозчинний у воді, добре розчинний в спирті, етері, хлороформі, бензолі, $T_{\text{пл}} = 20,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 202,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,0281$, $n_D^{20} = 1,5342$.

Токсичність. $\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 5\text{ мг/м}^3$, $\text{ЛД}_{50} = 1350\text{ мг/кг}$. Невідкладна терапія та індивідуальний захист такі ж, як і у випадку з ацетоном.

Використання. Використовується в парфумерії, має снодійні властивості.

5.2.2 Ацетилсаліцилова кислота. О-ацилування

Схема синтезу



Реактиви:

саліцилова кислота	0,036 моль
ангідрид оцтовий ($\rho = 1,082$ г/мл)	0,045 моль
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	
толуол	50 мл

Методика синтезу. Роботу проводять у витяжній шафі! В конічну колбу об'ємом 50 мл, обладнану зворотним холодильником, при слабкому нагріванні вносять 0,036 моль саліцилової кислоти, розчиненої в 0,045 моль оцтового ангідриду і додають три краплини концентрованої сульфатної кислоти. Суміш витримують на водяній бані одну годину при температурі 60 °С і одну годину при температурі 90 °С. Потім реакційну суміш виливають в стакан, періодично перемішуючи скляною паличкою, охолоджують в кристалізаторі холодною водою з льодом.

Виділення продукту. Закристалізований продукт фільтрують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають холодною водою, а потім – невеликою кількістю охолодженого толуолу (~ 50 мл).

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

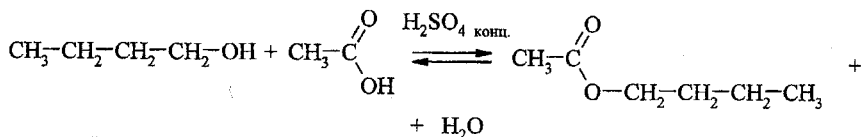
Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Ацетилсаліцилова кислота (аспірин) – безбарвна кристалічна речовина. Розчиняється в етиловому спирті, розчинах лугів та карбонатів, погано розчиняється у воді та етері, T_{пл} = 136,5 °С, T_{кип} = 140 °С.

Використання. Як жарознижувальний засіб в медичній практиці.

5.2.3 Бутилацетат

Схема синтезу



Реактиви:

оцтова кислота ($\rho = 1,05$ г/мл)	0,15 моль
н-бутиловий спирт	0,1 моль
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	5 мл
натрій хлорид (6 %-ий розчин)	30 мл
натрій сульфат безводний	

Методика синтезу. В суху плоскодонну колбу на 100 мл вносять 0,15 моль оцтової кислоти при перемішуванні та охолодженні колби під струменем холодної води, а потім невеликими порціями 5 мл концентрованої сульфатної кислоти. За тих же умов повільно (впродовж ~ 15 хв) до реакційної суміші додають 0,1 моль н-бутилового спирту. Температура реакційної суміші при цьому не повинна перевищувати 40°C (контролюють за допомогою термометра, зануреного в реакційну суміш).

Плоскодонну колбу з реакційною сумішшю та кип'ятильними камінцями з'єднують із зворотним холодильником та нагрівають на електроплитці протягом 30 хв при слабкому кипінні реакційної суміші.

Виділення продукту. Після завершення реакції суміш охолоджують і додають до неї 30 мл 6 %-го розчину натрій хлориду. Вміст колби переносять до діляльної воронки, струпають і дають відстоятися. Нижній водний шар відокремлюють, а естер, що залишився у воронці, нейтралізують розчином соди (контролюють за допомогою універсального індикаторного паперу), знову відокремлюють і промивають водою.

Естер переносять в суху колбу на 50 мл, висушують реакційну масу безводним натрій сульфатом і переганяють її при атмосферному тиску із колби Вюрца, відбирають при цьому фракцію з $T_{\text{кип}} = 124 - 125^\circ\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

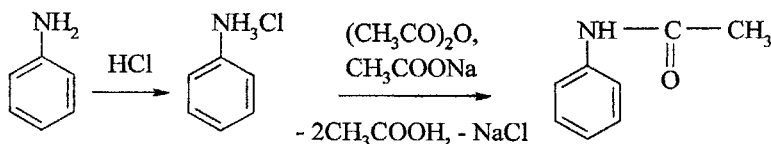
Характеристика кінцевого продукту. Бутилацетат – безбарвна горюча рідина з характерним естерним запахом. Малорозчинний у воді, добре розчиняється в органічних розчинниках, $T_{\text{пл}} = 73,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 126,1^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,881$, $n_D^{20} = 1,3941$.

Токсичність. ГДК_{р.з.} = 200 мг/м³. Подразнює слизову оболонку очей та органів дихання.

Використання. Як розчинник для нітроцелюлозних лаків і фарб та екстрагент в парфумерній промисловості.

5.2.4 Ацетанілід. N-ацилювання

Схема синтезу



Реактиви:

анілін свіжоперегнаний ($\rho = 1,022$ г/мл)	0,05 моль
ангідрид оцтовий ($\rho = 1,082$ г/мл)	0,06 моль
натрій ацетат кристалічний	7,5 г
хлоридна кислота ($\rho = 1,19$ г/мл)	5 мл

Методика синтезу. В стакан, що містить 250 мл дистильованої води, додають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і при перемішуванні вносять 0,05 моль перегнаного аніліну. Розчин нагрівають на водяній бані до 50 °С і при інтенсивному перемішуванні додають 0,06 моль оцтового ангідриду та одразу ж – розчин, який містить 7,5 г натрій ацетату в 50 мл дистильованої води.

Виділення продукту. Кристалічний осад, який утворився, фільтрують на воронці Бюхнера, промивають невеликою кількістю холодної води (три порції по 50 мл) і висушують.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °С	T _{пл} , °С	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Ацетанілід – безбарвна кристалічна речовина без запаху. Розчинна в діетиловому етері, хлороформі,

етиловому спирті, помірно розчинна у воді, $T_{\text{пл}} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 303,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,026$, $n_D^{20} = 1,3316$.

Токсичність. Викликає перетворення гемоглобіну в метгемоглобін і гемоліз еритроцитів.

Використання. Як жарознижувальний засіб в медицині, напівпродукт при синтезі барвників і ліків та стабілізатор H_2O_2 . Біопрепарат у медицині та ветеринарії.

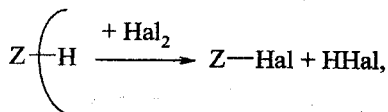
Контрольні запитання

1. Яку реакцію називають реакцією ацилювання? Назвіть найбільш поширені ацилюючі агенти.
2. За яким механізмом протікає реакція С-ацилювання ароматичних сполук?
3. Яким чином кислоти Льюїса (AlBr_3) активують ацилброміди в реакціях ацилювання ароматичних бензоїдних структур?
4. Наведіть схему та механізм реакції етерифікації пропанової кислоти етанолом.
5. Назвіть умови, за яких проходить реакція етерифікації та її особливості.
6. Які ацилюючі агенти застосовують для отримання естерів реакцією О-ацилювання?
7. Наведіть реакцію N-ацилювання. В яких умовах вона протікає і яким чином використовується в органічному синтезі?
8. Як можна захистити аміногрупу в процесі синтезу? Як знімають захист аміногрупи?
9. Які продукти отримують реакцією S-ацилювання? Наведіть приклади.
10. Наведіть схему та механізм реакції синтезу бутилацетату з бутанолу.

5.3 Галогенування

Галогенування – це введення атома галогену в молекулу органічної сполуки за допомогою, як правило, реакцій заміщення або приєднання.

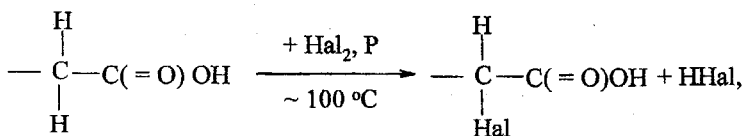
Заміщення атома Гідрогену на галоген проходить за загальною схемою:



де $\text{Z} = \text{C}, \text{N}, \text{S}$ – атоми органічної сполуки.

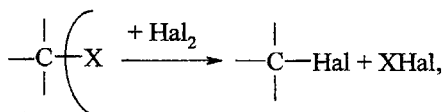
Багато із реакцій наведеної схеми є іменними. Так, реакція Хелля-

Фольхарда-Зелінського – це галогенування карбонових кислот в α -положення при дії галогену та червоного фосфору [46]:



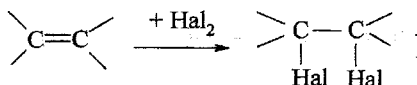
де $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Заміщення групи атомів, або атома, відмінного від Гідрогену, на галоген відбувається за схемою:



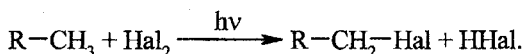
де $\text{X} = \text{OH}, \text{NR}_2, \text{OSO}_3\text{R}, \text{SO}_3\text{H}$ та інші.

Приєднання атома галогену до подвійного Карбон-Карбонового зв'язку ($\text{C} = \text{C}$ -дигалогенування):



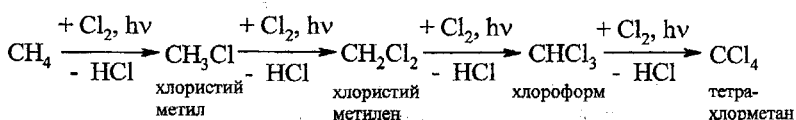
Розглянемо деякі приклади галогенування, яке здійснюється за допомогою реакцій заміщення та приєднання.

Галогенування алканів під дією галогенів проходить із утворенням моно- та полігалогенопохідних алканів. Загальна схема утворення монопохідних галогеноалканів:

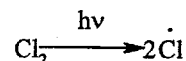


Швидкість реакції в залежності від природи алкану зменшується у ряду: третинний > вторинний > первинний, а в залежності від природи галогену у такій послідовності: F_2 (з вибухом) > Cl_2, Br_2 (опромінення світлом або $T \geq 300^\circ\text{C}$) > I_2 (практично не взаємодіє без застосування спеціальних йодуючих агентів, наприклад, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OI}$).

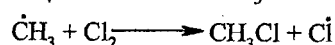
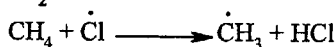
Хлорування (chlorination) метану відбувається за схемою радикального заміщення (S_R):



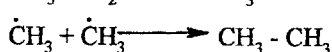
Механізм реакції (S_R) ланцюгово-радикальний (М. М. Семенов, Нобелівський лауреат з хімії):



перша стадія: ініціювання,
або зародження ланцюга



друга стадія: зростання ланцюга



третя стадія: обрив ланцюга.

На рисунку 5.3 наведено енергетичну діаграму реакції хлорування метану. Реакція між метаном та хлором проходить при досягненні енергії активації – E' , подальша взаємодія метильного радикалу ($\text{CH}_3\cdot$) та молекули хлору відбувається при досягненні енергії активації – E'' з утворенням хлористого метилу та активного радикала хлору.

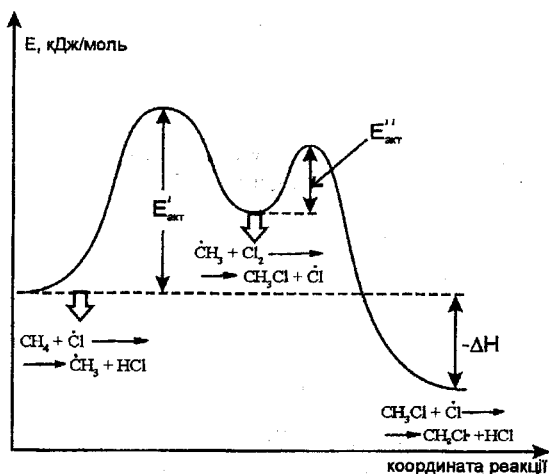


Рисунок 5.3 – Енергетична діаграма реакції хлорування метану

Галогенування різних алканів проходить селективно в залежності від їх будови та стабільності утворених радикалів: третинний > вторинний > первинний. При цьому їх термодинамічна стабільність визначається енергією дисоціації зв'язку C–H, тобто енергією утворення вільних радикалів та ефективністю делокалізації заряду радикального центра (табл. 5.8).

Таблиця 5.8 – Енергія дисоціації зв'язків С-Н в алканах та ряд стійкості радикалів

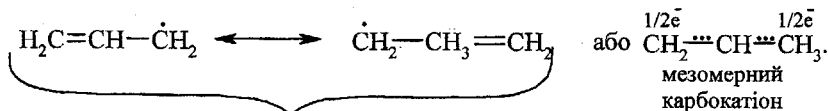
Енергія дисоціації, кДж/моль	425	406	395	375
Алкан	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3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

Можливість селективного галогенування закономірно пов'язана із природою галогену (Cl_2 , Br_2) та швидкістю таких реакцій біля первинного (ν_{C_1}), вторинного (ν_{C_2}) та третинного (ν_{C_3}) атома Карбону (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Швидкість реакції галогенування алканів різної будови

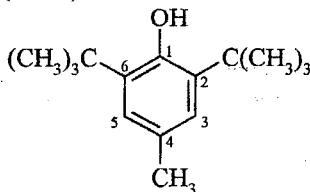
Реакція \ Швидкість	ν_{C_1}	ν_{C_2}	ν_{C_3}
$\text{R}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2$	1,00	3,25	4,30
$\text{R}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2$	1,0	82,0	1600,0

У випадку взаємодії (спряження) неспареного електрона із π -електронною системою (алкени, арили) стабільність таких радикалів значно зростає:

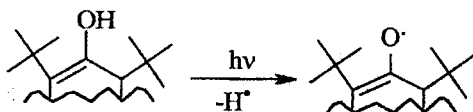


Резонансні структури алільного радикала

Кінетична стабільність радикалів зумовлена, в першу чергу, просторовими перешкодами, що впливає на їх реакційну здатність. Так, 4-метил-2,6-дитрет-бутилфенол (іонол)



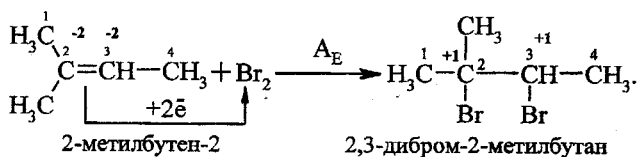
має об'ємні трет-бутильні радикали, що знаходяться у ортоположенні відносно гідроксильної групи. У випадку утворення радикала



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

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

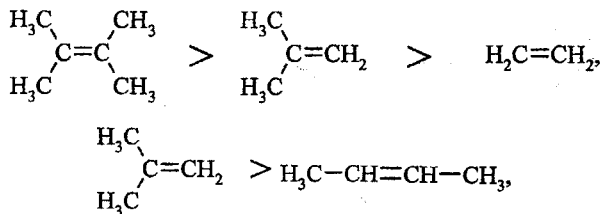
Галогенування алкенів проходить з утворенням віцинальних дигалогеналканів:



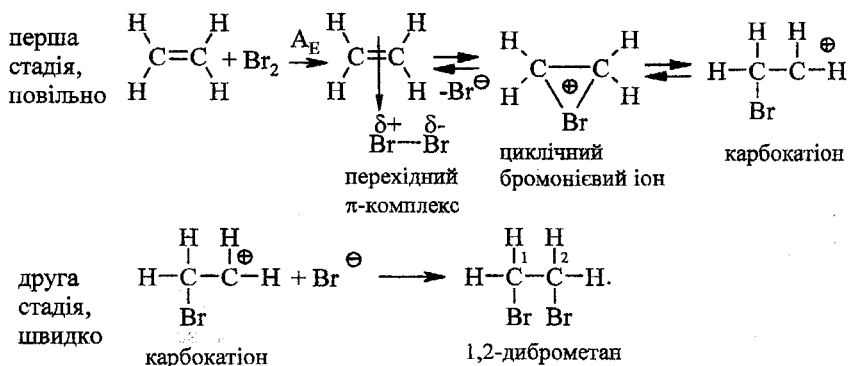
Це – якісна реакція на алкени: бромна вода темно-червоного кольору знебарвлюється у присутності алкену внаслідок утворення дибромгалогеналкану. Реакцію галогенування алкенів можна розглядати як окисно-відновну, в якій алкен окиснюється до дибромгалогеналкану, а молекулярний бром відновлюється до бромід-аніону, що входить до складу 2,2-дибром-2-метилбутану.

Швидкість реакції галогенування залежить від природи галогену і зменшується в ряду: F_2 (з вибухом) $> Cl_2, Br_2$ (кімнатна температура) $> I_2$ (повільно при освітлені, $h\nu$), а також від будови алкену:

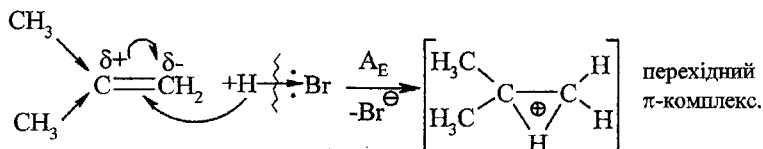
– чим більше замісників знаходиться біля атомів Карбону подвійного зв'язку, тим активнішим є алкен



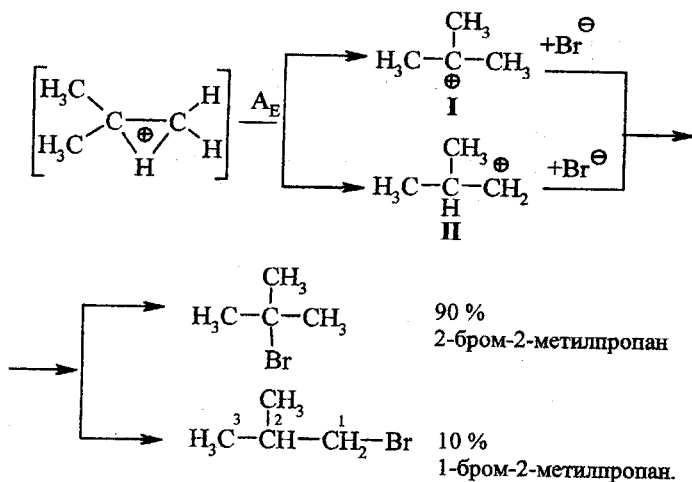
Реакції бромовання та хлорування відбуваються, як правило, за A_E -механізмом:


$$\begin{array}{c} \text{H}_3\overset{3}{\text{C}} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{CH}_2} + \text{HBr} \xrightarrow{\text{A}_{\text{E}}} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Br}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3. \\ \text{2-метилпропен-1} \qquad \qquad \qquad \text{2-бром-2-метилпропан} \end{array}$$

Галогеноводні у випадку несиметричних алкенів приєднуються за правилом В. В. Марковнікова (1869 р.): *атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атома Карбону* (до атома Карбону, що має більшу кількість атомів Гідрогену). Така регіоселективність визначається поляризацією подвійного зв'язку в алкенах з утворенням на першій стадії перехідного π -комплексу:

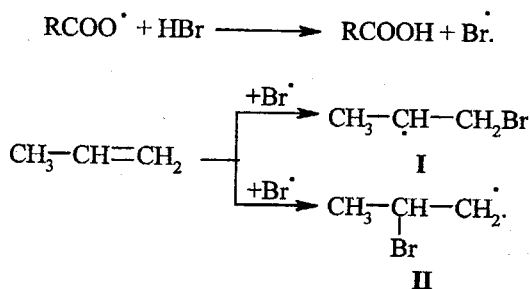


94

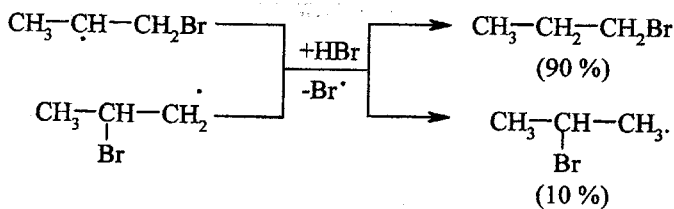


Із двох проміжних карбокатіонів I та II, перший є більш стійким, тому і вихід кінцевого бромалкану у цьому випадку є визначальним (90 %).

При наявності у реакційному середовищі пероксидів реакція проходить не за A_E -механізмом, а за радикальним механізмом – A_R (Хараш, 1933р.):



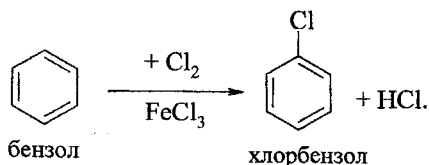
Радикал I є більш стабільним, ніж радикал II, що є визначальним при утворенні кінцевого 1-бромпропану (90 %):



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

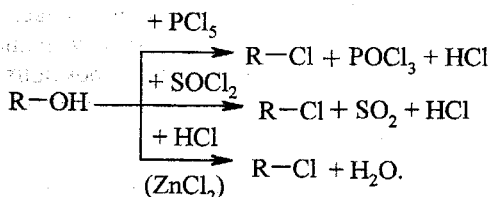
Таким чином, наявність в реакційному середовищі пероксидів приводить до зміни механізму реакції та до приєднання галогеноводнів всупереч правилу Марковнікова.

Галогеноарени утворюються при галогенуванні ароматичних сполук хлором або бромом в присутності кислот Льюїса (FeCl_3 , AlCl_3):



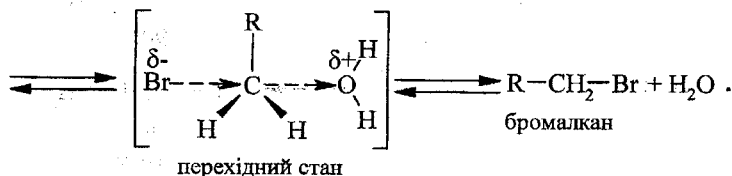
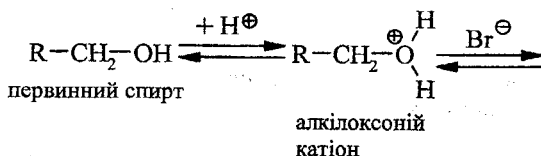
Реакція проходить за механізмом електрофільного заміщення (S_E).

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

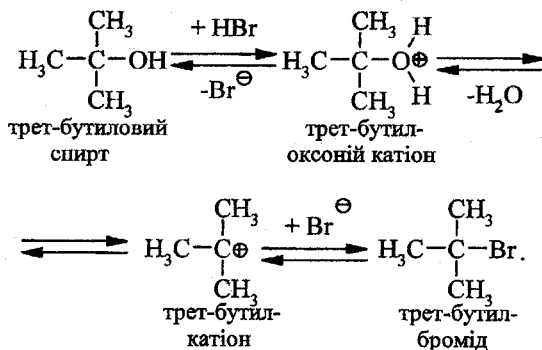


З кислотами HI (50 % мас), HBr (50 % мас) та H_2SO_4 (96 % мас) реакція відбувається досить легко, з кислотою HCl значно важче в присутності каталітичних кількостей ZnCl_2 . З первинними спиртами реакція відбувається за механізмом $\text{S}_{\text{N}}2$, а з третинними – $\text{S}_{\text{N}}1$. Вторинні спирти реагують як за $\text{S}_{\text{N}}2$, так і за $\text{S}_{\text{N}}1$ механізмами.

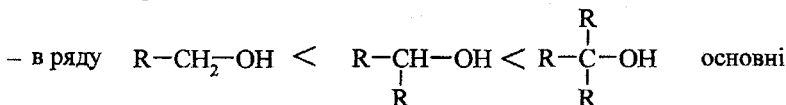
Первинні спирти ($\text{S}_{\text{N}}2$ -механізм):



Третинні спирти (S_N1 -механізм):

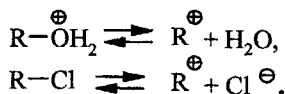


Реакція має ряд особливостей:

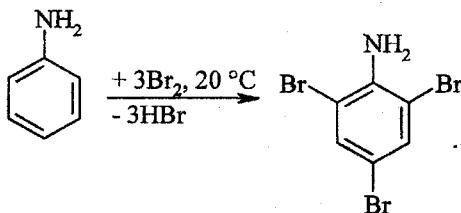


властивості спиртів посилюються, тому є закономірним зростання швидкості реакції у тій же послідовності (з урахуванням протонування спиртів на першій стадії);

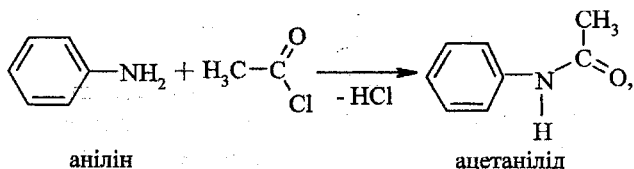
– для спиртів, у порівнянні із галогеналканами, більш характерним є механізм S_N1 , тому що нейтральна молекула води (H_2O) відщеплюється значно легше, ніж заряджений галогенід-аніон (Hal^-):



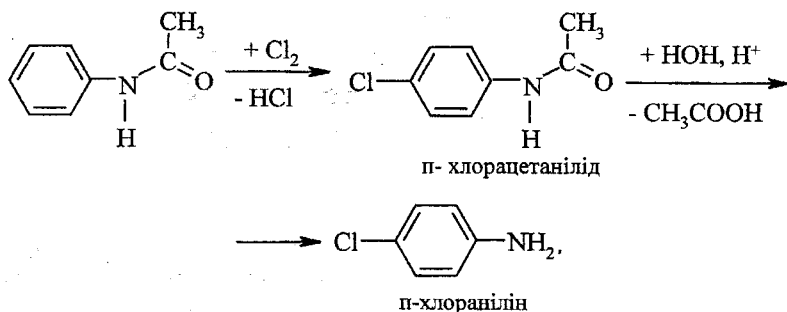
Реакція галогенування ариамінів. При дії бромної води на анілін відбувається полібромування з утворенням 2,4,6-триброманіліну:



Аналогічно відбувається і йодування. При хлоруванні слід враховувати здатність аміногрупи до окиснення. Тому спочатку проводять захист аміногрупи ацилюванням:

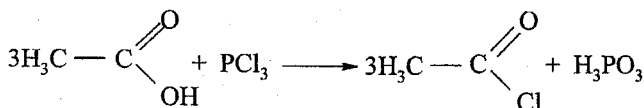


а потім хлорують з наступним гідролізом п-хлорацетаніліду:



5.3.1 Ацетилхлорид

Схема синтезу



Реактиви:

оцтова кислота ($\rho = 1,05$ г/мл)	0,190 моль
фосфор (III) хлорид ($\rho = 1,557$ г/мл)	0,026 моль
кальцій хлорид безводний	

Методика синтезу. В колбу Вюрца об'ємом 200 мл вносять 0,19 моль оцтової кислоти і поміщають в баню з холодною водою. Колбу Вюрца з'єднують з крапельною воронкою похилим холодильником. Внутрішню трубку холодильника з'єднують з алонжем, боковий патрубков якого закритий хлоркальцієвою трубкою. Алонж з притертою пробкою опускають в конічну колбу. Ацетилхлорид легко розкладається вологою повітря, тому його не варто збирати у відкритому приймачі.

В колбу Вюрца при періодичному струшуванні за допомогою крапельної воронки поступово додають 0,026 моль фосфор(III) хлориду. Після

додавання розрахованої кількості фосфор (III) хлориду реакційну суміш нагрівають протягом 30 хв на водяній бані при температурі 40 – 50 °С до тих пір, поки не припиниться бурхливе виділення хлороводню, а в рідині не утвориться дві фази. Верхній шар – ацетилхлорид, а фосфориста кислота – нижній.

Виділення продукту. Фази розділяють за допомогою ділильної воронки. Ацетилхлорид переносять у круглодонну колбу об'ємом 200 мл, поміщають на водяну баню, з'єднують з дефлегматором, термометром і похилим холодильником з алонжем. Алонж з'єднують з хлоркальцієвою трубкою і приймачем. В процесі перегонки відбирають фракцію, яка відганяється при температурі 50 – 53 °С.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.10.

Таблиця 5.10 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

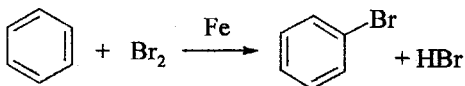
Характеристика кінцевого продукту. Ацетилхлорид – безбарвна рідина з різким запахом, димить на повітрі. Добре розчиняється в органічних розчинниках, T_{пл} = –112 °С, T_{кип} = 51,8 °С, d₄²⁰ = 1,105, n_D²⁰ = 1,3898.

Токсичність. Подразнює шкіру, слизові оболонки дихальних шляхів та очей. ГДК_{р.з.} = 0,1 мг/м³.

Використання. Як ацилюючий агент у виробництві фарб та лаків.

5.3.2 Бромбензол

Схема синтезу



Реактиви:

бензол (ρ = 0,879 г/мл)	0,25 моль
бром (ρ = 3,1 г/мл)	0,19 моль
залізна стружка	0,5 г
натрій гідроксид (5 %-ий розчин)	
кальцій хлорид безводний	

Методика синтезу. В круглодонну двогорлову колбу, оснащену крапельною воронкою і зворотним холодильником з газовідвідною трубкою, вносять 0,5 г залізної стружки та 0,25 моль попередньо висушеного бензолу, а потім частинами додають 0,19 моль бромів з крапельної воронки. Після додавання чергової порції бромів зміст колби обережно перемішують. Залишок бромів після початку виділення бромоводню доливають в колбу, не допускаючи бурхливого протікання реакції.

Для завершення реакції колбу протягом 30 хв нагрівають на теплій водяній бані (~ 25 °С), потім поступово підвищують температуру бані до 60 – 70 °С. Нагрівання закінчують, коли над рідиною в колбі зникають бурі пари бромів. Суміш виливають в колбу Вюрца об'ємом 50 мл і відганяють бромбензол з водяною парою. Змінивши приймач і зливши воду з холодильника, відганяють п-дибромбензол (побічний продукт реакції бромовання). Дистилат з бромбензолом переносять в ділільну воронку, відділяють його від верхнього водного шару і сушать безводним кальцій хлоридом. З висушеного продукту відганяють з повітряним холодильником фракцію, яка кипить при температурі 152 – 158 °С.

Виділення продукту. Отриманий продукт переносять в ділільну воронку, промивають водою, розведеним розчином натрій гідроксиду і знову водою, сушать кальцій хлоридом.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.11.

Таблиця 5.11 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

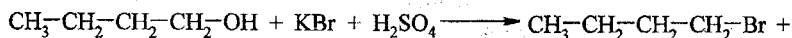
Характеристика кінцевого продукту. Бромбензол – важка прозора рідина. Нерозчинна у воді, добре розчинна в спирті, етері, хлороформі, бензолі, T_{пл} = 30,6 °С, T_{кип} = 156,2 °С, d₄²⁰ = 0,1495, n_D²⁰ = 1,5602.

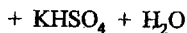
Токсичність. Уражає слизові оболонки дихальних шляхів, токсичний. ГДК – 3 мг/м³, ЛД₅₀ = 2700 мг/кг

Використання. В органічному синтезу (реакція Грин'єра, реакція Фіттига).

5.3.3 1-Бромбутан

Схема синтезу





Реактиви:

1-бутанол ($\rho = 0,81$ г/мл)	0,175 моль
калій бромід	0,125 моль
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	20 мл

Методика синтезу. В конічну колбу на 250 мл вносять 10 мл дистильованої води і невеликими порціями (при перемішуванні та охолодженні колби під струменем води) додають 20 мл сульфатної кислоти. В тих же умовах (**перемішування і охолодження!**) до реакційної суміші додають 0,175 моль бутилового спирту.

В плоскодонну колбу на 250 мл вносять 0,125 моль калій броміду і невеликими порціями додають до нього приготовлену реакційну суміш (**витяжна шафа!**). До колби Вюрца приєднують похилий холодильник та алонж. Кінець алонжа занурюють в приймач з холодною водою. Реакційну суміш обережно нагрівають електронагрівачем, не допускаючи піноутворення. Реакцію вважають завершеною після повного розчинення калій броміду та закінчення стікання великих оліїстих крапель бутилброміду в приймач.

Виділення продукту. Бутилбромід відділяють від води через ділільну воронку, висушують безводним кальцій хлоридом та переганяють з колби Вюрца ($T_{\text{кип}} = 101 - 102^\circ\text{C}$).

Ця методика може використовуватись також для синтезу етил-, пропіл- та амілбромідів.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.12.

Таблиця 5.12 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. 1-бромбутан – безбарвна рідина з характерним запахом. Змішується з етиловим спиртом і діетиловим етером, добре розчиняється в ацетоні, $T_{\text{пл}} = -111,9^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 101,6^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,2588$, $n_D^{20} = 1,4398$.

Токсичність. ГДК $\text{р.з.} = 0,3$ мг/м³, ЛД₅₀ = 4450 мг/кг.

Використання. Як напівпродукт в органічному синтезі.

Контрольні запитання

1. Яку реакцію називають реакцією галогенування? Наведіть її загальну схему.
2. Наведіть рівняння реакції отримання хлороцтової кислоти реакцією Хелля-Фольхарда-Зелінського.
3. Від яких чинників залежить швидкість реакції галогенування алканів галогенами?
4. Наведіть схему та механізм реакції бромовання метану.
5. Як впливає будова алкану та природа галогену на можливість селективного галогенування алканів?
6. Від яких чинників залежить швидкість галогенування алкенів галогенами?
7. Як змінюється реакційна здатність галогеноводнів в реакції гідрогалогенування алкенів? Наведіть схему реакції гідрогалогенування бутену-1 хлороводнем.
8. Наведіть схеми реакцій та зазначте вихід продуктів при взаємодії пропену-1 з йодоводнем без та за наявності пероксидів у системі.
9. За яким механізмом протікає реакція галогенування ароматичних вуглеводнів? Наведіть схему бромовання бензолу. За яких умов вона протікає?
10. Наведіть схему та механізм реакції синтезу бромбутану з 1-бутанолу.

5.4 Нітрування

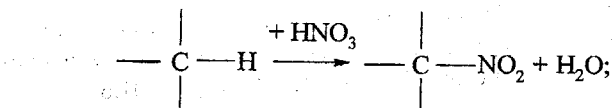
Введення нітрогрупи $-\text{NO}_2$ в органічну сполуку називається реакцією нітрування.

Найбільш поширеними нітруючими агентами є:

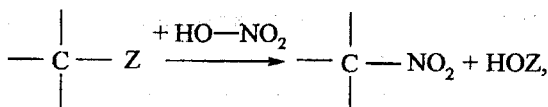
- суміш концентрованої нітратної та сульфатної кислот (нітруюча суміш);
- нітратна кислота різної концентрації в суміші з органічними розчинниками (HNO_3 + ацетонітрil);
- тетраоксид нітрогену (N_2O_4 + ацетонітрil);
- алкілнітрити ($\text{Alk}-\text{NO}_2$) або нітрити металів (NaNO_2).

Найбільш поширені такі методи добування нітросполук:

- заміщення атома Гідрогену на нітрогрупу [41 – 50]:



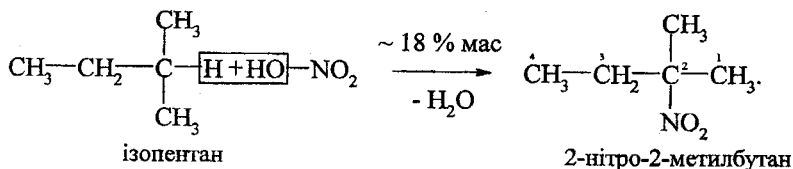
- заміщення групи або атома, відмінного від Гідрогену, на нітрогрупу:



де $\text{Z} = \text{Hal}, \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-, \text{SiR}_3$ та інші.

Наведемо деякі приклади реакції нітрування органічних сполук.

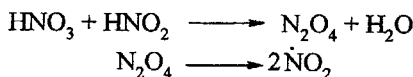
Нітрування алканів нітратною кислотою за звичайних умов не відбувається, а при нагріванні, як правило, іде їх окиснення. М. І. Коновалов (1889 р.) встановив, що при нагріванні ($\sim 140^\circ\text{C}$) під дією розведеної нітратної кислоти відбувається нітрування алканів за радикальним механізмом (S_R)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



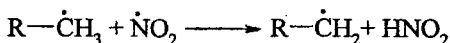
За таких умов забезпечується селективність нітрування (ізопентан нітрується переважно по третинному атому Карбону). Парофазне нітрування (N_2O_4 ; $T \geq 400^\circ\text{C}$) не забезпечує селективності процесу нітрування.

Механізм реакції (S_R)

перша стадія: ініціювання або зародження ланцюга



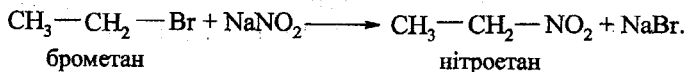
друга стадія: зростання ланцюга



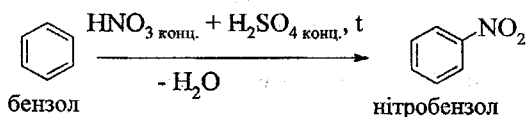
третя стадія: обрив ланцюга



Взаємодія солей нітритної кислоти з алкілгалогенідами (В. Мейер, 1872 р.):

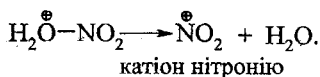
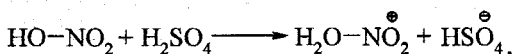


Нітрування аренів проходить за такою схемою (механізм S_E):

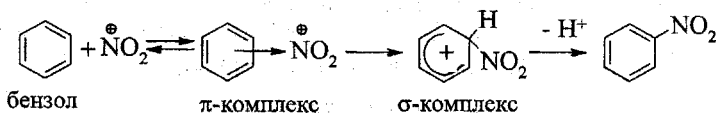


Механізм S_E

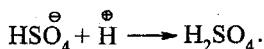
1. При взаємодії нітруючої суміші утворюється електрофільний реагент: —NO_2^+ (катион нітронію):



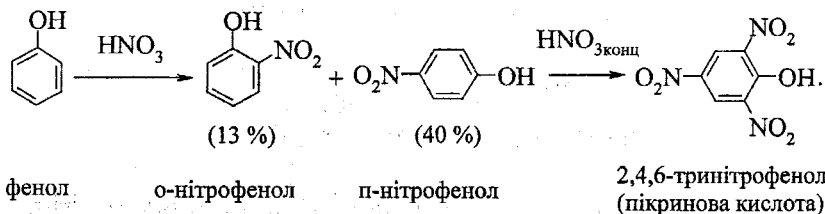
2. Стадія електрофільного заміщення атома Гідрогену ароматичної системи на нітрогрупу:



3. Відновлення каталізатора:



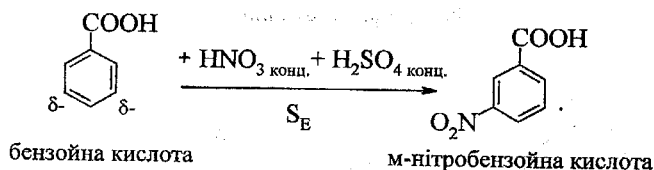
Нітрування фенолу. Фенол взаємодіє з розведеною нітратною кислотою при охолодженні з утворенням суміші о- та п-нітрофенолів:



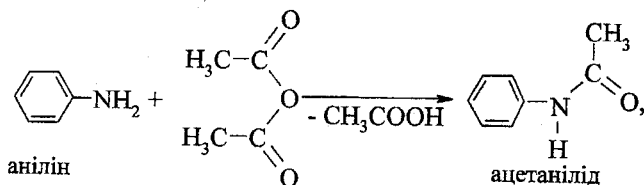
Застосування концентрованої нітратної кислоти веде до окиснення фенолу.

Нітрування карбонових кислот. В ароматичних карбонових кислотах карбоксильна група (carboxyl group) є потужним акцептором, який орієн-

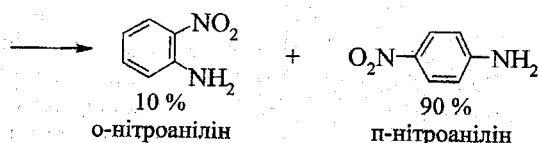
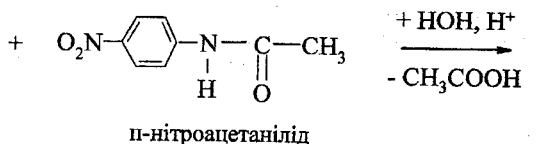
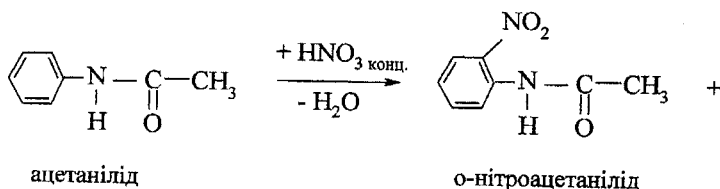
тує нітрогрупу в метоположення ароматичного ядра в реакціях електрофільного заміщення (S_E):



Нітрування амінів. Нітратна кислота є сильним окисником і для запобігання окисненню аміногрупи, як і при хлоруванні, її захищають ацилюванням:



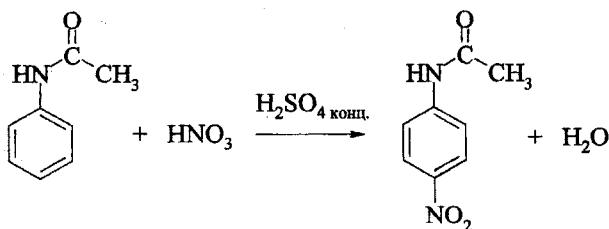
а потім нітрують з наступним гідролізом:



5.4.1 п-Нітроанілін

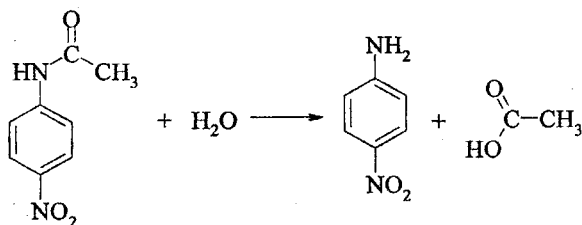
Схема синтезу:

Перша стадія синтезу



п-нітроацетанілід

Друга стадія синтезу



Реактиви:

ацетанілід	0,03 моль
нітратна кислота ($\rho = 1,4$ г/мл)	2,7 мл
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	10 мл
сульфатна кислота ($\rho = 1,18$ г/мл)	20 мл
натрій гідроксид (8 %-ий розчин)	

Синтез п-нітроаніліну проходить у дві стадії.

1. Добування п-нітроацетаніліду

Методика синтезу. Добре розтертий у ступці ацетанілід добавляють у колбу на 100 мл в кількості 0,03 моль, а потім розчиняють його у 7,5 мл концентрованої сульфатної кислоти (температура не повинна перевищувати 40 °С – заміряють температуру опущеним у колбу термометром). Розчин охолоджують до 5 °С в льодяній бані і повільно, при перемішуванні, додають до нього нітруючу суміш (суміш 2,5 мл концентрованої H_2SO_4 та

2,7 мл концентрованої HNO_3). Температура реакційної суміші при цьому не повинна перевищувати 15°C .

Суміш залишають при кімнатній температурі на 45 хв, а потім виливають її в колбу з 250 мл охолодженої льодом води. При цьому п-нітроацетанлід випадає у вигляді жовтого осаду, який відділяють вакуумним фільтруванням на воронці Бюхнера і промивають водою.

2. Добування п-нітроаніліну

Вологий п-нітроацетанлід шпателем переносять з паперового фільтра у плоскодонну колбу на 100 мл, додають 20 мл сульфатної кислоти ($\rho = 1,18 \text{ г/мл}$) і нагрівають із зворотним холодильником до кипіння і повного розчинення п-нітроацетанліду.

Виділення продукту. Гарячий розчин швидко фільтрують через складчастий фільтр. Фільтрат охолоджують до кімнатної температури і невеликими порціями додають до нього розчин 8 %-го натрій гідроксиду до нейтральної реакції (проба універсальним індикатором). При цьому п-нітроанілін випадає у вигляді жовтого осаду.

Осад відфільтровують на вакуумній установці, перекристалізують із води ($T_{\text{пл}} = 147 - 148^\circ\text{C}$).

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.13.

Таблиця 5.13 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/мл}$	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. п-Нітроанілін – кристали жовтого кольору. Розчиняється у воді, етанолі, бензолі $T_{\text{пл}} = 146,7^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 331^\circ\text{C}$.

Токсичність. ГДК_{р.з.} = $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Використання. В синтезі азобарвників а також для отримання фенілендіамінів.

5.4.2 Нітробензол

Схема синтезу



Реактиви:

бензол	0,11 моль
нітратна кислота ($\rho = 1,40$ г/мл)	11 мл
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	12,5 мл
натрій гідроксид (5 %-ий розчин)	40 мл
кальцій хлорид безводний	

Методика синтезу. В тригорлову колбу об'ємом 100 мл вносять 11 мл нітратної кислоти і при охолодженні додавають невеликим порціями 12,5 мл сульфатної кислоти. При необхідності суміш охолоджують до кімнатної температури (20 °С). Колбу з'єднують із зворотним холодильником, термометром та крапельною воронкою. Через крапельну воронку до нітруючої суміші, що вже знаходиться в колбі, порціями додають 0,11 моль бензолу, струшуючи кожного разу реакційну суміш (для цього закріплення колби в муфті повинно бути дещо ослаблене). Температура реакційної суміші при цьому не повинна перевищувати 50 °С (за необхідністю суміш охолоджують у заздалегідь приготовленій льодовій бані).

Після закінчення додавання бензолу реакційну суміш нагрівають на водяній бані до температури 60 °С та витримують її протягом 1 год.

Виділення продукту. Після закінчення реакції реакційну суміш охолоджують, переливають в ділільну воронку та залишають для відстоювання. Верхній шар (нітробензол) відділяють, промивають водою та двічі розчином натрій гідроксиду (2 x 20 мл) і знову водою (40 мл). Суміш переносять у ділільну воронку і відділяють нижній шар – нітробензол.

Промитий нітробензол вносять в суху колбу, приєднану до зворотного холодильника, додають безводний CaCl_2 і нагрівають реакційну масу до її освітлення. При охолодженні реакційної маси нижній шар повинен затвердівати, утворюючи кристалогідрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ якщо цього не відбувається, то в колбу додають ще CaCl_2 та повторюють операцію до повного зневоднення нітробензолу.

Сухий нітробензол вносять в колбу Вюрца і переганяють його, відбираючи фракцію при 204 – 210 °С. Ні в якому разі нітробензол не переганяють досуха – це може призвести до вибуху. В колбі повинно залишитись 10 – 15 % початкового об'єму.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.14.

Таблиця 5.14 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	п, моль	т, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

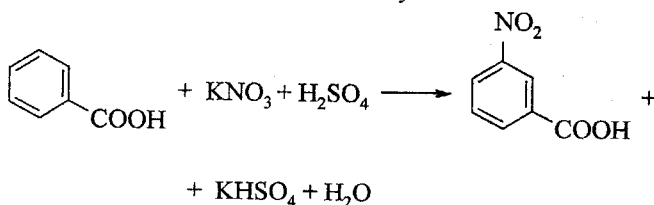
Характеристика кінцевого продукту. Нітробензол чистий – безбарвна рідина, технічний – рідина світло-жовтого кольору. Легко розчинний в етанолі, етері, бензолі, нерозчинний у воді, $T_{пл} = 5,76\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 210,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{15} = 1,208$, $n_D^{20} = 1,5526$.

Токсичність. Дуже отруйна речовина, окиснює гемоглобін до метгемоглобіну, порушує діяльність центральної нервової системи, викликає захворювання печінки. $ГДК_{р.з.} = 3\text{ мг/м}^3$.

Використання. Для отримання аніліну, а також бензидину, м-динітробензолу, м-нітрохлорбензолу, м-нітробензолсульфокислоти; в виробництві барвників, як розчинник при очищенні сирої нафти, а також використовується як м'який окисник.

5.4.3 м-Нітробензойна кислота

Схема синтезу



Реактиви:

кислота бензойна	0,04 моль
сульфатна кислота ($\rho = 1,84\text{ г/мл}$)	13 мл
калій нітрат	10 г
барій гідроксид	17,5 г
хлоридна кислота (10 %-ий розчин)	70 мл

Методика синтезу. В двугорлову колбу, оснащену мішалкою і термометром, вносять 13 мл концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають на водяній бані до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Баню відставають і при постійному перемішуванні додають суміш 0,04 моль бензойної кислоти і 10 г калій нітрату. Температура реакційної суміші не повинна перевищувати $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Потім реакційну суміш нагрівають на водяній бані ($\sim 85 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) до тих пір, поки на поверхні реакційної маси не утвориться маслянистий шар м-нітробензойної кислоти. Розчин охолоджують і виливають в холодну воду. Осад м-нітробензойної кислоти, що утворився, фільтрують та промивають спочатку холодною, а потім 2 – 3 рази гарячою водою.

Виділення продукту. Осад переносять в колбу для перегонки з водяною парою і відганяють залишок бензойної кислоти, який не прореагував.

м-Нітробензойну кислоту виділяють у вигляді її барієвої солі. Осад кислоти розчиняють в 20-кратній (за масою) кількості води і обробляють гарячим розчином барій гідроксиду (17,5 г в 50 мл води) до слабо лужної реакції. Потім додають 200 мл води і кип'ятять суміш до повного розчинення осаду. Розчин фільтрують через воронку для гарячого фільтрування, фільтрат охолоджують і продукт відфільтровують.

Для виділення вільної кислоти її барієву сіль кип'ятять в 70 мл 10 %-го розчину хлоридної кислоти. Після охолодження осад м-нітробензойної кислоти відфільтровують і промивають холодною водою.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.15.

Таблиця 5.15 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. м-Нітробензойна кислота – безбарвна кристалічна речовина. Розчинна в етанолі, етері, важкорозчинна в бензолі і холодній воді, T_{пл} = 141 °C, d₄²⁰ = 1,494.

Використання. Для виробництва бензидин-3,3-дикарбонової кислоти, для осадження Th, Ce, Zr, Hg, Hf для мікрокристалічного виявлення алкалоїдів, у виробництві лікарських препаратів.

Контрольні запитання

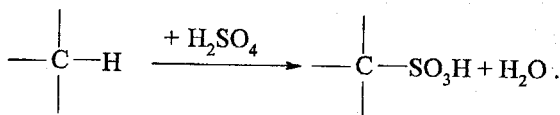
1. Яку реакцію називають реакцією нітрування? Назвіть найбільш поширені нітруючі агенти.
2. Назвіть основні методи добування нітросполук. Наведіть схеми реакцій.
3. Чи використовують концентровану нітратну кислоту при прямому нітруванні алканів? За яких умов його здійснюють?
4. Наведіть схему та механізм реакції нітрування етану розбавленою нітратною кислотою.
5. За яких умов при нітруванні бутану отримують переважно 2-нітробутан?
6. Наведіть схему реакції отримання 1-нітропропану при використанні натрій нітриту як нітруючого агента.
7. Наведіть схему та механізм реакції нітрування бензолу.

8. Які продукти утворюються при нітруванні толуолу? Наведіть схему реакції.
9. Які ізомери (о-, м-, п-) переважно отримують при нітруванні ароматичних фенолів? Ароматичних карбонових кислот?
10. Чому синтез п-нітроаніліну з аніліну здійснюють у декілька стадій?

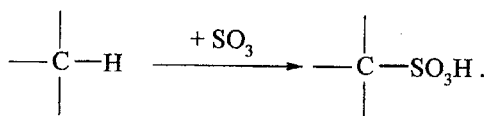
5.5 Сульфування

Сульфування (sulfonation) – це введення сульфогрупи $-\text{SO}_3\text{H}$ в молекулу органічної сполуки за допомогою таких найбільш поширених способів.

1. Заміщення атома Гідрогену при дії сульфатної кислоти або олеуму ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$) згідно зі схемою [51 – 58]:



2. Включення молекули сульфатного ангідриду у зв'язок Карбон-Гідроген [51 – 58]:

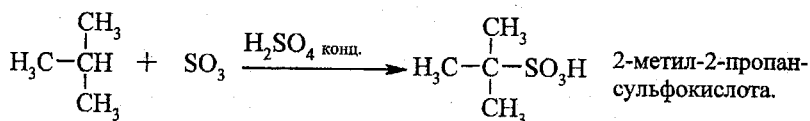


Найбільш поширеними сульфівними реагентами є:

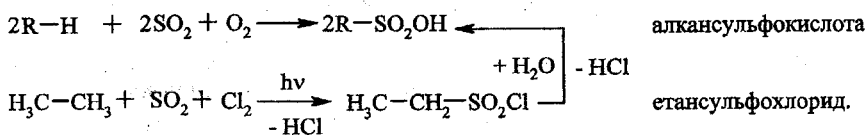
- концентрована сульфатна кислота ($\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц.}}$);
- олеум ($\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{SO}_3$);
- газова суміш для сульфоокиснення ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$).

Розглянемо деякі конкретні приклади реакції сульфування.

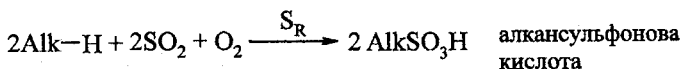
Пряме сульфування алканів за допомогою концентрованої H_2SO_4 або олеуму відбувається лише для третинного атому Карбону:



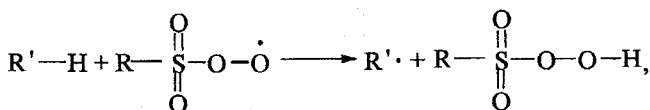
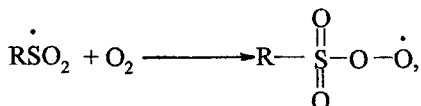
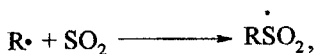
В промисловості широко використовується сульфоокиснення або сульфохлорування (sulfochlorination):



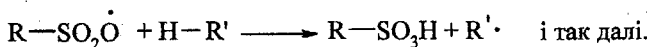
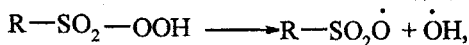
УФ-опромінювання або застосування ініціаторів радикального процесу сприяють проходженню реакції сульфоокиснення:



За механізмом це реакція радикального заміщення (S_R) атома Гідрогену на сульфогрупу в алкані. Алкільний радикал R, який спочатку утворюється, в подальшому взаємодіє за схемою:

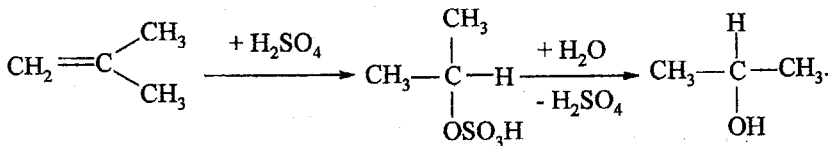


алканпероксисульфо́кислота



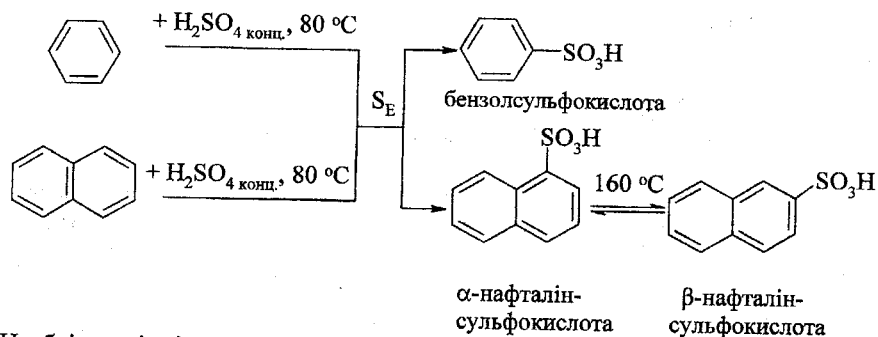
алкансульфо́кислота

Електрофільне приєднання сульфатної кислоти до алкенів проходить за правилом Марковнікова з утворенням кислих алкілестерів сульфатної кислоти, гідроліз яких приводить до утворення відповідних спиртів:



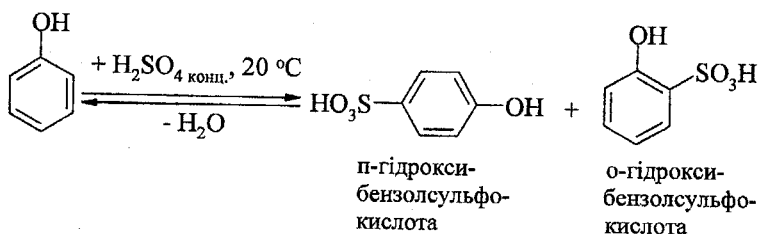
Таким методом в промисловості отримують станол та пропанол-2.

Сульфування аренів проходить при дії концентрованої сульфатної кислоти за схемою:



Необхідно відмітити, що при нагріванні до 160°C α -нафта́лінсульфо́кислота переходить в β -ізомер.

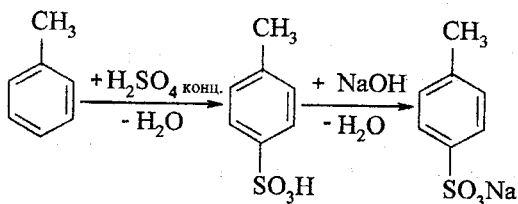
Феноли легко сульфуються концентрованою сульфатною кислотою навіть за кімнатної температури:



з наступною селективною ізомеризацією утвореної о-гідрокси-бензолсульфо́кислоти при нагріванні до 100°C до п-ізомера. Так при температурі 20°C утворюється 90 % о-ізомеру і 10 % п-ізомеру, а при 100°C – 10 % о-ізомеру і 90 % п-ізомеру.

5.5.1 Натрій п-толуолсульфонат

Схема синтезу



Реактиви:

толуол	0,075 моль
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	5 мл
натрій гідрогенкарбонат	4 г
натрій хлорид	10 г
натрій хлорид (насичений розчин)	10 мл

Методика синтезу. В круглодонну колбу на 200 мл вносять 0,075 моль толуолу і при перемішуванні невеликими порціями додають 5 мл сульфатної кислоти. Суміш перемішують впродовж 10 хв. Колбу з'єднують із зворотним холодильником і, струшуючи її через кожні 5 хв, нагрівають на електроплитці. Нагрівання продовжують протягом 30 – 40 хв при слабкому кипінні до зникнення пару толуолу.

Виділення продукту. Реакційну суміш охолоджують і теплою виливають в конічну колбу, заповнену 30 мл води. Кислий розчин частково нейтралізують, при додаванні невеликими порціями твердого натрій гідрогенкарбонату (**обережно – вспінювання!**). Потім додають твердий натрій хлорид та нагрівають суміш до повного розчинення солі.

Гарячий розчин фільтрують через воронку для гарячого фільтрування. З охолодженого фільтрату кристалізується натрій п-толуолсульфонат. Кристалічний осад відділяють вакуумним фільтруванням на воронці Бюхнера, промивають 10 мл насиченого розчину натрій хлориду, висушують і зважують.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.16.

Таблиця 5.16 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

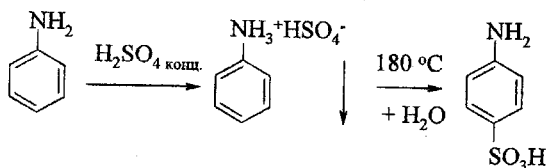
Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Натрій п-толуолсульфонат – безбарвна кристалічна речовина. Добре розчинна у воді, розчинна в етанолі, етері, гігроскопічна, на повітрі розпливається $T_{\text{пл}} = 107^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 140^\circ\text{C}$.

Використання. Для виробництва п-крезолу, азобарвників, дезинфекційних відбілювальних речовин, хлораміну-Т.

5.5.2 Сульфанілова кислота

Схема синтезу



Реактиви:

анілін

сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)

0,05 моль

7 мл

Методика синтезу. В плоскодонну колбу з вузькою горловиною на 100 мл заливають 7 мл концентрованої сульфатної кислоти і при обережному перемішуванні невеликими порціями додають 0,05 моль аніліну (так, щоб він не потрапив на горловину колби). Колбу закріплюють над електроплиткою і опускають в неї термометр таким чином, щоб ртутна кулька термометра була занурена у реакційну суміш (колбу пробкою не закривати!). Нагрівання продовжують протягом години при температурі 170 °С.

Виділення продукту. Гарячу реакційну суміш обережно виливають в колбу з 70 мл охолодженої води при постійному перемішуванні. Білий кристалічний осад сульфанілової кислоти відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають на фільтрі холодною водою, перекристалізовують з води і висушують на повітрі. При цьому виділяється кристалогідрат сульфанілової кислоти. При висушуванні у сушильній шафі (100 – 105 °С) утворюється безводна сульфанілова кислота.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.17.

Таблиця 5.17 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M , г/моль	$T_{\text{кип}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С	ρ , г/мл	n , моль	m , г	V , мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Сульфанілова кислота – безбарвна кристалічна речовина. Важкорозчинна в більшості органічних розчинників і холодній воді. При температурі 100 °С втрачає кристалізаційну воду, при нагріванні до 280 °С розкладається без плавлення.

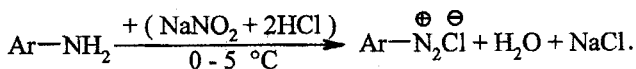
Використання. Для лабораторного визначення нітритів, Осмію, Рутенію, Церію (IV).

Контрольні запитання

1. Яку реакцію називають реакцією сульфування? Назвіть найбільш поширені сульфівні реагенти.
2. Назвіть основні способи сульфування. Наведіть схеми реакцій.
3. Прямим сульфуванням яких алканів (бутану чи метилбутану) концентрованою сульфатною кислотою отримують алкансульфоокислоту? Наведіть відповідне рівняння реакції.
4. Наведіть схему реакції отримання сульфоокислоти з н-пропану.
5. За яким механізмом протікає реакція сульфоокиснення?
6. Наведіть схему сульфохлорування етану з наступним гідролізом отриманого продукту.
7. Який сульфівний реагент використовують при отриманні етанолу? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
8. Наведіть рівняння реакцій взаємодії 1-пропену з сульфатною кислотою та гідролізу отриманого продукту.
9. Наведіть схему реакції сульфування нафталіну. Який сульфівний реагент при цьому використовують?
10. За яких умов при сульфуванні фенолу отримують переважно п-гідроксибензолсульфоокислоту? Наведіть схему реакції.

5.6 Діазотування та азосполучення

Діазотування (diazotization) – це перетворення ароматичних амінів в солі арилдіазонію під дією суміші нітритної та мінеральної кислот (реакція П. Гріса, 1858 р.) [41, 59 – 61]:

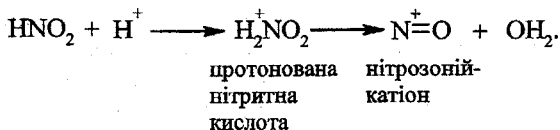


Механізм реакції

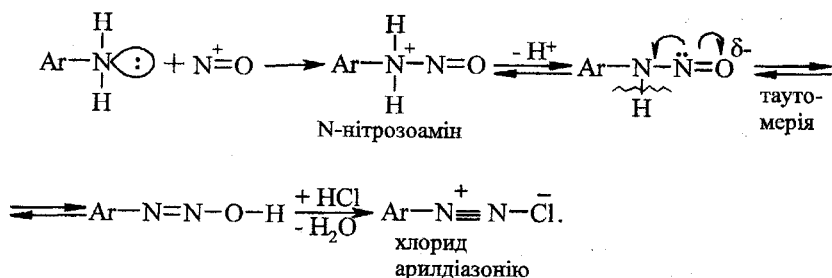
1. Утворення нітритної кислоти:



2. Утворення нітрозоній-катиону:



3. Утворення хлориду арилдіазонію:



Реакція діазотування є реакцією 3-го порядку:

$$v = k[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+].$$

Деякі особливості проведення реакції

1. Нітритна кислота – HNO_2 та солі діазонію $\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$ нестійкі і розкладаються уже за кімнатної температури, тому реакцію необхідно проводити при охолодженні до $0 - 5^\circ\text{C}$.

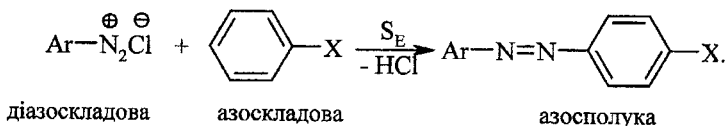
2. Механізм реакції, відповідно до результатів кінетичних досліджень Інгольда, іонний, тому, чим більшою є нуклеофільність атома Нітрогену, тим більшою є швидкість реакції.

3. В реакції необхідно використовувати 2,5 – 3,0 мольний надлишок хлоридної кислоти: 1 моль витрачається на утворення нітритної кислоти, ще 1 моль – на утворення солі діазонію, а надлишок (0,5 – 1,0 моль) для створення кислого середовища.

Інші азосполуки добувають на основі солей діазонію.

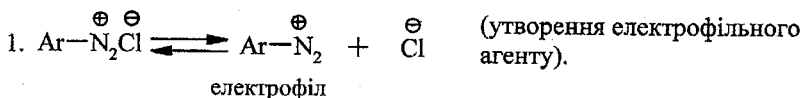
Цей метод синтезу широко застосовується у промисловості для синтезу барвників та різноманітних органічних сполук.

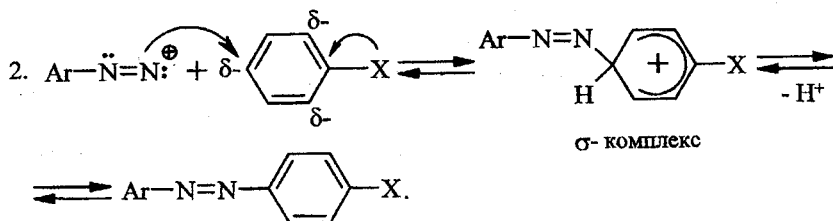
Азосполучення – це отримання азосполук ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$) із солей діазонію та ароматичних амінів, фенолів та етерів за схемою [10 – 12]:



Реакція відбувається за S_E -механізмом, у зв'язку з чим азоскладова повинна мати потужний електронодонорний замісник (OH ; NH_2 ; NHR ; NR_2).

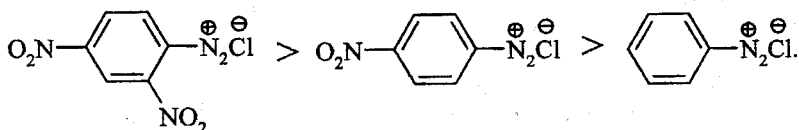
Механізм реакції S_E



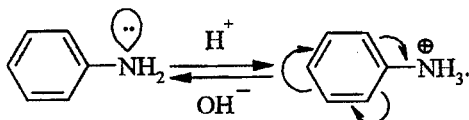


Деякі особливості проведення реакції

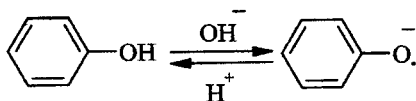
1. Катион арилдiazонію – електрофільний реагент, тому введення електроноакцепторних замісників в ароматичне ядро підвищує як їх термодинамічну стійкість, так і його реакційну здатність за рахунок збільшення позитивного заряду на кінцевому атомі Нітрогену. Стійкість солей арилдiazонію зменшується в ряду:



2. З ароматичними амінами реакція відбувається у слабкокислому середовищі, в якому аміногрупа переходить в амонійну форму, яка дезактивує ароматичне ядро через зменшення його нуклеофільності:



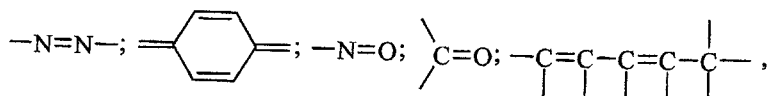
При застосуванні фенолів, як азоскладових, реакцію проводять у слабколужному середовищі, в якому вони перетворюються у більш активний фенолят-аніон:



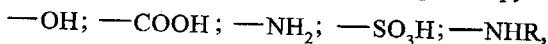
3. Враховуючи незначну термодинамічну стійкість солей арилдiazонію, реакцію, як правило, проводять при температурі 0 – 5 °С. При добуванні більш стійких солей diaзонію реакцію можна проводити при кімнатній температурі.

4. Якщо у пара-положенні азоскладової знаходиться замісник, то реакція азосполучення відбувається у незаміщене ортоположення.

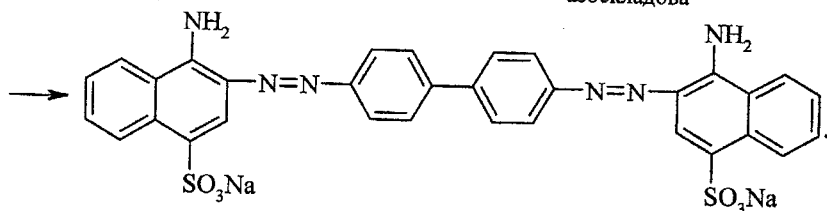
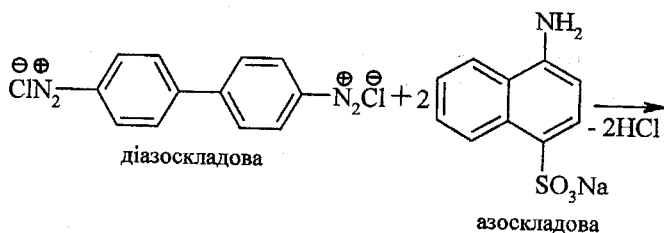
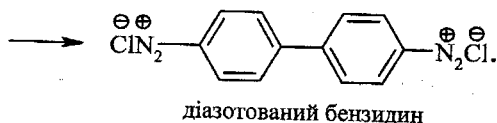
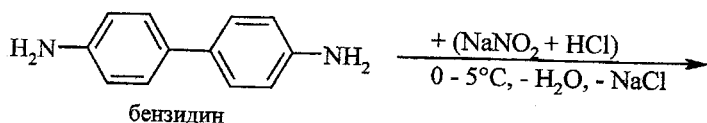
Азосполуки широко використовуються як барвники. При цьому їх забарвлення та його інтенсивність залежить від будови. Молекули азосполук містять хромофорні групи:



які беруть участь у процесі забарвлення, та ауксохромні групи:

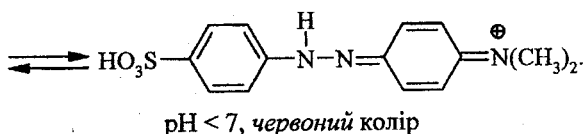
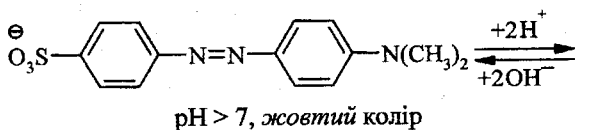
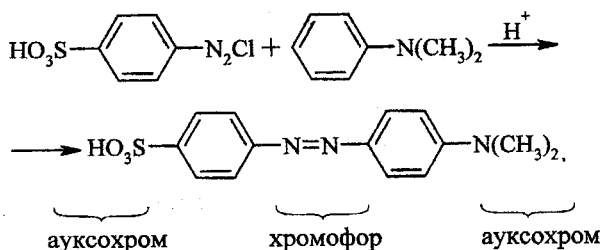
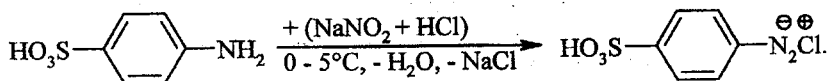


що посилюють забарвлення. Приклад – конго-червоний:



азосполука – конго-червоний

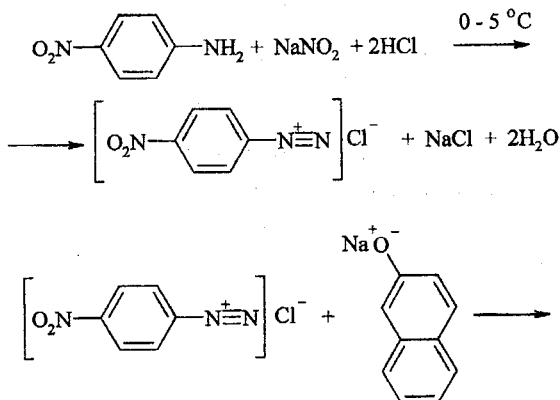
Добре знайомий аналітичний індикатор метиловий оранжевий, що змінює своє забарвлення під впливом рН середовища, також є азобарвником:

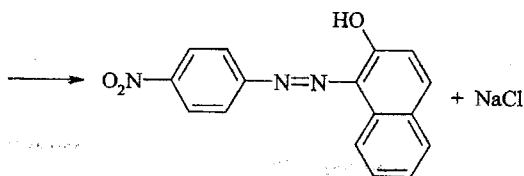


Такі сполуки широко використовують як кислотно-основні індикатори у аналітичній практиці.

5.6.1 β-Нафтолазо-п-нітробензол

Схема синтезу





Реактиви:

β-нафтол	0,007 моль
п-нітроанілін	0,007 моль
натрій нітрит	0,007 моль
натрій ацетат	2 г
хлоридна кислота ($\rho = 1,10$ г/мл)	3 мл
натрій гідроксид (8 %-ий розчин)	4 мл
натрій хлорид (20 %-ий розчин)	

Методика синтезу

Діазотування. Наважку п-нітроаніліну засипають в конічну колбу, розчиняють в 10 мл гарячої води, додають 1,5 мл хлоридної кислоти, охолоджують до 0 °С в льодяній бані і додають ще 1,5 мл хлоридної кислоти та 10 мл води. Розчин п-нітроаніліну діазотують, додаючи невеликими порціями при перемішуванні розчин натрій нітриту 0,007 моль в 4 мл води. Закінчення процесу визначають за йод-крохмальним індикатором. Реакційну суміш залишають при 0 °С на 30 хв, а потім додають розчин натрій ацетату, який містить 2 г солі в 7 мл води. Отримують розчин солі діазонію (розчин І).

Азосполучення. Наважку β-нафтолу 0,007 моль засипають в конічну колбу, додають 4 мл 8 %-го розчину натрій гідроксиду та 65 мл гарячої води. Розчин охолоджують і при перемішуванні додають до нього раніше отриману сіль діазонію (розчин І). Через 30 хв барвник відфільтровують, промивають 20 %-ним розчином натрій хлориду, водою і висушують на повітрі.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.18.

Таблиця 5.18 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	T _{кип} , °С	T _{пл} , °С	ρ, г/мл	п, моль	т, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. β -Нітроаніліновий червоний – кристалічна речовина яскраво-червоного кольору. Нерозчинна у воді.
Використання. Як азобарвник в промисловості.

Контрольні запитання

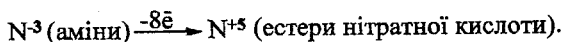
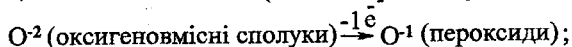
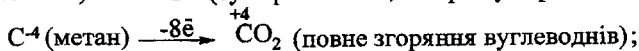
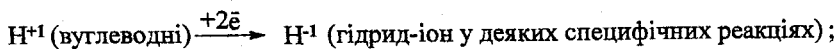
1. Яку реакцію називають реакцією діазотування? Наведіть приклади та схеми реакцій.
2. Наведіть механізм реакції діазотування.
3. Чому діазотування проводять при охолодженні реакційної суміші?
4. Яку реакцію називають реакцією азосполучення? Наведіть схему та приклади реакцій.
5. Наведіть механізм реакції азосполучення.
6. В якому середовищі і чому проводять реакцію азосполучення при використанні як азоскладової амінів? Фенолів?
7. Як впливає будова вихідного ароматичного аміну на стійкість солей діазонію?
8. Наявність яких груп у складі азосполук зумовлює їх забарвлення?
9. Наведіть схему синтезу метилового оранжевого.
10. Наведіть взаємоперетворення метилового оранжевого в залежності від pH розчину.

5.7 Окиснення

Введення атома Оксигену в молекулу органічної сполуки або вилучення атома Гідрогену при його заміщенні на Оксиген називається реакцією окиснення.

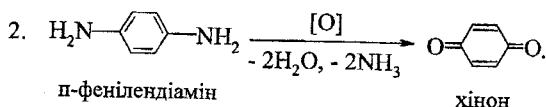
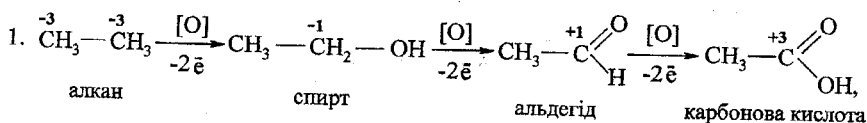
В більш загальному вигляді реакцію окиснення можна розглядати як процес зміни ступеня окиснення атома Карбону в органічній молекулі з урахуванням електронегативності хімічних елементів, що входять до її складу. Наявність в органічних молекулах ковалентного зв'язку викликає необхідність введення терміну "умовного ступеня окиснення" хімічних елементів, що входять до їх складу.

При цьому ступінь окиснення найбільш поширених елементів може змінюватися в межах:

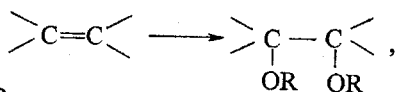


Але окисно-відновні реакції органічних сполук можуть бути пов'язані не лише зі зміною кількості атомів Оксигену у їх складі. Тому процес окиснення органічних сполук можна розглядати більш широко в реакціях заміщення, приєднання та елімінування [62 – 64].

Заміщення Гідрогену або інших атомів на Оксиген може проходити за такими схемами:

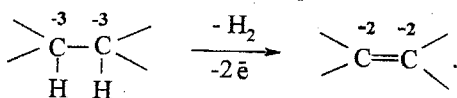


Приєднання до подвійного Карбон-Карбонового зв'язку та приєднання атома Оксигену до атомів Карбону змінної валентності:



де R = H, OC(=O)R₁.

Елімінування (відщеплення) Гідрогену з утворенням кратних зв'язків між атомами:



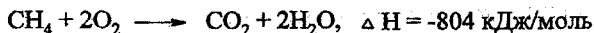
Найбільш поширеними окисниками є:

- кисень повітря (O₂ + Kat; Kat: Al₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, солі купруму, плумбуму, мангану та інші);
- калій перманганат (KMnO₄ в різних середовищах);
- натрій і калій дихромат (Na₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₇ широко використовують для окиснення первинних і вторинних спиртів до альдегідів та кетонів, відповідно);
- хромовий ангідрид (CrO₃ в розчині оцтової кислоти);
- нітратна кислота (HNO₃ (10 – 25 % мас) або HNO₃ (65 – 95 % мас) на холоді або при нагріванні);
- гідроген пероксид (H₂O₂ в різних середовищах).

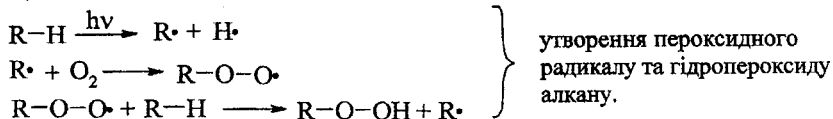
Розглянемо деякі конкретні приклади реакції окиснення органічних сполук.

Окиснення алканів може бути повним (горіння) та неповним (утворення спиртів, альдегідів, кетонів та карбонових кислот).

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

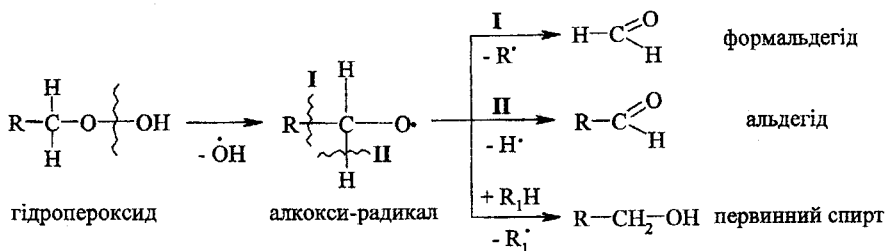


У випадку *неповного окиснення* (окисники: O_2 повітря, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; температура: $\sim 150 - 200^\circ\text{C}$; каталізатор: MnO_2 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) утворюється суміш окисеновмісних вуглеводнів: спиртів, альдегідів, кетонів та карбонових кислот. Механізм реакції радикально-ланцюговий (S_R):

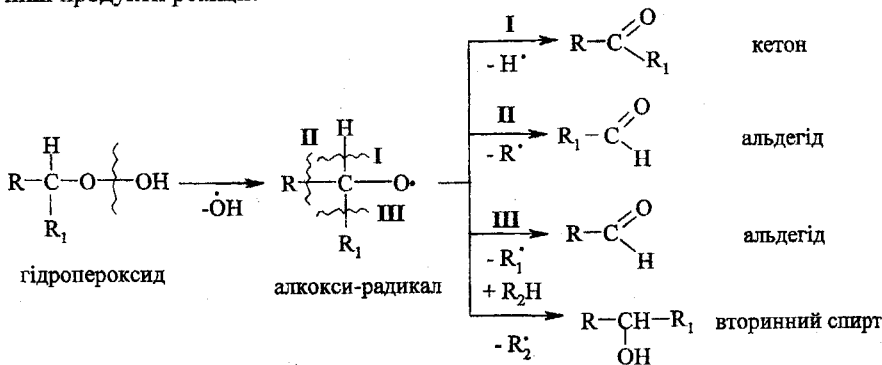


Стабільність гідропероксидів алканів в залежності від будови радикалу R змінюється в ряду: третинний > вторинний > первинний. Природа гідропероксиду алкану ROOH впливає на утворення продуктів реакції.

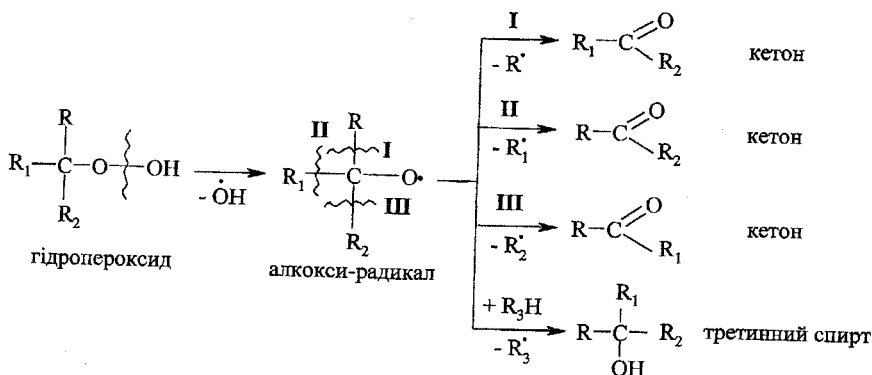
Первинні гідропероксиди при дисоціації зв'язку O-O утворюють алкокси-радикали, які далі окиснюються за схемою:



Вторинні гідропероксиди алканів утворюють при окисненні дещо інші продукти реакції:

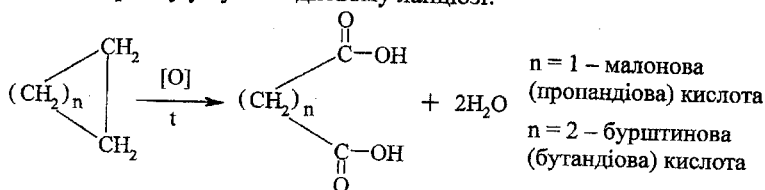


У випадку *третинних гідропероксидів* алканів реакція окиснення проходить за такою схемою:

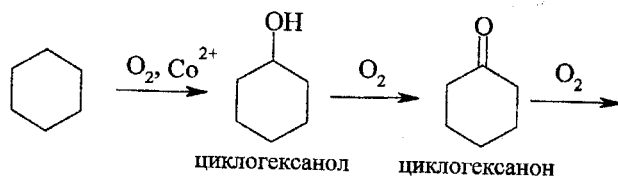


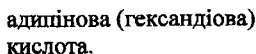
Особливості процесу окиснення

- гомолітичний розрив зв'язку С–С завжди проходить в β-положенні відносно атома Оксигену алкокси-радикалу (на схемах позначення I, II, III);
- спирти та альдегіди окиснюються далі до карбонових кислот або кетонів;
- окиснення циклоalkanів, як і у випадку парафінів, проходить в „жорстких” умовах з утворенням циклічних кетонів, спиртів, а також дикарбонових кислот при розриві циклу та збереженні загальної кількості атомів Карбону у вуглеводневому ланцюзі:

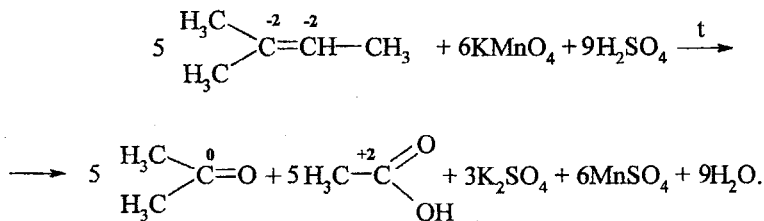


Промислове значення має добування адипінової кислоти окисненням циклогексану в присутності каталізатора (нафтенату кобальту або мангану):

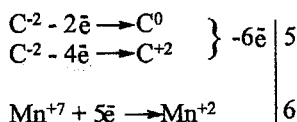


[illegible]

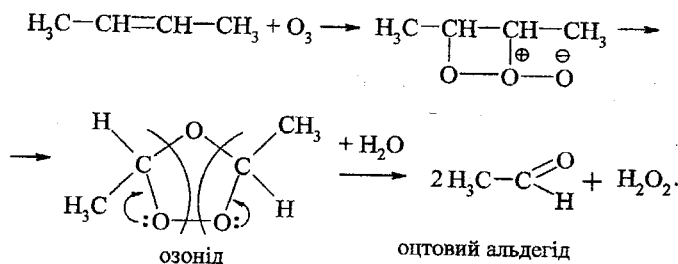
Окиснення алкенів із розривом подвійного зв'язку. Реакція відбувається в жорстких умовах із використанням сильних неорганічних окисників (калій перманганату або дихромату в середовищі концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні):



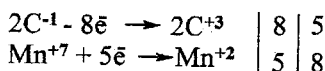
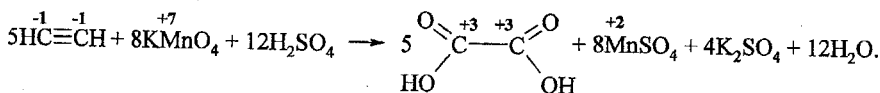
Електронний баланс реакції:



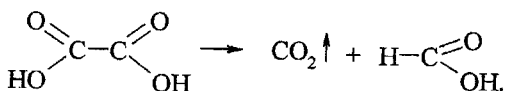
Алкени окиснюються під дією озону (озоноліз):



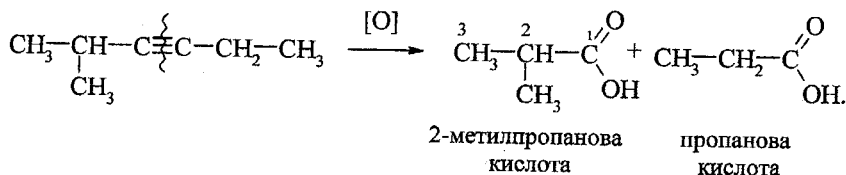
Реакції окиснення алкінів відбуваються під дією сильних окисників (KMnO_4 , O_3) в кислому, лужному або нейтральному середовищах:



Щавлева кислота при нагріванні декарбоксилюється з утворенням мурашиної кислоти:

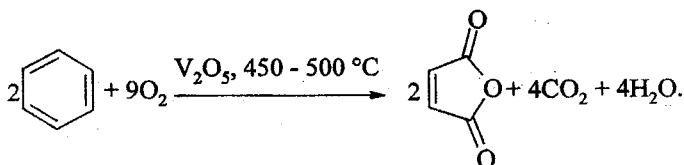


Дизаміщені похідні алкінів теж окиснюються з розривом потрійного зв'язку:



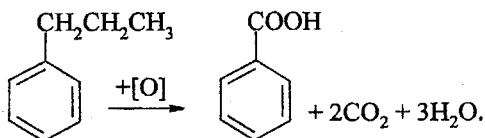
Цю реакцію алкінів можна використовувати для визначення будови алкінів, аналізуючи карбонові кислоти, які при цьому утворюються.

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



малейновий ангідрид

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

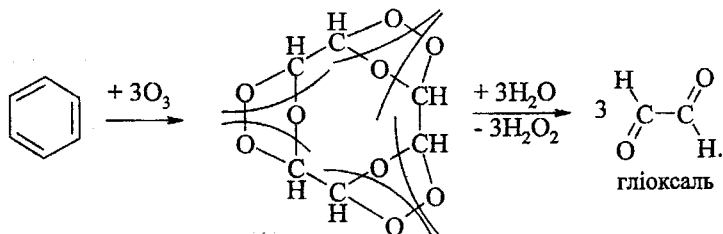


н-пропілбензол бензойна кислота

Особливості окиснення гомологів бензолу

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

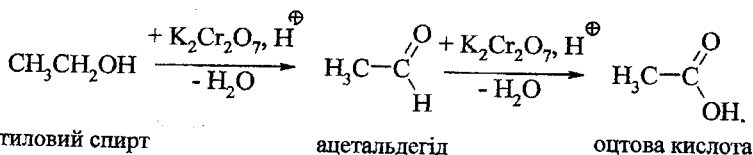
Арени взаємодіють із озonom за схемою:



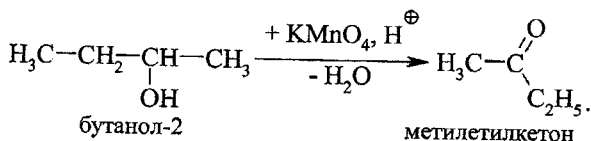
триозонід бензолу,
нестійка вибухонебезпечна сполука

Окиснення спиртів проводять, як правило, сильними окисниками: ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$), CrO_3 , ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$), киснем повітря (у промисловості). При цьому окиснюється атом Карбону, який безпосередньо зв'язаний із гідроксильною групою, тому в залежності від будови спирту (первинний, вторинний або третинний), утворюються різні продукти реакції.

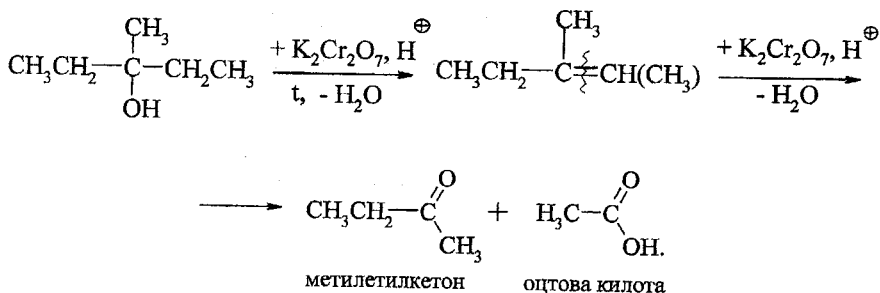
Первинні спирти окиснюються в залежності від умов реакції за схемою:



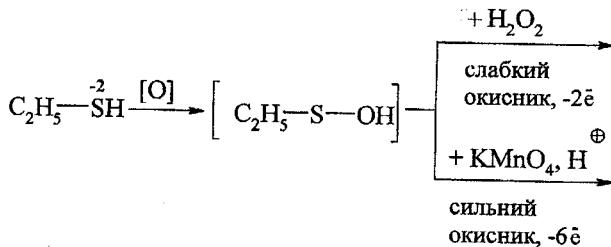
Вторинні спирти окиснюються до кетонів:

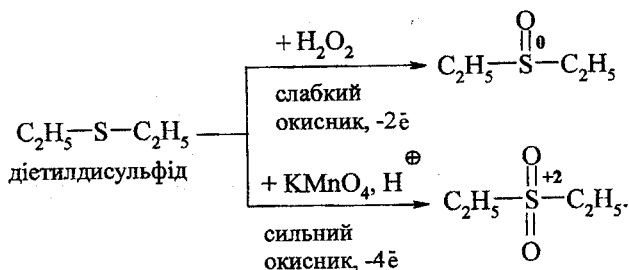
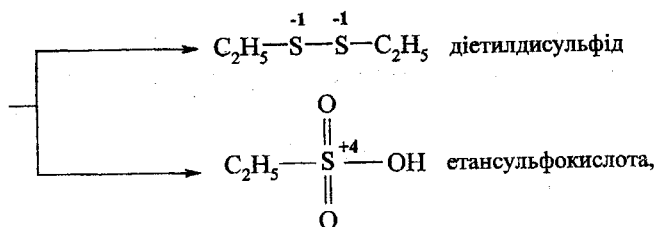


Третинні спирти окиснюються в жорстких умовах спочатку з утворенням алкенів, а потім, з розривом подвійного зв'язку, до кетонів та карбонових кислот з меншим, ніж у молекулі вихідного спирту, числом атомів Карбону:

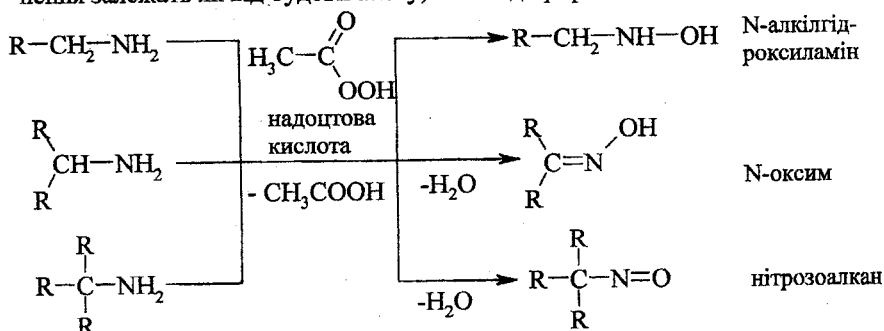


Тиоспирти (меркаптани та тіоетери (сульфіди)) окиснюються досить легко за атомом Сульфуру і, залежно від умов проведення реакції, утворюють різні сполуки:

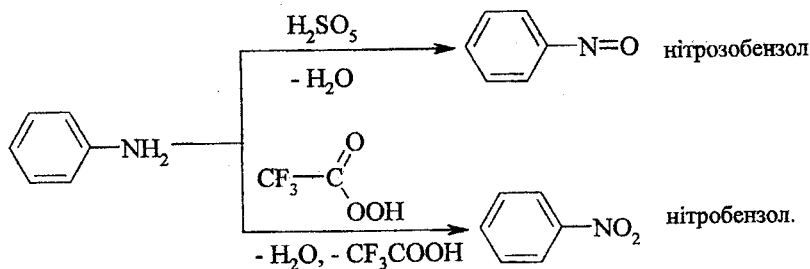




Аміни окиснюються різними окисниками. Продукти реакцій окиснення залежать як від будови аміну, так і від природи окисника:

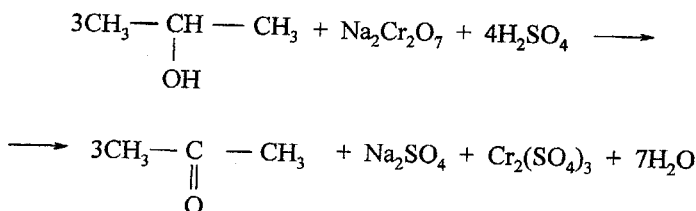


Первинні ароматичні аміни окиснюються кислотою Каро – H_2SO_5 до нітрозосполук, а трифторнадоцтовою кислотою – до нітропохідних аренів:



5.7.1 Ацетон

Схема синтезу



Реактиви:

спирт ізопропіловий ($\rho = 0,7851$ г/мл)	0,26 моль
натрій дихромат	15 г
сульфатна кислота ($\rho = 1,84$ г/мл)	18 мл

Методика синтезу. В двугорлову колбу, оснащену крапельною воронкою і зворотним холодильником, поміщають 0,26 моль ізопропілового спирту. В конічній колбі готують хромову суміш: розчиняють 15 г натрій дихромату в 60 мл води і змішують отриманий розчин з 18 мл концентрованої сульфатної кислоти (**обережно додають кислоту в водний розчин натрію дихромату**). Отриману хромову суміш з крапельної воронки невеликими порціями (по 1 – 2 мл) доливають в колбу. Окиснення супроводжується сильним нагріванням реакційної маси. Після додавання хромової суміші колбу нагрівають на водяній бані впродовж 10 хв.

Виділення продукту. Після охолодження реакційну суміш переносять в колбу Вюрца з холодильником Лібіха і відганяють ацетон на водяній бані, збираючи фракцію з $T_{\text{кип}} = 55 - 58^\circ\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.19.

Таблиця 5.19 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

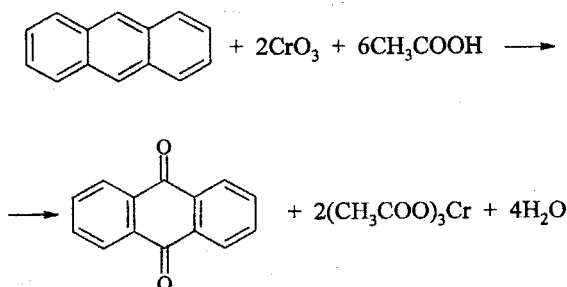
Характеристика кінцевого продукту. Ацетон – безбарвна прозора рідина з характерним запахом. Змішується з водою в усіх співвідношеннях $T_{\text{пл}} = -95,35^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 56,24^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7908$, $n_D^{20} = 1,3558$.

Токсичність. Наркотична речовина, яка послідовно вражає всю центральну нервову систему. $\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 200 \text{ мг/м}^3$, $\text{ЛД}_{50} = 3800 \text{ мг/кг}$.

Використання. Як розчинник багатьох органічних речовин, в першу чергу ацетилену, нітро- та ацетилцелюлози; є сировиною для синтезу великої кількості сполук.

5.7.2 Антрахінон

Схема синтезу



Реактиви:

антрацен	0,05 моль
хромовий ангідрид	0,03 моль
льодяна оцтова кислота ($\rho = 1,049 \text{ г/мл}$)	30 мл

Методика синтезу

Приготування розчину хромового ангідриду. Розтертий у ступці хромовий ангідрид зважують і розчиняють в 10 мл льодяної оцтової кислоти. Потім додають невелику кількість води до повного розчинення ангідриду та переносять розчин у крапельну воронку.

Окиснення антрацену до антрахінону. Плоскодонну колбу на 200 мл через насадку з'єднують із зворотним холодильником та крапельною воронкою. В колбу завантажують суміш антрацену з 20 мл оцтової кислоти і нагрівають її до кипіння. Далі з крапельної воронки невеликими порціями протягом 20 хв додають приготовлений розчин хромового ангідриду.

Виділення продукту. Суміш нагрівають ще 20 хв, а потім обережно її виливають в конічну колбу з 50 мл холодної води. Антрахінон утворює осад, який відфільтровують на воронці Бюхнера з допомогою вакуумного фільтрування.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.20.

Таблиця 5.20 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Таблиця 5.20 – Власивості вихідних речовин і продуктів реакції								
Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

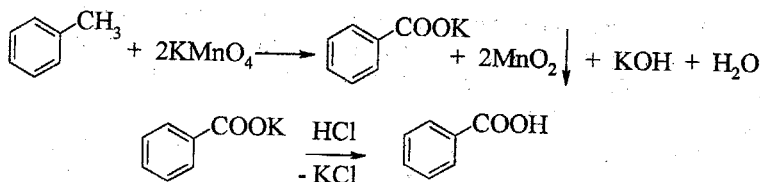
Характеристика кінцевого продукту. Антрахінон – світло-жовті ромбічні кристали. Розчиняється в нітробензолі, аніліні і гарячому толуолі; малорозчинний в спирті; в H₂SO₄ конц. розчиняється з утворенням жовтого забарвлення, T_{пл} = 286 °C, T_{кип} = 379 °C, d₄²⁰ = 1,348.

Токсичність. Викликає екзему та бронхіальну астму. ГДК_{р.з.} = 5 мг/м³, ЛД₅₀ = 3500 мг/кг

Використання. У виробництві антрахінонових барвників, антиоксидантів, інгібіторів (inhibitors) полімеризації (polymerization), в паперовій промисловості для підвищення міцності целюлозних волокон.

5.7.3 Бензойна кислота

Схема синтезу



Реактиви:

толуол (ρ = 0,867 г/мл)	0,011 моль
калій перманганат	3,4 г
хлоридна кислота (ρ = 1,19 г/мл)	
спирт етиловий	5 мл
щавлева кислота	0,5 г
індикатор конго-червоний	

Методика синтезу. В круглодонну колбу, оснащену зворотним кульковим холодильником, вносять 0,011 моль толуолу, 3,4 г тонкоподрібненого калій перманганату і 75 мл води. Колбу нагрівають на водяній бані протягом 2 годин. Якщо розчин після нагрівання зберігає рожеве забарвлення, то до гарячої, але не килючої реакційної суміші, через холодильник обережно додають 3 – 5 мл етилового спирту або 0,5 г щавлевої кислоти.

Після закінчення реакції безбарвний розчин охолоджують, осаджений манган(IV) оксид відфільтровують і промивають на фільтрі киплячою водою (2 порціями по 15 мл). Промивні води об'єднують з фільтратом і упарюють на водяній бані до об'єму 10 – 15 мл. Якщо знову випадає осад манган(IV) оксиду, його відфільтровують.

Виділення продукту. До упареного розчину калій бензоату краплями додають концентровану хлоридну кислоту до кислої реакції за конго-червоним. Виділений осад бензойної кислоти відфільтровують, промивають невеликою кількістю холодної води (10 мл) і висушують на повітрі.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.21.

Таблиця 5.21 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	п, моль	м, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Бензойна кислота – безбарвна кристалічна речовина зі слабким запахом. Погано розчинна в холодній воді, етері, добре – в спирті, оцтовій кислоті, піридині, T_{пл} = 122 °C, T_{кип} = 249 °C, d₄²⁰ = 1,2659, n_D²⁰ = 1,5397.

Токсичність. Проявляє слабку наркотичну дію, але меншу ніж у бензолу; діє на центральну нервову систему та органи кровотворення. ЛД₅₀ = 1700 мг/кг.

Використання. В синтезі барвників різних класів, фармацевтичних препаратів; сировина для отримання капролактаму; добавка до бензинів для підвищення октанового числа (octane number).

Контрольні запитання

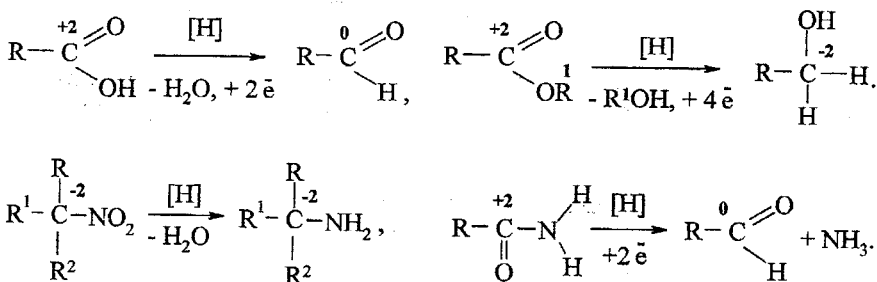
1. Яку реакцію називають реакцією окиснення? Як змінюється ступінь окиснення найбільш поширених елементів в молекулах органічних речовин?
2. При протіканні яких реакцій відбувається окиснення органічних речовин? Як змінюється ступінь окиснення атома Карбону в ряду: насичений вуглеводень – спирт – альдегід – карбонова кислота?
3. Назвіть речовини, які використовуються як окисники в процесах окиснення органічних речовин.
4. Наведіть схему та механізм реакції окиснення етану до етаналою.

5. Наведіть схему та механізм реакції окиснення пропану до диметилкетону.
6. Наведіть схему та механізм реакції окиснення метилпропану до 2-метил-2-пропанолу.
7. Наведіть рівняння реакції окиснення пропену калій перманганатом. Поставте коефіцієнти методом електронного балансу. Які продукти утворюються при озонолізі пропену?
8. За яких умов окиснюються бензол та його гомологи? З яких вихідних речовин можна отримати бензойну кислоту: бензол, толуол, етилбензол, *p*-ксилол? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
9. Які продукти утворюються при окисненні 1-пропанолу; 2-пропанолу; 2-метил-2-пропанолу? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
10. Як впливає природа окисника та будова аміну на продукти їх окиснення?

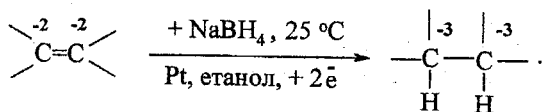
5.8 Відновлення

Приєднання Гідрогену до кратних зв'язків молекули органічної сполуки або вилучення атома Оксигену, його заміщення на Гідроген називається реакцією відновлення. Відновлення – це складова загальної окисно-відновної реакції, тому необхідно вивчити загальні положення стосовно таких реакцій, які викладено в підрозділі 5.7 "Окиснення". Процеси відновлення органічних сполук проходять в результаті реакцій заміщення, приєднання та елімінування [65 – 69].

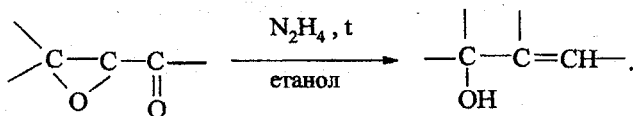
Заміщення Оксигену або інших атомів на атом Гідрогену:



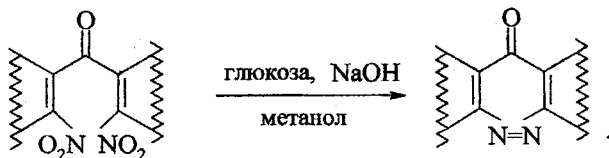
Приєднання атома Гідрогену до кратних зв'язків (реакція Брауна):



або одночасне приєднання Гідрогену та заміщення атома Оксигену у випадку α , β -епоксикетонів (реакція Уортона):

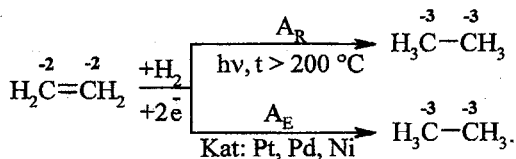


Елімінування одного або декількох атомів Оксигену з утворенням циклу:

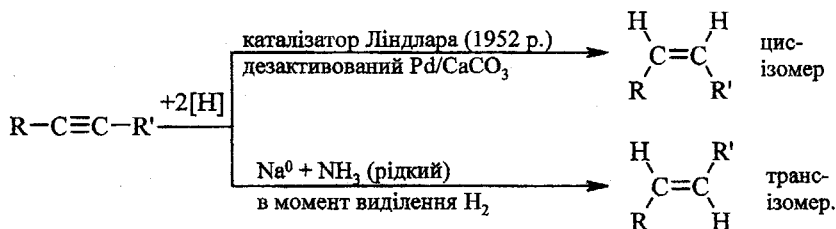


Розглянемо деякі конкретні приклади реакції відновлення.

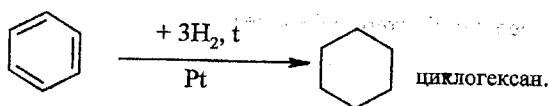
Гідрування (гідрогенізація) алкенів у більшості випадків відбувається при дії каталізаторів платинової групи (Pt, Pd, Ni). В залежності від умов проведення реакція може відбуватись за механізмом радикального (A_R) або електрофільного (A_E) приєднання:



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

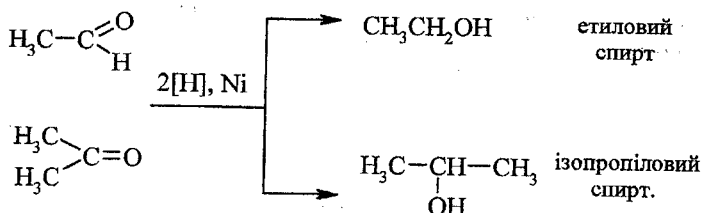


Реакція гідрування для *аренів* малохарактерна і потребує більш жорстких умов, ніж у випадку алкенів та алкінів.



Реакція відбувається до повного насичення ароматичного ядра та утворення циклогексану, тому зупинити її на стадії часткового гідрювання неможливо.

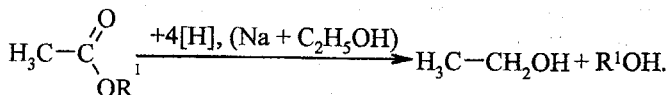
Відновлення альдегідів та кетонів. Каталітичне гідрювання можна проводити за різних умов, отримуючи первинні або вторинні спирти:



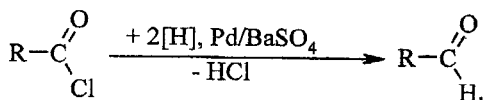
Реакції відновлення аліфатичних та ароматичних карбонових кислот відбуваються важко. Але під дією літій тетрагідроалюмінату LiAlH_4 вони досить легко відновлюються до відповідних спиртів:



Похідні карбонових кислот відновлюються значно легше – відновлення естерів за Буво-Бланом (1903 р.):



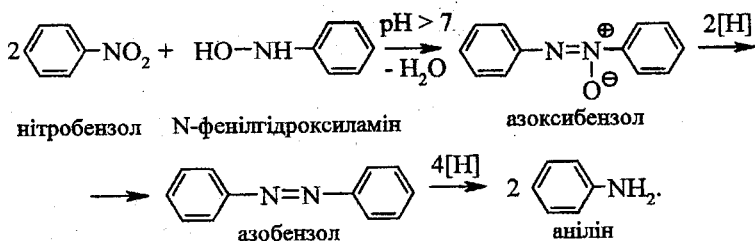
Відновлення хлороангідридів за Роземундом (1918 р.):



Реакція відновлення нітроаренів залежить від pH середовища та природи відновника. В нейтральному та кислому середовищі (відновники $\text{Fe} + \text{HCl}$; $\text{Sn} + \text{HCl}$; Sn) реакція відбувається за схемою:

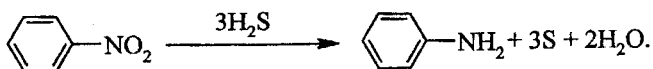


а в лужному середовищі інтермедіати реакції легко інші:



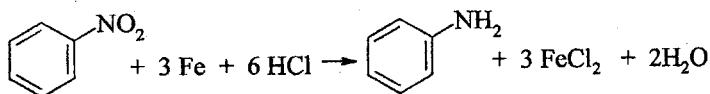
В лужному середовищі відновником є $\text{Zn} + \text{NaOH}$.

В промисловості велике значення має реакція Зініна (1842 р.):



5.8.1 Анілін

Схема синтезу



Реактиви:

нітробензол ($\rho = 1,1986$ г/мл)	0,05 моль
залізна стружка	0,2 моль
хлоридна кислота ($\rho = 1,19$ г/мл)	33,3 мл
натрій гідроксид (40 %-ий розчин)	
натрій гідроксид	10 г
діетиловий етер	30 мл
натрій хлорид	20 г
пил цинковий	1 г

Методика синтезу. В круглодонній колбі із зворотним повітряним холодильником змішують 0,05 моль нітробензолу і 0,2 моль залісної стружки. Далі при постійному струшуванні невеликими порціями додають 33,3 мл концентрованої хлоридної кислоти. При інтенсивному протіканні реакції проводять охолодження на водяній бані. Після додавання хлоридної кислоти колбу періодично струшують і нагрівають на водяній бані протягом 30 хв. Відсутність запаху гіркого мигдалю, характерного для нітробензолу, свідчить про закінчення реакції відновлення.

Гарячу суміш обережно нейтралізують 40 %-им розчином натрій гідроксиду до лужної реакції середовища за червоним лакмусовим папером. Анілін відганяють з водяною парою (до прозорого розчину).

Виділення продукту. До отриманого розчину додають насичений розчин натрій хлориду (на 100 мл розчину беруть 20 г солі) і відділяють анілін в ділительній воронці.

Анілін, який залишився у водному розчині, екстрагують етером (трыома порціями по 10 мл). Етерну витяжку додають до аніліну, висушують гранульованим натрій гідроксидом і відганяють етер. Потім в колбу вносять цинковий пил, відганяють анілін з повітряним холодильником і відбирають фракцію з $T_{\text{кип}} = 182 - 184^\circ\text{C}$.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.22.

Таблиця 5.22 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

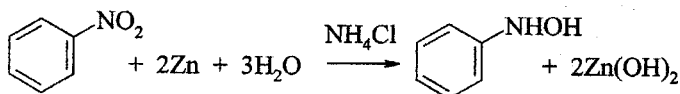
Характеристика кінцевого продукту. Анілін – найпростіший ароматичний амін, безбарвна рідина з характерним запахом. Змішується у всіх співвідношеннях зі спиртом, етером, бензолом; розчинний в більшості органічних розчинників; $T_{\text{пл}} = -6,15^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$, $d_{15}^{15} = 1,0268$, $n_D^{20} = 1,5863$.

Токсичність. Перетворює гемоглобін в метгемоглобін. Токсичний. $\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 0,1 \text{ мг/м}^3$, $\text{ЛД}_{50} = 550 \text{ мг/кг}$.

Використання. У виробництві барвників, вибухових речовин, проявників для фотографій, прискорювачів вулканізації каучуку, фармацевтичних препаратів та пестицидів.

5.8.2 Фенілгідроксиамін

Схема синтезу



Реактиви:

нітробензол ($\rho = 1,1986$ г/мл)	0,07 моль
цинковий пил	12,5 г
амоній хлорид	4,5 г
натрій хлорид	50 г

Методика синтезу. У фарфоровому стакані, оснащеному механічною мішалкою і термометром, в 135 мл води розчиняють 4,5 г амоній хлориду і додають 0,07 моль нітробензолу. Протягом 15 хв до суміші при постійному перемішуванні поступово додають 12,5 г цинкового пилу. Якщо цинковий пил активний, температура суміші самовільно підвищується до 60 – 65 °С. За необхідності реакційну масу нагрівають до цієї температури на водяній бані. Після додавання цинкового пилу вміст стакана перемішують протягом 15 хв до закінчення реакції, про що свідчить зникнення запаху нітробензолу і пониження температури реакційної суміші.

Теплий розчин фільтрують в конічну колбу об'ємом 200 мл через скляну воронку, осад промивають 20 мл гарячої води. Потім додають до фільтрату 50 г натрій хлориду і поміщають колбу в кристалізатор з охолоджувальною сумішшю (лід – натрій хлорид).

Виділення продукту. Фенілгідроксиамін виділяється у вигляді довгих світло-жовтих голок, які відфільтровують під вакуумом і сушать на фільтрувальному папері при температурі 40 – 50 °С.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 5.23.

Таблиця 5.23 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	п, моль	м, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Фенілгідроксиамін – безбарвна тверда речовина. Легко розчиняється в етері, спирті, хлороформі, гарячому бензолі, обмежено в воді; $T_{\text{пл}} = 82$ °С.

Використання. В органічному синтезі, для отримання пестицидів, фармхімпрепаратів.

Контрольні запитання

1. Яку реакцію називають реакцією відновлення? При протіканні яких реакцій відбувається відновлення органічних речовин?

2. До яких сполук відновлюються алкени, карбонові кислоти, естери, нітросполуки?
3. За яких умов відбуваються реакції гідрування алкенів, алкінів і аренів?
4. Як здійснити перетворення пропін – пропен – пропан? Наведіть схеми реакцій та зазначте умови їх протікання.
5. За яких умов відновлюються карбонові кислоти? Наведіть схему відновлення оцтової кислоти.
6. Які продукти утворюються при відновленні етилацетату за Буво-Бланом? Наведіть рівняння реакції.
7. Наведіть схему реакції відновлення хлорангідриду оцтової кислоти за Роземундом. Який спирт утвориться при каталітичному гідруванні продукту цієї реакції?
8. У якому середовищі відновлення нітробензолу цинком відбувається через стадію утворення азобензолу? Наведіть схему реакції.
9. Наведіть схему реакції відновлення нітробензолу цинком в присутності хлоридної кислоти.
10. Який продукт отримують відновленням нітробензолу цинком в присутності амоній хлориду? Наведіть схему реакції.

СПЕЦІАЛЬНИЙ ПРАКТИКУМ. ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ РЕЧОВИН ЯК ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ПРОМИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Згідно з основними положеннями запропонованої одним із авторів цього посібника концепції поводження, утилізації та знешкодження токсичних викидів та відходів гірничо-добувної, металургійної, хімічної, коксо-хімічної, машинобудівної галузі, теплоенергетики та переробної промисловості, промислові відходи необхідно розглядати та використовувати як цінну вторинну сировину [70 – 73]. Комплексний підхід полягає в тому, що відходи одних підприємств використовують на інших, створюючи замкнені технологічні цикли (цикл в циклі) з мінімізацією відходів на заключній стадії. Для впровадження у виробництво таких процесів виникла нагальна потреба не лише в їх дослідженні, а і у підготовці фахівців екологічного профілю, які в майбутньому будуть покликані вирішувати ці задачі.

Даний спеціальний практикум вкпочає хімічну переробку (модифікування) діючих речовин деяких технічних об'єктів (наприклад, непридатних пестицидних препаратів ТМТД та ТХАН, де вміст діючих речовин складає 80 – 90 % мас) і не стосується самої технології вилучення таких діючих речовин. В такому разі ми маємо справу зі звичайними хімічними речовинами категорії «технічний». Але, не зважаючи на це, спеціальний практикум передбачає обов'язкове вивчення більш суворих та специфічних вимог та обов'язкових правил з техніки безпеки при роботі з такими речовинами в хімічній лабораторії.

6.1 Правила роботи з пестицидами в хімічній лабораторії

1. Під час роботи в лабораторії необхідно зберігати чистоту, типу, дотримуватись правил техніки безпеки. Хаотичність, поспішність або неакуратність інколи приводять до нещасних випадків. Для запобігання цьому **забороняється стороннім особам відвідувати студентів, які працюють в лабораторії та відволікати їх.**
2. Під час роботи з пестицидами не можна палити цигарки, через те, що нікотин часто знижує сприйняття появи запахів токсичних речовин. **В лабораторії не можна пити воду і вживати харчові продукти.**
3. Необхідно **терміново попереджати лаборанта чи викладача про появу пошкоджень** (електричних провідників, водопровідної системи, лабораторної апаратури, приладів, аналітичних терезів, вакуум-насосів, витяжної вентиляції тощо).

4. Категорично забороняється студенту одному працювати в лабораторії без присутності лаборанта або викладача.
5. Працювати з пестицидами дозволяється тільки в спецодязі (в халатах з щільної тканини). Забороняється виходити з приміщення кафедри в спецодязі.
6. Всі роботи з пестицидами необхідно проводити тільки в витяжних шафах з ввімкненою вентиляційною тягою і напівзакритими шторами. Вивозити пестициди і їх розчини з витяжної шафи заборонено. Не дозволяється розміщення у витяжних шафах сторонніх предметів (книжок, зошитів, ручок тощо). Оформлення лабораторних робіт в робочих зошитах необхідно проводити тільки на письмових столах.
7. Перед тим як приступити до синтезу необхідно:
 - ознайомитись з методикою синтезу;
 - підготувати робоче місце: всі необхідні препарати, реактиви, дистильовану воду (distilled water), хімічний посуд та інший допоміжний матеріал розмістити ближче до місця роботи;
 - перевірити правильність зборки лабораторних установок, герметичність їх з'єднуючих вузлів і кранів, міцність кріплення на штативах;
 - при необхідності включити електрообігрів, опустити у нижнє положення штору шафи, щоб захистити обличчя від розбризкування рідини, газу і можливих осколків та приступити до виконання синтезу.
8. Для проведення синтезу пестициди необхідно брати у невеликих кількостях. Порошкоподібні препарати переносити в колбу шпателем, рідкі – мірним циліндром (причому для кожного препарату повинен бути індивідуальний скляний посуд), після цього колбу з пестицидом негайно щільно закрити, а потім скласти установку.
9. Зважувати пестициди можна лише в заздалегідь відтарованому посуді. Не можна відбирати залишки чи досипати недостатню кількість пестициду руками. При зважуванні рідких речовин необхідно використовувати закритий посуд. Не можна допускати попадання пестицидів на чашки терезів і столи, випадково розсипані чи розлиті препарати необхідно негайно знешкодити (розчином лугу, калій перманганату та ін.) і видалити їх фільтрувальним папером. Великі кількості пестицидів необхідно зважувати тільки у витяжній шафі.
10. На аналітичних терезах не можна зважувати у відкритому посуді розчини амоніаку, концентровані кислоти (нітратну, хлоридну, оцтову), фосфор (III та V) хлорид і леткі речовини, які можуть в пароподібному стані негативно впливати на матеріал, з якого виготовлені терези.
11. Для додавання розчинників і реактивів використовувати крапельниці чи піпетки.

12. **Перемішувати розчин пестицидів можна легким постукуванням по стінках хімічного посуду або скляною паличкою; не можна при струшуванні закривати отвір пробірки пальцем.**
13. **Нагрівати пестициди в лугах чи кислотах до 90 °С необхідно на водяній бані, а кип'ятіння проводити в тиглях на азбестовій сітці.**
14. **Категорично забороняється нагрівати і кип'ятити розчини пестицидів на відкритому полум'ї пальника.**
15. **При проведенні синтезів необхідно користуватися лише спеціальними пластмасовими промивалками.**
16. **При екстрагуванні пестицидів з рослинних субстратів і ґрунту етером, хлороформом, ацетоном та іншими легкозаймистими речовинами необхідно слідкувати, щоб поблизу не було вогню чи ввімкнених електроприладів.**
17. **Для визначення специфічності запаху пестицидів рухом руки обережно направляють до себе пари і газ, не вдихаючи при цьому глибоко, не нахилиючись над препаратом.**
18. **Після закінчення синтезу використаний посуд необхідно помити водою, реактиви розмістити на полиці, газ і воду відключити.**
19. **Розчини пестицидів і воду, отриману при митті використаного посуду, категорично забороняється виливати в загальну каналізаційну систему; їх необхідно зливати в спеціальні ємності, які знаходяться у витяжних шафах, і містять знешкджувальні розчини. Тверді відходи (фільтри, розбиті пробірки тощо) також необхідно збирати в призначений для цієї мети посуд, а не в загальні корзини для сміття.**
20. **Після закінчення роботи необхідно зняти халати і обов'язково вмити руки з милом чи іншими миючими засобами (ОП-7, ОП-10, содою та ін.).**
21. **Миття хімічного посуду після токсичних і шкідливих речовин потребує певних навиків, тому його необхідно проводити у спеціальних раковинах у витяжній шафі після попереднього знешкдження залишків препаратів. Посуд, забруднений препаратами групи хлор- і фосфорорганічних сполук, необхідно витримувати протягом 24 годин у 5 – 10 %-му розчині лугу; після меркурійорганічних сполук посуд замочують на 10 – 12 годин у 5 – 10 %-му розчині лугу, а потім переносять на 6 годин в 1 – 2 %-ий розчин калій перманганату; після карбамінових препаратів посуд замочують в 1 %-му розчині калій перманганату, підкисленому хлоридною кислотою (5 мл HCl на 1 л KМnO₄).**
22. **Як миючі засоби, залежно від властивостей забруднювачів, можна використовувати соду, мило, пральні порошки, хромову суміш, луги, кислоти та органічні розчинники. Поводитись з хромовою сумішшю, кислотами та лугами необхідно надзвичайно обережно, уникати попадання їх в очі, на шкіру та одяг.**

23. При роботі з пестицидами не можна допускати навіть незначної необережності і неуважності. **Ретельне дотримання вимог безпеки необхідне не тільки для досягнення особистої безпеки, але і є обов'язковим стосовно співробітників.**
24. Особливу обережність потрібно проявляти при роботі з такими пестицидами, як бромистий метил, гліфтор, зоокумарин, ратлядан, препарат 242, цинк фосфід, меркурійорганічні препарати та органічні сполуки фосфору.

6.2 Перша допомога при нещасних випадках

1. При випадковому попаданні пестицидів та їдких реактивів на шкіру чи в організм людини необхідно негайно надати першу допомогу постраждалому, використовуючи необхідні медикаменти, наявні в аптечках лабораторії.
2. При термічних опіках I ступеня (почервоніння, незначна припухлість) обпечене місце слід тривалий час змочувати розчином етилового спирту чи калій перманганату, потім нанести мазь проти опіків. При опіках II і III ступеня накладають стерильну пов'язку і закривають обпечене місце стерильною тканиною.
3. При попаданні лугу і кислоти на шкіру обпечене місце слід промити під струменем води, потім накласти ватно-марлевий тампон, змочений: при опіках лугом – 1 %-ним розчином оцтової кислоти, при опіках кислотою – 2 %-ним розчином натрій гідрогенкарбонату.
4. При порізах і подряпинах краї рани необхідно змастити йодом і накласти стерильну пов'язку.
5. Краплі пестицидів, що потрапили на шкіру, видаляють, а не розмазують і не втирають, ватою чи шматком бинту, обмивають теплим 2 %-ним розчином питної соди чи води з милом.
6. При попаданні пестицидів в очі ретельно промивають їх дистильованою водою і закачують 1 – 2 краплі 30 %-го розчину натрій альбуциду або накладають на повіки альбуцидну мазь.
7. При випадковому попаданні пестицидів в організм через шлунково-кишковий тракт, необхідно негайно викликати блювання. Для цього постраждалому спочатку дають випити декілька стаканів теплої води, потім слабко рожевий розчин калій перманганату або мильної води (за необхідністю подразнюють задню стінку гортані).
8. Для знешкодження пестициду, що потрапив в шлунок, постраждалому дають нейтралізуючі, поглинальні засоби. Їх вибір залежить від хімічної природи діючої речовини пестициду, що потрапив до організму:
 - при отруєнні фосфорорганічними сполуками шлунок промивають 1 – 2 %-ним розчином натрій карбонату або 12 – 15 %-ною суспензією

активованого вугілля (по півстакана через 1 – 2 години), або суспензією чистої крейди, дають випити бесалол (бекарбон);

- для знезараження хлоровмісних препаратів приймають всередину водну суспензію активованого вугілля (2 столові ложки на 1 стакан води);

- у випадку отруєння меркурійорганічними препаратами шлунок промивають білковою водою (2 яєчних білки на 3 – 4 стакана води), 0,5 %-ним розчином таніну чи суспензією активованого вугілля;

- купрумвмісні препарати, що потрапили в шлунок, знешкоджують 0,1 %-ним розчином калій перманганату, 1 – 2 %-ним розчином жовтої кров'яної солі, таніном, білковою водою;

- при отруєнні цинк фосфідом білкова вода і молоко протипоказані, в цьому випадку слід використовувати 0,1 %-ний розчин купрум сульфату або 0,1 – 0,25 %-ний розчин калій перманганату.

9. Після прийняття протиотрути у всіх випадках приймають 25 г послаблювальної солі (натрій сульфату та ін).
10. Категорично забороняється при отруєнні фтор-, хлорорганічними сполуками і цинк фосфідом як послаблювальне приймати касторове масло.
11. При втраті свідомості дають понюхати нашатирний спирт (ammonia spirit), а при різкому зниженні чи припиненні дихання необхідно зробити штучне дихання і не допустити переохолодження організму.
12. При загальній слабкості та погіршенні роботи серця рекомендується випити міцний чай чи каву.
13. У всіх випадках отруєння, після надання першої допомоги, необхідно викликати лікаря.

Перед початком лабораторного практикуму потрібно ознайомитись з правилами роботи з пестицидами в лабораторії, способами надання першої допомоги при нещасних випадках, а також з діючими санітарними правилами збереження, транспортування і використання пестицидів у сільському господарстві та зі списком хімічних і біологічних засобів боротьби із шкідниками, хворобами рослин і бур'янами, регуляторів росту рослин, дозволених для використання у сільському господарстві. До лабораторно-практичних занять допускаються студенти, які склали залік з техніки безпеки і розписались в журналі інструктажу. Вагітні і жінки, які годують дітей, від безпосередньої роботи з пестицидами звільняються.

6.3 Хімічна переробка (модифікування) діючих речовин непридатних пестицидних препаратів

Пестицидні препарати – це збірний термін, що охоплює всі хімічні речовини, які використовують для боротьби з різними видами шкідливих

організмів. До пестицидних препаратів відносять також регулятори росту рослин та регулятори росту комах.

Заборонені до застосування та непридатні до використання пестицидні препарати (непридатні пестицидні препарати) – препаративні форми хімічних речовин, що використовуються для боротьби з різними видами шкідливих організмів, які у зв'язку з високою токсичністю, або великими нормами витрат, зняті з виробництва та замінені на нові, більш екологічні препаративні форми, а також препарати із пошкодженою тарою або простроченим терміном зберігання та використання. При цьому непридатні пестицидні препарати в залежності від умов їх зберігання (на-явність назв пестицидних препаратів на тарній упаковці; місця та дати випуску препарату; терміну використання) класифікують таким чином:

- пестицидні препарати категорії "А" (препаративні форми хімічних речовин, які заборонені і зняті з виробництва);
- пестицидні препарати категорії "Б" (препаративні форми хімічних речовин, які непридатні до використання);
- пестицидні препарати категорії "В" (препаративні форми хімічних речовин змішані та нерозпізнані).

Загальна кількість непридатних пестицидних препаратів, що знаходяться на території України, наведена у табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Характеристика розповсюдження непридатних для цільового використання пестицидних препаратів, що накопичені на території України [74]

Найменування області (регіону)	Кількість пестицидів, т		Загальна кількість складів зберігання	
	всього	в т. ч. розпізнаних	державних	колективних і приватних
1	2	3	4	5
Вінницька	390,3	55,8	7	16
Волинська	200,4	134,9	14	188
Дніпропетровська	864,0	250,0	5	255
Донецька	218,4	66,6	1	355
Житомирська	148,0	25,5	8	150
Закарпатська	208,5	135,9	5	49
Запорізька	1065,6	614,3	3	253
Івано-Франківська	81,8	–	–	136
Київська	1820,5	1498,3	9	226
Кіровоградська	1218,5	273,3	9	264
Луганська	98,7	–	–	207
Львівська	468,0	161,4	9	221
Миколаївська	806,8	482,1	6	190
Одеська	723,5	353,3	11	145

Продовження табл. 6.1

1	2	3	4	5
Полтавська	757,3	480,5	6	244
Рівненська	13,3	—	—	48
Сумська	1120,0	657,4	5	432
Тернопільська	152,2	3,7	2	296
Харківська	829,9	254,2	26	358
Херсонська	419,7	364,6	5	51
Хмельницька	342,0	46,6	2	196
Черкаська	446,2	66,4	1	271
Чернівецька	36,3	8,0	1	32
Чернігівська	581,7	321,8	10	263
Республіка Крим	655,4	250,9	2	190
Всього	13667,0	6460,7	147	4976

6.3.1 Негативний вплив пестицидних препаратів на людину та довкілля

На території України накопичено значний обсяг заборонених та непридатних до використання пестицидних препаратів (табл. 6.1). Остаточна їх кількість, не дивлячись на проведену інвентаризацію терміном на 01.01.2003 р., не встановлена, що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. У більшості областей зафіксована лише загальна кількість пестицидів категорій "А", "Б" та "В", а їх товарна номенклатура взагалі відсутня, що значно ускладнює можливість їх переробки або термічного знешкодження. У деяких областях, наприклад Вінницькій, є чітка номенклатура всіх наявних пестицидних препаратів, що дає змогу їх класифікувати, переробляти та знешкоджувати.

Несанкціоноване зберігання пестицидних препаратів призвело до багаторазового перебільшення ГДК у ґрунтах Закарпатської та Черкаської областей та до критичного стану в Сумській, Луганській, Донецькій та Дніпропетровській областях.

При цьому найбільшу небезпеку складають заборонені, найбільш стійкі та найбільш токсичні хлоровмісні пестицидні препарати. Найчастіше в пробах ґрунту за залишковими концентраціями виявлені, зокрема, такі пестициди: ТХАН (88 % проб), поліхлорпінен (83 % проб), симазин (80 % проб), алерокс і атразин (74 % проб). Більш ніж у 50 % зразків ґрунту виявлено ще 11 препаратів, в тому числі і сульфуровмісних, що вказує на критичний стан забруднення ґрунтів України залишковими кількостями пестицидів [75].

Наведені дані свідчать про те, що підвищення захворюваності населення України, яке характеризується регіональною диференціацією,

пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова є значною. Так, за даними МОЗ України, відзначається суттєве зростання кількості захворювань у Центральній та Північно-Східній частинах країни, де воно перевищує середні показники.

Останнім часом різко підвищилась кількість алергенних, жовчнокам'яних захворювань, холангітів, холециститів в гострій та хронічній формах. Крім того, необхідно відзначити, що пестицидні препарати можуть викликати злоякісні пухлини, хромосомні порушення, аномалії розвитку та інші захворювання.

В зв'язку з цим виникає нагальна потреба в знезараженні таких небезпечних змішаних токсичних хімічних речовин шляхом їх термічного розкладу [75 – 77], реагентної переробки [78 – 104] або їх іммобілізації у полімерній матриці.

6.3.2 Комплексний підхід до знешкодження непридатних пестицидних препаратів

У світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятних методів утилізації змішаних та нерозпізнаних заборонених пестицидних препаратів, також відсутня наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, знешкодження зводиться до:

- спалювання пестицидних препаратів;
- захоронення або складування на спеціально відведених майданчиках;
- контейнеризації або перезатарювання, якщо контейнери фізично виходять із ладу;
- іммобілізації непридатних пестицидних препаратів в неорганічній або органічній полімерній матриці.

Крім перелічених методів важливим є метод реагентної переробки непридатних пестицидних препаратів.

Практичне використання реагентних методів знешкодження пестицидних препаратів та технологічних операцій (рис. 6.1) визначається фізичним станом непридатних пестицидних препаратів, наявністю у них відповідної складової діючої речовини, їх зберіганням і цілим рядом інших чинників. При цьому необхідно враховувати ряд факторів (рис. 6.2):

- еколого-аналітичну оцінку стосовно непридатних пестицидних препаратів;
- технологічну ефективність запропонованих методів переробки;
- економічну рентабельність запропонованих технологій;
- екологічну безпеку для довкілля та людини при проведенні знешкодження непридатних пестицидних препаратів.

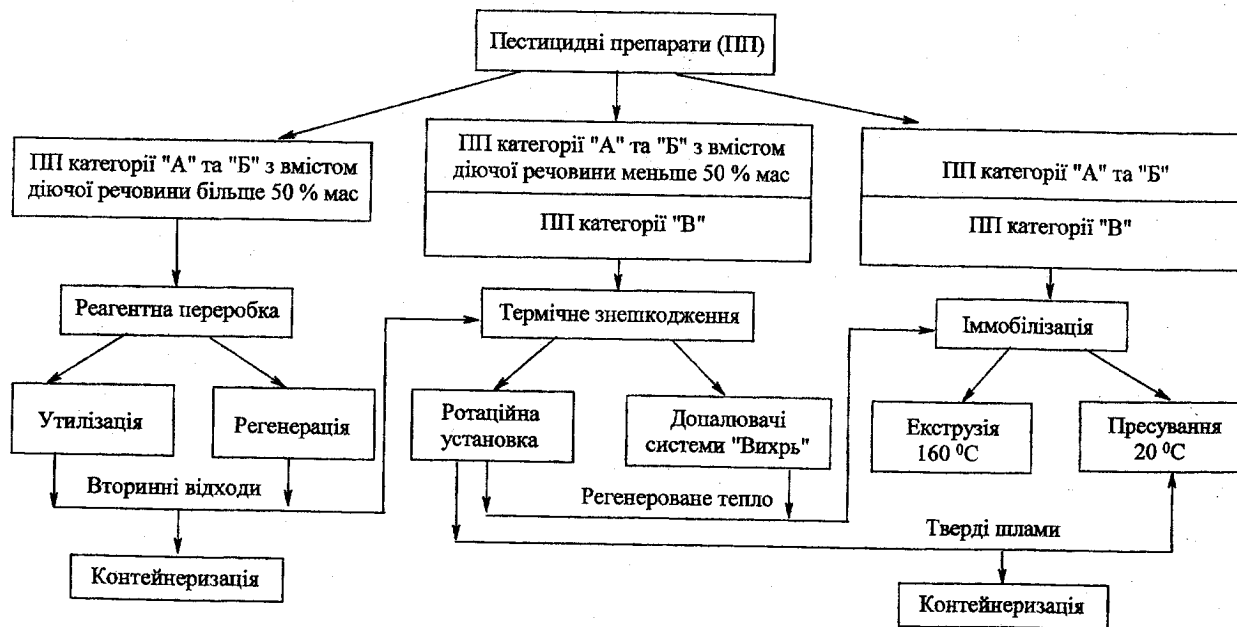


Рисунок 6.1 – Загальна схема переробки, термічного знешкодження та іммобілізації пестицидних препаратів категорій "А", "Б", "В"



Рисунок 6.2 – Логічна схема розробки наукової методології переробки і знешкодження високотоксичних пестицидних препаратів

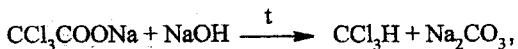
6.3.3 Реагентні методи вилучення діючих речовин із непридатних пестицидних препаратів

Реагентні методи передбачають вилучення діючої речовини, вміст якої перевищує 40 – 50 % мас, із непридатних пестицидних препаратів, з метою повторного використання вилучених хімічних речовин у різних технологічних процесах (металургійних, машинобудівних, переробки пластичних мас, газо- та нафтодобування). Найбільш досліджена реагентна переробка пестицидних препаратів похідних хлоровмісних карбонових кислот; пестицидних препаратів, до складу яких входять заміщені сим-триазини та похідні тіо- і дитіокарбамінових кислот [87, 91 – 96].

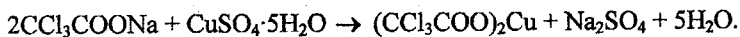
Концептуальні положення реагентної переробки [71] не дозволяють віднести до них хімічні технології з використанням термічного, термоокиснювального або електрохімічного окиснення. Так, розроблений спосіб переробки пестицидних препаратів шляхом введення їх до складу скляної шихти з подальшою обробкою при температурі 1000 – 1500 °С протягом 1 – 8 годин можна вважати звичайним термічним знепшкодженням. Змішані хлоро-, сульфуро-, фосфоро- та нітрогеновмісні пестициди утворюють при цьому леткі високотоксичні продукти розкладу (сірчистий газ, сірководень, хлороводень). Розроблено способи знепшкодження високотоксичних речовин, зокрема пестицидів, з використанням їх термічного розкладу в суміші з глиною; відомо також термічне розкладання хлоровмісних вуглеводнів при температурі 400 – 600 °С на каталізаторі, що містить метали підгрупи Феруму, до хлороводню, вуглецю та водню. Відомий спосіб рідкофазного знепшкодження пестицидних препаратів фенокисьного ряду (2М-4ХМ; 2М-4Х та суміші 2М-4Х і 2,4-Д), за рахунок анодного окиснення (густина струму $i_a \leq 1 \text{ А/см}^2$) при температурі розчину більше 40 °С та інтенсивному перемішуванні з отриманням продуктів їх окисної деструкції.

Цілий ряд інших технологічних способів термічного знезараження високотоксичних органічних речовин та їх сумішей наведено в монографії [76].

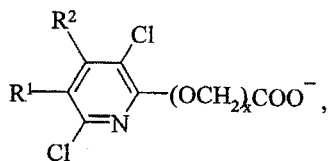
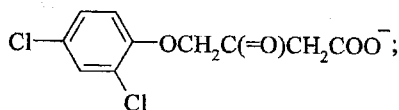
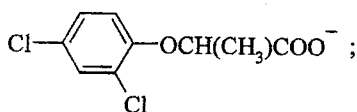
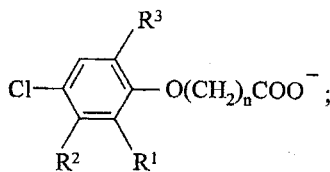
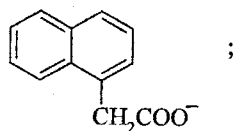
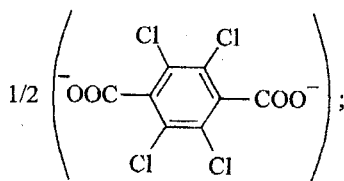
Реагентні методи вилучення похідних хлоровмісних карбонових кислот найбільш детально досліджено на основі пестицидного препарату ТХАН. При цьому було проведено декарбоксилювання ТХАН з виходом кінцевого хлороформу 72 % мас [75, 78, 81, 86, 90]:



або утворення купрум(II) трихлороацетату згідно із схемою:

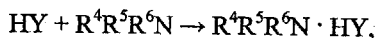


Досліджено процес реагентної переробки пестицидних препаратів – похідних арилокси-, арил-, алкілкарбонових кислот, які попередньо обробляли водою або органічним розчинником, фільтрували реакційну суміш, а потім до фільтрату додавали розчин мінеральної кислоти HX (де X = Cl, $1/2 \text{ SO}_4^{2-}$, $1/3 \text{ PO}_4^{3-}$) з концентрацією 5 – 80 % мас з наступним цільовим виділенням кінцевих продуктів HY. При цьому аніон хлорорганічної кислоти Y складав:



де $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Cl}$; $n = 1 - 3$; $x = 0 - 1$.

Далі хлорорганічні кислоти нейтралізовували амінами загальної формули $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N}$ відповідно до рівняння:



де $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$;

$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}, \text{R}^6 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{Alk} = \text{C}_{14}\text{H}_{29} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$;

$\text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$;

$\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$,

а отримані при цьому солі $R^4R^5R^6N\text{-}HY$ виділяли в твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10 – 90 % мас.

Реагентна переробка проведена для таких груп пестицидів.

Перша група: ТХАН (трихлороацетат натрію); трихлороацетат амонію; далапон (пропінат); монохлороацетат натрію (або кальцію).

Друга група: 2,4-Д; 2,4-ДМ; тордон (пиклорам); 2М-4Х; 2М-4ХМ; 2М-4ХП; хлорфенак (фенак); дихлорпропан; АНУ; 4-ХФУК; амібен; банвел-Д; гарлон (дауко-233, трихлорпір).

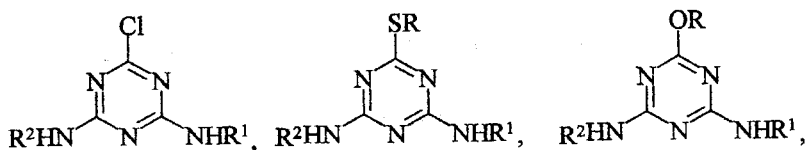
Третя група: хлорфенак-На-сіль; 4-ХФУК На-сіль; банвел-Д-На-сіль.

Досліджено процес реагентної переробки похідних хлоровмісних карбонових кислот. Їх обробку проводили спочатку розчином мінеральної або органічної кислоти НХ (де $X = Cl, 1/2SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-$) з концентрацією 3,0 – 75 % мас, а потім гідроксидами $M(OH)_2$, карбонатами MCO_3 , гідроксокарбонатами металів $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$, або оксидами металів MO з отриманням солей складу $MY_2 \cdot nH_2O$, де $M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$, які виділяли у твердому стані, або у вигляді 20 – 88 %-го розчину.

Проведено реагентну переробку наведених вище похідних хлоровмісних карбонових кислот першої, другої та третьої груп з використанням на першій стадії обробки водного, водно-спиртового або спиртового розчину луку $NaOH$ або KOH концентрацією 5 – 50 % мас, або M_2CO_3 ($M = K^+, Na^+$), а на другій стадії – розчинів солей металів загальної формули MX_2 (де $X = Cl, 1/2SO_4^{2-}, NO_3^-, CH_3COO^-$) з концентрацією 5 – 60 % мас з подальшим виділенням кінцевих солей $MY_2 \cdot nH_2O$, де $M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$.

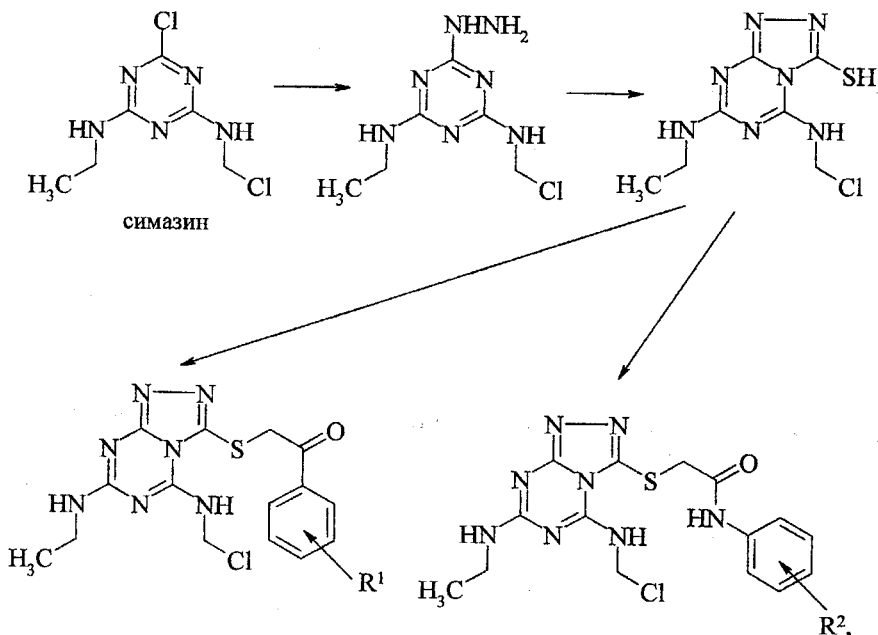
Реагентні методи вишукання заміщених сим-триазинів найбільш ретельно досліджено на пестицидних препаратах атразин та зеазин-50. Виділення діючої речовини (2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-1,3,5-триазину) проводили шляхом її відмивання хлороводневою кислотою 7,5 % мас від наповнювачів, що входять до складу препаративної форми пестицида [75, 83, 100].

Авторами роботи [100] досліджено спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів, який включає їх реагентну переробку під дією водного розчину кислоти НХ концентрації 5 – 40 % мас при температурі 20 – 100 °С протягом 0,5 – 2,0 годин, з подальшою фільтрацією нерозчинного залишку і виділенням таких заміщених сим-триазинів:



де $R^1 = R^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R = \text{H}, \text{Alk.}$

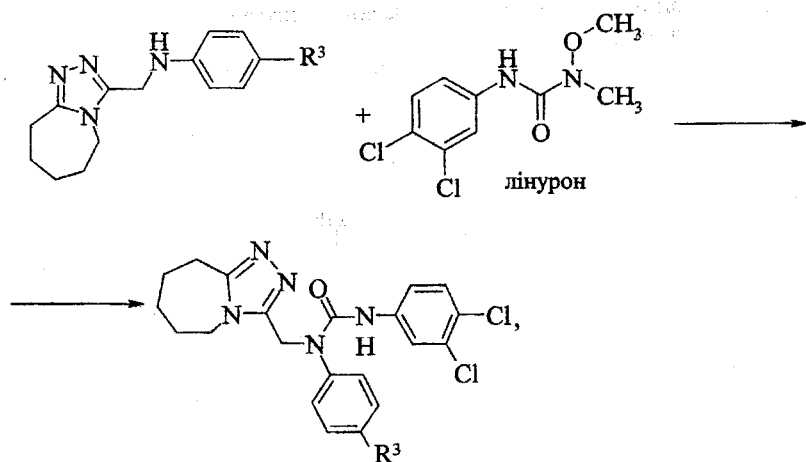
Із гербіциду (herbicide) симазин синтезовано ряд похідних (1,2,4)-триазоло-[4,3a]-(1,3,5)-триазину:



де $R^1 = R^2 = \text{H}, \text{Alk.}$

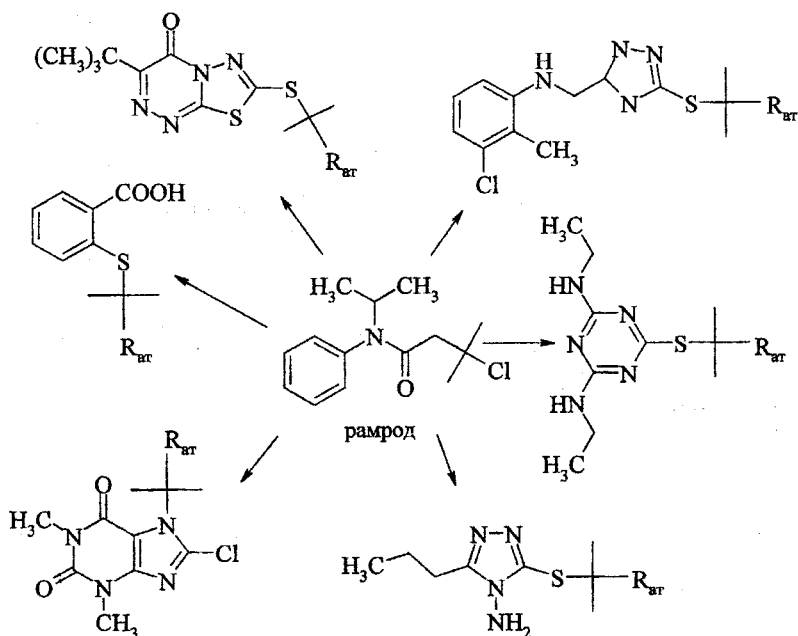
Останні дві сполуки були досліджені на біоактивність в Інституті фармакології і токсикології АМН України. Показано, що сполуки даного ряду зменшують карагеніновий набряк більше ніж на 60 %. Це дозволило включити їх в групу перспективних препаратів для поглибленого вивчення та створення на їх основі нових вискоєфективних протизапальних препаратів.

Для гербіциду лінурон встановлено, що N-3,4-дихлородифеніл-N'-метокси-N'-метилсечовина (діюча речовина забороненого гербіциду лінурон) реагує з первинними і вторинними амінами та гетероциклічними амідинами з утворенням замічених 3,4-дихлорокарбамінової кислоти і виділенням N,O-диметилгідроксиаміну. Таким чином, діюча речовина гербіциду лінурон може бути вихідною сполукою як для отримання відомих біологічно активних сполук, так і нових похідних 3,4-дихлорокарбамінової кислоти:



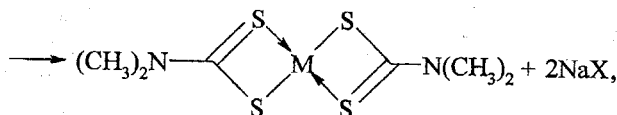
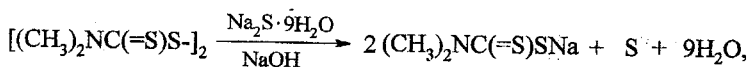
де $R^3 = \text{H, Alk.}$

На основі діючої речовини гербіциду рамрод, були синтезовані різноманітні S- і N-вмісні гетероциклічні системи:



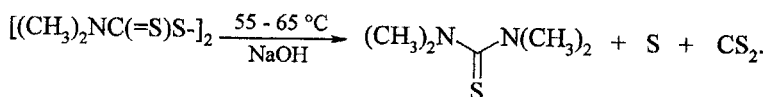
Серед похідних, які містять структурний фрагмент гербіциду рамрод, виявлені сполуки, що проявляють біоцидні властивості відносно ряду сульфаторедуючих бактерій, які є домінуючим фактором мікробноіндукованої корозії металів (metal corrosion).

Реагентні методи вилучення похідних дитіокарбамінових кислот були досліджені на пестицидному препараті тіурам, який обробляли сульфідно-лужним розчином з концентрацією лугу 8 – 12 % мас при температурі 55 – 65 °C протягом 20 – 30 хвилин, а далі додавали еквівалентну кількість солі металу згідно з схемою [91 – 93]:

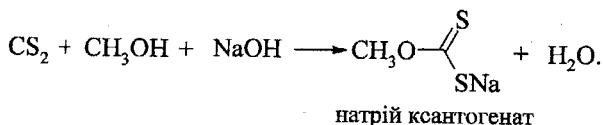


де $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$; $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Hal}^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}$.

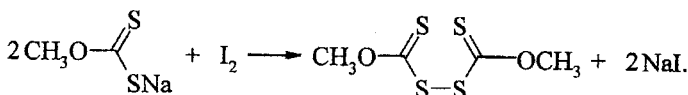
За цих умов можливе проходження небажаної побічної реакції:



Перебіг останньої реакції фіксували кількісно, поглинаючи виділений сірковуглець метанольно-лужним розчином натрій гідроксиду з утворенням натрій ксантогенату:

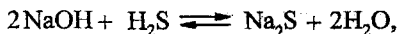
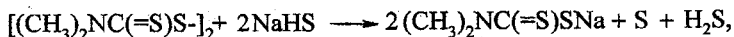


В подальшому спиртово-лужний розчин ксантогенату відтитровували спиртовим розчином йоду:



Досліджено також спосіб регенерації токсичного технічного тіураму відпрацьованими лужно-сульфідними розчинами нафтопереробних заво-

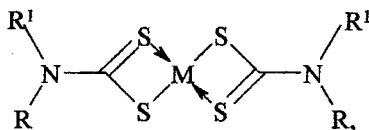
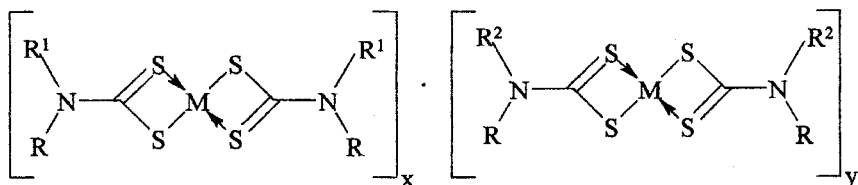
дів. При цьому технічний тиурам, як складова частина, може входити в змішані пестицидні препарати. Реакція проходить в декілька стадій [96]:



де $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.

Необхідно відзначити ефективність запропонованої методики знезараження двох високотоксичних відходів при їх сумісній взаємодії та утворення метал-хелатів купруму (II) і цинку з їх можливим подальшим використанням в гумово-технічній промисловості.

Запропоновано спосіб реагентної переробки пестицидних препаратів, до складу яких входять тиурамдисульфіди, дитіокарбамати та інші сульфуровмісні діючі речовини з метою отримання малотоксичних корисних речовин та їх можливого повторного використання. При цьому багатокомпонентний пестицидний препарат, до складу якого входить тетраметилтіурамдисульфід або його похідні, обробляли натрій сульфідом, а далі до реакційної маси додавали еквівалентну кількість солей перехідних металів MX_2 з утворенням відповідних диметилдитіокарбаматів металів або їх сумішей таких загальних формул [98 – 99]:



де $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$;

$\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$;

$\text{R} + \text{R}^1 = \text{R} + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_2-$;

$x = 1 - 10; y = 1 - 6$;

$\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;

$\text{X} = \text{Cl}^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^-$.

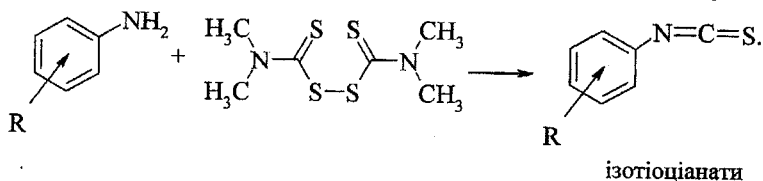
При цьому був використаний такий ряд відновників: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Na_2S_z ($z = 1, 5 - 8$); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; Na_2SO_3 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а як пестицидна складова були досліджені такі три групи:

перша група – ТМТД; ЕТМС; ЕТДС; карбатион; набам (парцет);

друга група – фентіурам; пентатиурам; віта тіурам; сероцин;

третя група – цинеб; хомецин (купрозан); полікарбоцин; цирам; полімарцин; поліхом; дітан (купромікс); дітан-45; антракол.

Оригінальні дослідження з реагентного вилучення діючих речовин заборонених пестицидних препаратів були проведені під керівництвом акад. М. О. Лозинського (ІОХ НАН України). Так, на основі ТМТД, у якого значно прострочено термін зберігання, і різних ароматичних амінів відпрацьована технологія отримання ароматичних ізотіоціанатів [103]:

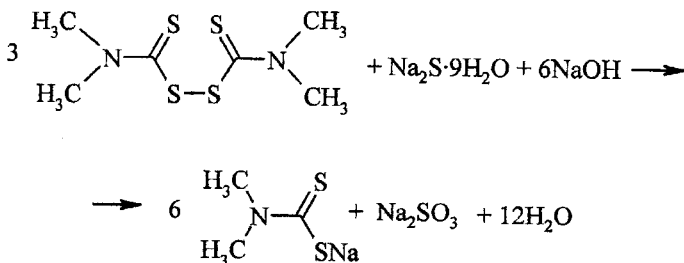


Похідні дитіокарбаїнової кислоти проявляють значну фунгіцидну (fungicide) та бактерицидну активність. Вважають, що фізіологічна дія похідних N-алкїлдитіокарбаїнових кислот базується на перетворенні їх в ізотіоціанати, які дуже реакційноздатні і можуть утворювати сполуки з різними життєво важливими центрами мікроорганізмів, тим самим порушуючи їх нормальну життєдіяльність.

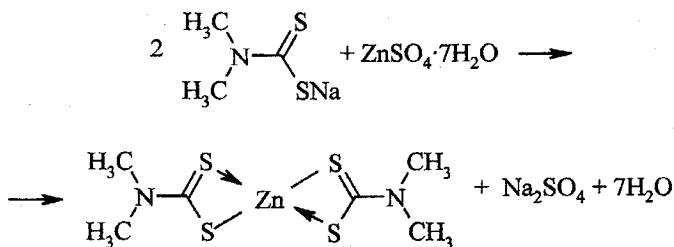
6.3.3.1 Цинк N,N-диметилдитіокарбат

Схема синтезу

Перша стадія



Друга стадія



Реактиви:

тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД), 95 % мас	0,03 моль
натрій сульфід	0,01 моль
цинк сульфат	0,03 моль
натрій гідроксид	0,06 моль

Синтез цинк N,N-диметилдитіокарбамату складається з двох стадій. На першій стадії отримують натрій N,N-диметилдитіокарбамат. Друга стадія – утворення цинк N,N-диметилдитіокарбамату з отриманої на першій стадії натрієвої солі N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти. При цьому останню із реакційної маси не виділяють, а сам синтез цинк N,N-диметилдитіокарбамату проводять при додаванні еквівалентної кількості водного розчину солі цинку безпосередньо в реакційну масу.

Методика синтезу

Синтез натрій N,N-диметилдитіокарбамату. В плоскодонну колбу вносять розчин, що містить 0,01 моль $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 0,06 моль NaOH в 45 мл води. При перемішуванні на магнітній мішалці додають 0,03 моль ТМТД. Реакційну масу нагрівають до температури 50 – 60 °С та витримують при перемішуванні 45 – 50 хв до повного розчинення ТМТД. Для очищення від сірки та інших домішок реакційну масу фільтрують. Фільтрат (розчин I) використовують для синтезу цинк N,N-диметилдитіокарбамату.

Синтез цинк N,N-диметилдитіокарбамату. 0,03 моль цинк сульфату $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 50 мл дистильованої води. Розчин I переносять в плоскодонну колбу, додають при перемішуванні та нагріванні на магнітній мішалці до 50 – 60 °С розчин цинк сульфату.

Виділення продукту. Реакційну масу витримують 15 хв. Кристали цинк N,N-диметилдитіокарбамату відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають холодною водою і висушують на повітрі.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Цинк N,N-диметилдитіокарбамат – білий порошок. Розчиняється в бензолі, толуолі, сірковуглєці, хлороформі, водних розчинах лугів, не розчиняється у воді, T_{пл} = 257 °C.

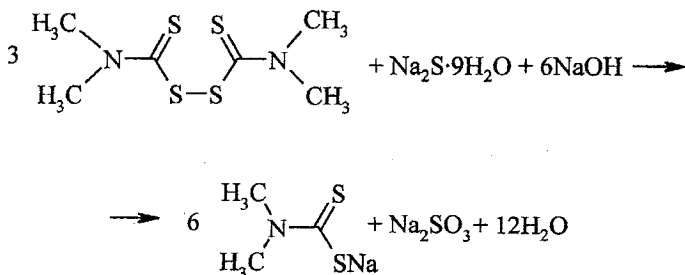
Токсичність. Помірно токсичний.

Використання. У виробництві гумотехнічних виробів як прискорювач вулканізації гумових сумішей.

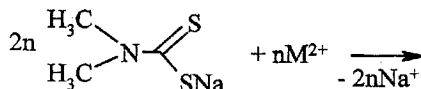
6.3.3.2 Поліметалеві полімерні сполуки деяких 3d-металів

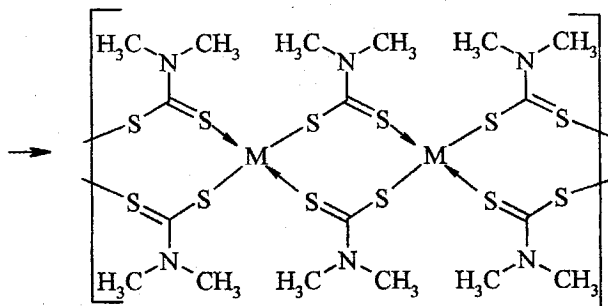
Схема синтезу

Перша стадія



Друга стадія





Реактиви:

тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД), 95 % мас	0,03 моль
натрій сульфід	0,01 моль
цинк сульфат	0,006 моль
купрум(II) сульфат	0,006 моль
нікол(II) хлорид	0,006 моль
кобальт(II) хлорид	0,006 моль
ферум(II) хлорид	0,006 моль
натрій гідроксид	0,06 моль

Синтез складається із двох стадій. На першій стадії отримують натрій *N,N*-диметилдитіокарбамат. Друга стадія – утворення поліметалевих полімерних сполук деяких 3d-металів з отриманої на першій стадії натрієвої солі *N,N*-диметилдитіокарбамінової кислоти. При цьому останню із реакційної маси не виділяють, а сам синтез поліметалевих полімерних сполук деяких 3d-металів проводять при додаванні водного розчину солей металів безпосередньо в реакційну масу.

Методика синтезу

Синтез натрій *N,N*-диметилдитіокарбамату. В плоскодонну колбу вносять розчин, що містить 0,01 моль $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 0,06 моль NaOH в 45 мл води. При перемішуванні на магнітній мішалці додають 0,03 моль ТМТД. Реакційну масу нагрівають до температури 50 – 60 °C та витримують при перемішуванні 45 – 50 хв до повного розчинення ТМТД. Для очищення від сірки та інших домішок реакційну масу фільтрують. Фільтрат (розчин I) використовують для синтезу цинк *N,N*-диметилдитіокарбамату.

Синтез поліметалевих полімерних сполук деяких 3d-металів. Змішують наважки сухих солей $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Отриману суміш розчиняють в 50 мл води при перемішуванні. Отримують розчин II.

Розчин І переносять в плоскодонну колбу, при перемішуванні та нагріванні на магнітній мішалці до 50 – 60 °С додають розчин ІІ.

Виділення продукту. Реакційну масу витримують 15 хв. Осад відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають холодною водою і висушують на повітрі.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

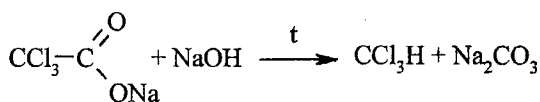
Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	М, г/моль	T _{кип} , °С	T _{пл} , °С	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Поліметалеві полімерні сполуки цинку, купруму (ІІ), ніколу (ІІ), кобальту (ІІ), феруму (ІІ) – аморфні осад від чорного до темно-коричневого кольору. Нерозчинні у воді, погано розчинні у органічних розчинниках ДМСО, ДМФА, ацетонітрилі, плавиться з розкладанням при T > 300 °С.

Використання. Як системний колектор при очищенні водних розчинів гальванічних виробництв.

6.3.3.3 Хлороформ. Реакція декарбоксилювання

Схема синтезу



Реактиви:

натрій трихлороацетат (80 % мас)	0,05 моль
натрій гідроксид	0,05 моль
кальцій хлорид безводний	

Методика синтезу. В двогорлову колбу вносять 0,05 моль технічного натрій трихлороацетату. 0,05 моль NaOH розчиняють у 20 мл води і вносять у колбу, яку розміщують у колбонагрівачі. Колбу з'єднують із зворотним холодильником та насадкою Діна-Старка для азеотропної відгонки суміші хлороформ – вода. Насадку Діна-Старка з'єднують із зворотним

холодильником. Включають колбонагрівач, нагрівають реакційну масу до кипіння. Нагрівання продовжують протягом 0,5 – 1,5 години, контролюючи хід реакції за об'ємом виділеного хлороформу в насадці Діна-Старка відносно його стехіометричної кількості.

Виділення продукту. Хлороформ із насадки Діна-Старка переносять в хімічний стакан, висушують кальцій хлоридом та ідентифікують на рефрактометрі.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип.} , °C	T _{пл.} , °C	ρ, г/мл	п, моль	п, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								

Практичний вихід (%) =

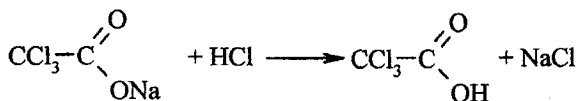
Характеристика кінцевого продукту. Хлороформ – безбарвна рідина із солодкуватим запахом. Добре розчиняється в органічних розчинниках – етанолі, діетиловому етері, ацетоні, бензолі; розчинність у воді 0,482 % мас (15 °C), 0,130 % мас (60 °C), T_{пл} = –63,5 °C, T_{кип} = 61,1 °C, d₄²⁰ = 1,483, n_D²⁰ = 1,4459.

Токсичність. Впливає на внутрішні органи, особливо печінку. ГДК_{р.з.} = 20 мг/м³.

Використання. Як розчинник; в синтезі лікарських препаратів.

6.3.3.4 Трихлорооцтова кислота

Схема синтезу



Реактиви:

натрій трихлороацетат (80 % мас)	0,045 моль
хлоридна кислота (ρ = 1,19 г/мл)	0,045 моль

Методика синтезу. Наважку технічного натрій трихлороацетату переносять у плоскодонну колбу, розчиняють у 6,8 мл води при перемішуванні та нагріванні до 50 – 60 °C на магнітній мішалці протягом

5 хв. Отриманий розчин фільтрують під вакуумом через фільтр Шотта. Фільтрат переносять у плоскодонну колбу і невеликими порціями при перемішуванні на магнітній мішалці додають хлоридну кислоту.

Виділення продукту. Отриману двофазну систему переносять у ділильну воронку і після розшарування фаз відділяють нижній шар – концентрований водний розчин трихлорооцтової кислоти.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ, г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								

Практичний вихід (%) =

Характеристика кінцевого продукту. Трихлорооцтова кислота – безбарвні гігроскопічні кристали; існує в двох кристалічних формах: α і β. Розчиняється у воді (120 г на 100 г H₂O), етанолі, етері, ацетоні, бензолі, дихлоретані, сірковуглеці; T_{пл} = 58 °C (α – форма), T_{пл} = 49,6 °C (β – форма), T_{кип} = 197,55 °C, d₄²⁰ = 1,588, n_D²⁰ = 1,4603.

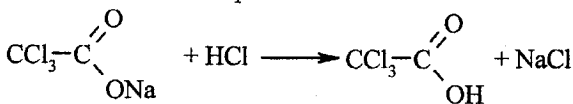
Токсичність. Подразнює слизові оболонки дихальних шляхів, очей, шкіру.

Використання. Як напівпродукт органічного синтезу. Застосовується в біохімії, медицині (антисептичний, в'яжучий засіб).

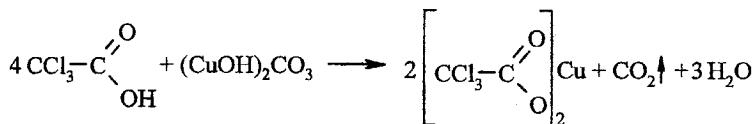
6.3.3.5 Купрум(II) трихлороацетат

Схема синтезу

Перша стадія



Друга стадія



Реактиви:

натрій трихлороацетат (80 % мас)	0,05 моль
хлоридна кислота ($\rho = 1,19$ г/мл)	0,05 моль
купрум(II) гідроксокарбонат	0,025 моль

Синтез складається із двох стадій. На першій стадії отримують трихлорооцтову кислоту. Друга стадія – утворення купрум(II) трихлороацетату з отриманої на першій стадії трихлорооцтової кислоти шляхом додавання суспензії основного карбонату купруму(II).

Методика синтезу

Синтез трихлорооцтової кислоти. Наважку технічного натрій трихлороацетату переносять у плоскодонну колбу, розчиняють у 6,8 мл води при перемішуванні та нагріванні до 50 – 60 °С на магнітній мішалці протягом 5 хв. Отриманий розчин фільтрують під вакуумом через фільтр Шотта. Фільтрат переносять у плоскодонну колбу і невеликими порціями при перемішуванні на магнітній мішалці додають хлоридну кислоту. Отриману двофазну систему переносять у ділительну воронку і після розшарування фаз відділяють нижній шар – концентрований водний розчин трихлорооцтової кислоти – в конічну плоскодонну колбу.

Синтез купрум(II) трихлороацетату. До 0,025 моль купрум(II) гідроксокарбонату додають 5 мл води. Отриману суспензію вносять в колбу з трихлорооцтовою кислотою. Купрум(II) трихлороацетат випадає у вигляді темно-коричневого осаду.

Виділення продукту. Реакційну масу витримують 10 – 15 хв, відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають холодною водою і сушать на повітрі.

Довідкові, розрахункові та експериментальні дані заносять до таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Властивості вихідних речовин і продуктів реакції

Сполука		Довідкові дані				Завантажено або добуто		
формула	назва	M, г/моль	T _{кип} , °C	T _{пл} , °C	ρ , г/мл	n, моль	m, г	V, мл
Вихідні речовини								
Продукт реакції								
Практичний вихід, %								

Характеристика кінцевого продукту. Купрум(II) трихлороацетат – темно-коричневий осад, плавиться з розкладанням T_{пл} = 185 – 200 °С.

Використання. Як добавка до полімерних матеріалів, що забезпечує високу стійкість до дії УФ-випромінювання та термічну стійкість.

Контрольні запитання

1. Які пестицидні препарати відносять до непридатних? Як їх класифікують в залежності від умов зберігання?
2. Охарактеризуйте негативний вплив пестицидних препаратів на людину та довкілля.
3. Назвіть основні способи знешкодження непридатних пестицидних препаратів, які практично використовуються в Україні.
4. В чому полягає комплексний підхід до знешкодження непридатних пестицидних препаратів?
5. Які продукти можна отримати при реагентній переробці пестицидного препарату ТХАН? Наведіть схеми реакцій. Наведіть приклади практичного використання продуктів реагентної переробки даного пестицидного препарату.
6. Яке практичне використання можуть мати продукти реагентної переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів?
7. Який продукт утворюється при дії лужного розчину натрій сульфїду на тетраметилтіурамдисульфїд (ТМТД)? Наведіть схему реакції. Як можна використовувати цю проміжну сполуку в подальшій реагентній переробці ТМТД?
8. В чому полягає суть реакції декарбоксилювання пестицидних препаратів, які містять у своєму складі діючі речовини із класу карбонових кислот та їх похідних?
9. Наведіть схему утворення металхелатів N,N -диметилдитіокарбаматів для таких катіонів: Co^{3+} , Fe^{3+} .
10. Чому реакцію декарбоксилювання карбонових кислот краще проводити в лужному середовищі? Наведіть схему реакції декарбоксилювання пропіонової кислоти при надлишку розчину натрій гідроксиду.

СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

Адсорбція – adsorption. Поглинання газів або розчинених речовин з розчину поверхнею твердого тіла або рідини.

Активоване вугілля – activated carbon. Вугілля з надзвичайно розвиненою мікро- і макропористістю, що обумовлює велику адсорбційну здатність.

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

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

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

Біуретова реакція – biuret test. Кольорова реакція солей купруму у лужному середовищі на білки та амінокислоти, на якій ґрунтується їх кількісне фотометричне визначення.

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

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

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

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

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

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

Гліколі – glycoly. Спирти жирного ряду, в молекулах яких є дві спиртові групи $-OH$.

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

Десорбція – desorption. Процес видалення адсорбованої речовини з поверхні адсорбента.

Диспергування – dispersion. Тонке подрібнення твердих або рідких тіл у певному середовищі, внаслідок чого утворюються порошки, суспензії, емульсії.

Дистиляція – distillation. Розділення (перегонка) рідких сумішей на фракції різного складу випаровуванням з наступною конденсацією.

Дистильована вода – distilled water. Вода, очищена від розчинних домішок дистиляцією.

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

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

Еквівалентів закон – law of equivalent proportions. Основний закон хімії, який встановлює, що елементи завжди сполучаються один з одним у певних масових кількостях відповідно до їх хімічних еквівалентів.

Екстракція – extraction. Розділення сумішей рідких або твердих речовин за допомогою селективних розчинників (екстрагентів), яке ґрунтується на різній розчинності в них компонентів цих сумішей.

Елементоорганічний аналіз - hetero-organic analysis. Сукупність методів, які застосовуються для кількісного визначення вмісту елементів, що входять до складу органічної речовини.

Емульсія – emulsion. Рідина, в якій містяться в завислому стані мікроскопічні частинки іншої рідини.

Естерифікація – esterification. Утворення естерів при взаємодії спиртів з карбоновими кислотами в присутності мінеральних кислот.

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

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

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

Інгібітори – inhibitors. Речовини, які уповільнюють або запобігають реакції окиснення, полімеризації, корозії металів тощо.

Індикатори - indicators. Органічні і неорганічні речовини, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції (pH) середовища.

Інсектициди - insecticides. Хімічні препарати, які застосовують для знищення шкідливих комах.

Йодоформна реакція – iodoform reaction. Метод якісного і кількісного визначення органічних сполук, які містять ацильну групу, зв'язану з Гідроґеном, алкільними або арильними радикалами.

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

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

Каталізатор – catalyst. Речовина, яка збільшує швидкість хімічних реакцій.

Каустична сода (каустик) – caustic soda (caustic). Технічна назва їдкого натру (натрій гідроксиду).

Коагуляція – coagulation. Згущення (злипання) частинок дисперсної системи і особливо в колоїдних розчинах – золях – з утворенням крупніших агрегатів.

Комплексні сполуки – complex compounds. Сполуки, кристалічна решітка яких складається з комплексних йонів, здатних існувати самостійно в розчинах.

Концентрація – concentration. Величина, яка виражає відносний вміст даного компонента в суміші або розчині. Розрізняють такі способи вираження концентрації розчинів: процентна, молярна, нормальна і моляльна.

Корозія металів – metal corrosion. Руйнування металів під впливом зовнішнього середовища, внаслідок чого метал переходить в окиснений (йонний) стан і втрачає свої металічні властивості.

Кристалізація – crystallization. Утворення і ріст кристалів з розчину, розплаву або газової фази. Кристалізація відбувається внаслідок пересичення вихідної фази відносно твердої, яка в ній виникає.

Ксантогенові кислоти – xanthic acids. Кислі естери дитіокарбонатної кислоти $\text{HO}-\text{C}(=\text{S})-\text{SH}$, які мають загальну формулу $\text{RO}-\text{C}(=\text{S})-\text{SH}$.

Ліганди – ligands. Молекули та йони, які зв'язані з центральним йоном у комплексній сполуці. Їх також називають адендами або внутрішньосферними замісниками.

Меркаптани – mercaptans. Органічні сульфуровмісні сполуки, які мають у своєму складі меркаптогрупу – SH . Їх також називають тіолами або тіоспіртами.

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

Молекулярні сита – molecular sieve. Пористі адсорбенти, у яких розміри пор або порожнин близькі до розміру молекул.

Молярність розчину – molarity of solution. Концентрація розчину, виражена числом молей розчиненої речовини в 1 л розчину.

Моляльність розчину – molality of solution. Концентрація розчину, виражена числом молей розчиненої речовини в 1000 г розчинника.

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

Натронне вапно – soda lime. Суміш гашеного вапна з натрій гідроксидом.

Нашатирий спирт – *ammonia spirit*. 10 %-ний водний розчин амоніаку, застосовується у медицині та у сільському господарстві як рідке добриво.

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

Нітрування – *nitriding*. Реакція введення нітрогрупи $-\text{NO}_2$ в молекулу органічної речовини під дією нітратної кислоти, діоксиду нітрогену або інших нітруючих агентів.

Нормальність розчину – *normalcy of solution*. Концентрація розчину, виражена числом молей еквіваленту розчиненої речовини в 1 л розчину.

Октанове число – *octane number*. Умовний показник, яким характеризують детонаційну стійкість бензину.

Олеум – *oleum*. Димуча сульфатна кислота, яка відповідає розчину сірчаного ангідриду SO_3 у безводній сульфатній кислоті загального складу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$.

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

Отрутохімікати (пестициди) – *weed and pest-killer chemicals (pesticides)*. Хімічні речовини, які застосовують у сільському господарстві і промисловості для боротьби з різними видами шкідливих організмів.

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

Перенасичення – *oversaturation*. Надлишкова концентрація розчиненої речовини в розчині понад ту концентрацію, яка відповідає насиченому розчину за даних умов. Пересичені розчини – нестійкі.

Перманганати – *permanganates*. Солі перманганатної кислоти HMnO_4 .

Пероксиди – *peroxides*. Органічні та неорганічні оксигеновмісні сполуки, які мають у своєму складі пероксидне угруповання $-\text{O}-\text{O}-$.

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

Пірометр – *pyrometer*. Прилад для вимірювання високих температур (понад 600°C).

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

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

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

Радіоактивність – radioactivity. Самовільне перетворення нестійкого ізотопу одного хімічного елемента в атоми іншого, яке супроводжується випромінюванням елементарних частинок або ядер.

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

Регенерація – regeneration. Відновлення попередніх властивостей технічних матеріалів (мастил, розчинників) після їх використання.

Розчини – solutions. Однорідні системи двох або більше речовин.

Розчинники – solvents. Хімічні сполуки або їх суміші, які здатні розчиняти різні речовини.

Самозаймання – self-ignition. Наростання швидкості хімічної реакції, що відбувається з виділенням тепла, яке призводить до займання палива або реагуючої речовини без стикання з полум'ям або розпеченим тілом.

Седиментація – sedimentation. Осідання завислих у рідині частинок під дією сили тяжіння.

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

Сивушні масла – fusel oil. Суміш одноатомних спиртів жирного ряду ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ і вищі) з домішкою кислот, альдегідів та інших сполук, які утворюються при спиртовому бродінні.

Сублімація – sublimation. Перехід речовини з кристалічного стану в газоподібний, минаючи рідку фазу.

Сулема – Меркурій(II) хлорид. Сильна отрута. Застосовується в фармацевтичній промисловості.

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

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

Суспензії – suspension. Дисперсні системи, в яких дисперсна фаза є твердою, а дисперсійне середовище – рідиною.

Суша перегонка – dry distillation. Метод переробки твердих палив (кам'яного і бурого вугілля, деревини, сланців, торфу) нагріванням без доступу повітря до $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ (напівкоксування), а також до $900 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ (коксування).

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

Термогравіметрія – thermogravimetry. Метод дослідження складу речовини за зміною її маси при нагріванні залежно від температури.

Термопара – thermopair. Термочутливий пристрій, який складається з двох спаяних провідників, виготовлених з різних металів.

Титрування – titration. Основний спосіб титриметричного аналізу, який полягає в тому, що з бюретки краплями розчин відомої концентра-

ції додають до розчину, концентрація якого визначається доти, поки настане точка еквівалентності, яку встановлюють за допомогою індикатора або інструментально.

Тиосечовина – thiourea. Тиокарбамід будови $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$.

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

Фотометрія – photometry. Оптичні методи аналізу органічних речовин за спектрами поглинання в діапазоні довжин хвиль від ультрафіолетових до інфрачервоних променів.

Фреони – freon. Група фторо- і фторохлоровуглеводнів жирного ряду, які застосовують як холодительні агенти в холодильних машинах.

Фунгіциди – fungicides. Хімічні речовини, які використовуються для боротьби з грибковими хворобами рослин або для протруювання насіння з метою знищення паразитних грибів.

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

Хімічна технологія – chemical technology. Галузь хімії, в якій розробляють технічно досконалі і економічно доцільні способи переробки природної та вторинної сировини і синтетичних напівпродуктів у предмети споживання та засоби виробництва.

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

Хромова суміш – chrome mixture. Суміш калій або натрій дихромату з концентрованою сульфатною кислотою, яку застосовують у хімічній лабораторії для миття хімічного посуду.

Царська водка – nitrohydrochloric acid. Суміш одного об'єму концентрованої нітратної кислоти з трьома об'ємами концентрованої хлоридної кислоти. Сильний окисник, який розчиняє золото, платину та інші сплави металів.

Центрифугування – centrifugation. Розділення неоднорідних систем (рідина – тверді частинки, рідина – рідина) на окремі фракції за їх густиною за допомогою відцентрових сил (центрифуг).

Цетанове число – cetane number. Показник, який характеризує самозаймання дизельного палива у циліндрі двигуна.

Якісний аналіз – qualitative analysis. Сукупність хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів, якими виявляють елементи, йони, радикали і сполуки, що входять до складу речовин або сумішей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глубіш П. А. Органічний синтез / П. А. Глубіш. – К. : ІЗМН, 1997. – ISBN 5-7763-9590-9; Ч. 1. – 1997. – 318 с. – ISBN 5-7763-9590-9; Ч. 2. – 1997. – 220 с. – ISBN 5-7763-9590-9.
2. Общий практикум по органической химии / В. П. Черных, И. С. Гриценко, М. О. Лозинский, З. И. Коваленко. – Харьков : Изд-во НФау; Золотые страницы, 2002. – 592 с. – ISBN 966-615-084-0, ISBN 966-9581-0-9.
3. Артёменко А. И. Практикум по органической химии / А. И. Артёменко, И. В. Тихунова, Е. К. Ануфриев. – М. : Высшая школа, 1991. – 174 с. – ISBN: 5-06-003987-0.
4. Аверина А. В. Лабораторный практикум по органической химии / А. В. Аверина, А. Я. Снегирёва. – М. : Высшая школа, 1980. – 183 с.
5. Рево А. Я. Малый практикум по органической химии / А. Я. Рево, В. В. Зеленцова. – М. : Высшая школа, 1980. – 175 с.
6. Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии / А. Я. Берлин. – М. : Химия, 1973. – 368 с.
7. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии / Ю. К. Юрьев. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – Вып. I и II. – 1964. – 420 с.; Вып. III. – 1964. – 258 с.
8. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии / Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров. – М. : Изд-во МГУ, 1969. – Вып. IV. – 1969. – 252 с.
9. Левина Р. Я. Практические работы по органической химии / Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Ю. С. Шабаров. – М. : Изд-во МГУ, 1978. – Вып. V. – 1978. – 245 с.
10. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
11. Штеменко Н. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії / Н. І. Штеменко, З. П. Соломко, В. І. Авраменко. – Дніпропетровськ : В-цтво ДНУ, 2003. – 665 с. – ISBN 966-551-117-3.
12. Шабаров Ю. С. Органическая химия : учеб. для вузов / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 1996. – ISBN 5-7245-1059-6. – Ч. 1 : Нециклические соединения. – 1996. – 493 с. – ISBN 5-7245-1057-X; Ч. 2 : Циклические соединения. – 1996. – 846 с. – ISBN 5-7245-1059-8.
13. Петров А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М. : Высшая школа, 1981. – 591 с.
14. Черных В. П. Лекции по органической химии / В. П. Черных. – Харьков : Золотые страницы, 2005. – 479 с. – ISBN 966-615-155-3.
15. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М. : Химия, 1979. – 831 с.

16. Койне Г. Химия. Справочное руководство / Г. Койне, М. Августин, Д. Демус [и др.]. – Л. : Химия, 1975. – 573 с.
17. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 571 с.
18. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
19. Химические добавки к полимерам. Справочник / под ред. И. Т. Масловой. – М. : Химия, 1981. – 262 с.
20. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К. : Наукова думка, 1974. – 991 с.
21. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей / под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. – Л. : Химия, 1976. – Том I : Органические вещества. – 1976. – 590 с.
22. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / под ред. Г. П. Беспамятнова, Ю. А. Кратова. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
23. Шефтель В. О. Вредные вещества в пластмассах. Справочник / В. О. Шефтель. – М. : Химия, 1991. – 544 с. – ISBN 5-7245-0590-8.
24. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений. Справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова. – М. : Химия, 1980. – 288 с.
25. Рево А. Я. Качественные микрохимические реакции по органической химии / А. Я. Рево. – М. : Высшая школа, 1965. – 251 с.
26. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М. : Химия, 1975. – 224 с.
27. Кларк Г. Т. Руководство по качественному и количественному органическому анализу / Г. Т. Кларк. – Х. : Гос. науч.-техн. изд-во Украины, 1934. – 368 с.
28. Машковский М. Д. Лекарственные средства: пособие для врачей / М. Д. Машковский. – М. : Медицина, 1967. – Ч. I. – 1967. – 706 с.; Ч. II. – 1967. – 462 с.
29. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. – М. : Мир, 1991. – 543 с. – ISBN 5-03-001032-7.
30. Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Органічна хімія» для студентів II – IV курсів технологічних спеціальностей. «Синтез органічних речовин» / А. П. Ранський, Л. Н. Шибітченко, М. П. Безверхий [та ін.]. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2005. – 24 с.
31. Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Органічна хімія» для студентів II – IV курсів технологічних спеціальностей. «Методи виділення та очистки органічних речовин» / А. П. Ранський, В. А. Алексенко, М. П. Безверхий [та ін.]. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2003. – 20 с.

32. Методичні вказівки для проведення семінарських та лабораторних занять з курсу «Органічна хімія» для студентів I – II курсів технологічних спеціальностей. «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів» / А. П. Ранський, Л. Н. Шебітченко, В. В. Кисельов [та ін]. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2003. – 85 с.
33. Методичні вказівки для проведення практичних занять з дисципліни «Органічна хімія» для студентів II курсу технологічних спеціальностей / А. П. Ранський, Л. Н. Шебітченко, В. В. Кисельов [та ін]. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2003. – 16 с.
34. Методичні вказівки «Хімія гетероциклічних сполук» до проведення практичних занять та виконання контрольних робіт з дисципліни «Хімія гетероциклічних сполук» для студентів I – II курсів технологічних спеціальностей / О. В. Просяник, М. П. Безверхий, Л. Н. Шебітченко [та ін]. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 26 с.
35. Збірник тестових завдань з органічної хімії / під ред. А. П. Ранського. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – 195 с. – ISBN 966-8018-54-0.
36. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 711 с.
37. Смуров В. С. Производство сероуглерода / В. С. Смуров, Б. С. Аранович. – Л. : Химия, 1966. – 270 с.
38. Химия и технология сероуглерода / А. А. Пеликс, Р. В. Котомкина, Е. А. Петров, Б. С. Аранович. – Л. : Химия, 1986. – 223 с.
39. Ранский А. П. Синтез гетаренальарилиминов / А. П. Ранский, Б. А. Бовыкин, Э. П. Артюхова // Укр. хим. журнал. – 1988. – Т. 54, № 3. – С. 528 – 531.
40. Тхор І. І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних пестицидних препаратів: дис... канд. тех. наук: 21.06.01 / Тхор І. І. – Вінниця, 2008. – 211 с.
41. Вацуро К. В. Именные реакции в органической химии / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – 258 с.
42. Реакции и методы исследования органических соединений / под ред. Б. А. Казанского, И. Л. Кнунянца, М. М. Шемякина, Н. Н. Мельникова. – М. : Химия, 1969. – Т. 20. – 1969. – С. 132.
43. Органические реакции / под ред. Р. Адамса, В. Бахмана, Дж. Джонсона, Г. Снайдера. – М. : Издательство, 1948 – 1967. – Т. 2. – 1950. – С. 27; Т. 3. – 1951. – С. 6, 356; Т. 5. – 1951. – С. 32, 347; Т. 7. – 1965. – С. 148; Т. 8. – 1965. – С. 139.
44. Бюлер К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон. – М. : Мир, 1973. – Т. 1. – 1973. – 620 с.; Т. 2. – 1973. – 590 с.
45. Органические реакции / под ред. Р. Адамса, В. Бахмана, Дж. Джонсона, Г. Снайдера. – М. : Издательство, 1948 – 1967. – Т. 1. – 1948. – С. 375; Т. 2. – 1950. – С. 50; Т. 8. – 1956. – С. 90.

46. Вацуро К. В. Именные реакции в органической химии / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – С. 443.
47. Вацуро К. В. Именные реакции в органической химии / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – С. 261 – 264.
48. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М. : Химия, 1968. – 994 с.
49. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – М. : Мир. – Т. 1. – 1970. – С. 19, С. 88; Т. 2. – 1970. – С. 16; Т. 5. – 1971. – С. 206; Т. 7. – 1978. – С. 12.
50. Новиков С. С. Химия алифатических и алициклических нитросоединений / С. С. Новиков. – М. : Химия, 1974. – 416 с.
51. Фьюзон Р. Реакции органических соединений / Р. Фьюзон. – М. : Мир, 1966. – С. 44, 89, 537.
52. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М. : Химия, 1976. – С. 559.
53. Реакции и методы исследования органических соединений / под ред. В. М. Родионова, Б. А. Казанского, И. Л. Кнунянца, М. М. Шемякина. – М. : Химия, 1954. – Т.2. – 1954. – С. 245.
54. Успехи органической химии / под ред. И. Л. Кнунянца. – М. : Мир, 1966. – Т.4. – 1966 – 346 с.
55. Органические реакции / под ред. Р. Адамса, В. Бахмана, Дж. Джонсона, Г. Снайдера. – М. : Издательство, 1948 – 1967. – Т. 3. – 1951. – С. 78.
56. Воронцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н. Н. Воронцов. – М. : Госхимиздат, 1955. – С. 60, 582.
57. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений / Э. Е. Джильберт. – М. : Химия, 1969. – 414 с.
58. Сульфирование солями сернистой кислоты. Реакция Богданова. – М. : Химия, 1965. – 119 с.
59. Фьюзон Р. Реакции органических соединений / Р. Фьюзон. – М. : Мир, 1966. – 645 с.
60. Воронцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н. Н. Воронцов. – М. : Госхимиздат, 1955. – С. 419.
61. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – М. : Мир. – Т. 2 – 1970. – С. 17; Т. 7. – 1978. – С. 231.
62. Матье Ж. Курс теоретических основ органической химии / Ж. Матье, Р. Панико. – М. : Мир, 1975. – С. 506.
63. Реакции и методы исследования органических соединений / под ред. В. М. Родионова, Б. А. Казанского, И. Л. Кнунянца, М. М. Шемякина. – М. : Химия, 1961. – Т. 10. – 1961. – С. 12.
64. Органические реакции / под ред. Р. Адамса, В. Бахмана, Дж. Джонсона, Г. Снайдера. – М. : Издательство, 1948 – 1967. – Т. 2. – 1950. – С. 362.
65. Воронцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н. Н. Воронцов. – М. : Госхимиздат, 1955. – С. 431.

66. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. / К. Венкатараман. – Л. : Госхимиздат, 1956. – Т. 1. – 1956. – С. 460 – 493.
67. Ингольд К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М. : Мир, 1973. – 1056 с.
68. Бартошевич Р. Методы восстановления органических соединений / Р. Бартошевич, В. Мечниковска-Столярчик, Б. Опшондек. – М. : Издательство, 1960. – 406 с.
69. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование / Б. Джеймс. – М. : Мир, 1976. – 570 с.
70. Balayan A. The condition of scientific developments and technical decisions on utilization and regeneration of pesticides unfit for purpose-oriented usage on the territory of Ukraine / A. Balayan, O. Gaydidey, A. Ransky // 5th Int. HCN and Pesticides forum / Leon Basque Country. – 1998. – С. 307 – 311.
71. Ранский А. П. Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А. П. Ранский // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – № 2 – 3. – С. 95 – 97.
72. Петрук В. Г. Еколого-технологічна методологія знешкодження накопичених непридатних пестицидних препаратів / В. Г. Петрук, А. П. Ранський, Г. Д. Петрук // Збірник матеріалів Української науково-практичної конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку». – Вінниця : Видавництво «Едельвейс і К», 2008. – С. 183 – 186.
73. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні в 1996 році. – Київ, 1997. – 78 с.
74. Проект № GF/2732-03-4668. «Забезпечення заходів із розроблення Національного плану щодо впровадження у Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі». Україна. Національний план використання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі. – Київ, 2006. – 279 с.
75. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов: дис... канд. техн. наук: 21.06.01 / Гайдидей О. В. – Днепропетровск, 2003. – 202 с.
76. Термічне знезараження непридатних хімічних засобів захисту рослин / під ред. Петрука В. Г. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2005. – 247 с.
77. Пархоменко В. Д. Термические методы обезвреживания отходов / В. Д. Пархоменко, П. Н. Цыбулев, Ю. И. Краснокутский. – Л. : Химия, 1975. – 176 с.
78. Ранский А. П. Регенерация и повторное использование солей трихлоруксусной кислоты / А. П. Ранский, М. П. Сухой, А. Г. Панасюк, О. В. Гайдидей // Научно-информационный сборник «Охрана окружающей среды». – Черкассы, 1995. – Вып. 1. – С. 23 – 25.

79. Ранский А. П. Теоретические аспекты защиты окружающей среды от токсичного воздействия неприменяемых пестицидов / А. П. Ранский, М. П. Сухой, О. В. Гайдидей, Сытник Т. В. // Научно-информационный сборник «Охрана окружающей среды». – Черкассы, 1995. – Вып. 2. – С. 11 – 15.
80. Ранский А. П. Способ предотвращения загрязнения подземных вод пестицидами / А. П. Ранский, О. В. Побирченко // Вісник Держ. Університету. – Дніпропетровськ, 1997. – Вип. 1. – С. 134 – 136.
81. Ранский А. П. Утилизация пестицида ТХАН методом декарбоксилирования / А. П. Ранский, О. В. Побирченко // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60 – 62.
82. Ранский А. П. Химическое модифицирование поверхности трения присадками на основе действующих веществ неостребованных пестицидов / А. П. Ранский, О. В. Побирченко, И. Г. Плошенко, А. С. Мамонтов // Вопросы химии и хим. технологии. – 1998. – № 4. – С. 27 – 29.
83. Ранский А. П. Хроматографический анализ вторичных растворов регенерации пестицидов Атразин и Зеазин-50 / А. П. Ранский, О. В. Гайдидей, А. В. Сандомирский // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – №4. – С. 50 – 53.
84. Ранський А. П. Фотометричний контроль трихлорфенолята міді у вторинних водних розчинах утилізації пестициду Фентіурам / А. П. Ранський, В. І. Ткач, О. В. Сандомирський, Т. М. Авдієнко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – №1. – С. 9 – 11.
85. Ранський А. П. Утилізація пестициду Фентіурам. Хроматографічний метод контролю / А. П. Ранський, О. В. Сандомирський, М. В. Кучук, Т. М. Авдієнко // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 52 – 55.
86. Ранський А. П. Утилізація пестициду ТХАН. Фотометричний метод контролю / А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський, Т. М. Авдієнко // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 1. – С. 50 – 51.
87. Ранский А. П. Хроматографический контроль тетраметилтиурамдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида Тиурам / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 47 – 50.
88. Екологічні та технологічні аспекти зберігання і переробки пестицидних препаратів / А. П. Ранський, Е. М. Білецька, В. В. Лук'яненко, О. В. Сандомирський // Медичні перспективи. – 2004. – Т. IX, № 2. – С. 116 – 119.
89. Реагентне перероблення та хроматографічний контроль вторинних розчинів пестициду “Фентіурам” / А. П. Ранський, О. В. Сандомирсь-

- кий, В. Г. Петрук [та ін.] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2004. – № 3. – С. 34 – 37.
90. Реагентне перероблення пестициду ТХАН та фотометричний метод контролю вторинних відходів / А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський [та ін.] // Оптико-електронні і інформаційно-енергетичні технології. – 2002. – № 2 (4). – С. 194 – 197.
91. Ранський А. П. Химия дитиокарбаматов. Сообщение I. Влияние растворителя на комплексобразование меди(0, I, II) с тиурамами и дитиокарбаматами / А. П. Ранский, И. И. Тхор, В. Г. Петрук // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 5. – С. 42 – 45.
92. Химия дитиокарбаматов. Сообщение II. Десульфирование тиурамдисульфидов действием нуклеофильных реагентов / А. П. Ранский, И. И. Тхор, В. Г. Петрук, О. В. Охтина // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 46 – 48.
93. Ранський А. П. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату “Фентіурам” та його деривату “тетраметилтіурамдисульфід” (ТМТД) / А. П. Ранський, І. І. Тхор, В. Г. Петрук // Вісник ДУ Львівська політехніка. Хімічна інженерія та промислова екологія – 2006. – № 553. – С. 204 – 209.
94. Спосіб переробки високотоксичних речовин : патент 20133 А Україна : МКИ⁶ В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Сухий М. П., Овчаров В. І., Шаповалова Л. В., Рябченко І. В., Орел О. М. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 95083672 ; заяв. 04.08.95 ; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.
95. Спосіб переробки високотоксичних речовин : патент 34805 А Україна : МКИ⁶ В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Шебітченко Л. Н., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Сухий М. П. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 99073882 ; заяв. 08.07.99 ; опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.
96. Спосіб переробки високотоксичних речовин : патент 34806 А Україна : МКИ⁶ В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Ткачук М. Ф., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Шебітченко Л. Н., Геріна Л. С. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 99073883 ; заяв. 08.07.99 ; опубл. 15.03.01, Бюл. № 2.
97. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти : патент 25367 А Україна : МКИ⁶ В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Сухий М. П., Гайдідей О. В. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 96010263 ; заяв. 21.03.96 ; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6.
98. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот : патент 75669 Україна : МПК7 В 09 В 3/00/ Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебітченко Л. Н. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010064 ; заяв. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
99. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арил-окс-, арил- та арилкарбонових кислот : патент 75667 Україна : МПК7 В

- 09 В 3/00 / Ранський А. П., Панасюк О. Г. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010057 ; заяв. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
100. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів : патент 75668 Україна : МПК7 В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Сандомирський О. В. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010063 ; заяв. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
101. Спосіб переробки багатокомпонентних пестицидних препаратів : патент 75472 Україна : МПК7 В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Шебітченко Л. Н., Сандомирський О. В. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010038 ; заяв. 08.01.04 ; опубл. 15.08.06, Бюл. № 8.
102. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот : патент 75930 Україна : МПК7 В 09 В 3/00 / Ранський А. П., Панасюк О. Г. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010065 ; заяв. 08.01.04 ; опубл. 15.06.06, Бюл. № 6.
103. Способы утилизации и регенерации запрещенных и некондиционных пестицидов / А. М. Демченко, И. Н. Курманова, А. П. Третьяк, М. О. Лозинский // Нові технології та обладнання по переробці промислових та побутових відходів і їх медико-екологічне забезпечення : II науково-технічн. конф, 2003 р. : тези доп. – К., 2003. – С. 68 – 71.
104. Ранський А. П. / Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реагентного знешкодження / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2009. – № 5. – С. 25 – 28.

Додаток А

Фізичні константи органічних сполук

Позначення:

Мол. маса –	молекулярна маса;	вз. –	хімічно взаємодіє з водою;
$T_{пл}, ^\circ C$ –	температура плавлення в $^\circ C$ при 760 мм рт. ст. або при тиску, зазначеному в дужках;	∞ –	змішується у будь-яких співвідношеннях;
$T_{пл}, ^\circ C$ –	температура кипіння в $^\circ C$ при 760 мм рт. ст. або при тиску, зазначеному в дужках;	ац –	ацетон;
d_4^{20} –	відносна густина твердих і рідких речовин (відносно води при температурі $4^\circ C$) при $20^\circ C$ або при температурі, зазначеній в дужках, а також газів у зрідженому стані при $0^\circ C$ і 760 мм рт. ст., густина газів наведена в г/л;	бз –	бензол;
n_D^{20} –	показник заломлення при температурі $20^\circ C$ або при температурі, зазначеній в дужках;	гл –	гліцерин;
розкл. –	розкладається (цифра після означає, що за даної температури речовина розкладається, цифра перед означає, що речовина плавиться або кипить і одночасно розкладається);	с –	діетиловий етер;
субл. –	сублимується (цифра перед означає, що за даної температури речовина сублимується);	оцт. к –	оцтова кислота;
виб. –	вибухає;	мет –	метиловий спирт;
гар. –	гарячий;	сп –	етиловий спирт;
хол. –	холодний;	тол –	толуол;
		хл –	хлороформ;
		в різн. –	розчиняється в багатьох органічних розчинниках;
		тв. –	твердий стан речовини;
		н –	нерозчинна речовина;
		в. р. –	важкорозчинна речовина;
		д. р. –	добре розчинна речовина;
		р –	розчинна речовина;
			розчинність твердих речовин наведена в грамах на 100 г води при $20^\circ C$ або при температурі, зазначеній в дужках; розчинність газів наведена в мілілітрах на 100 г води.

Таблиця А.1 – Фізичні константи органічних сполук

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
1	Адипінова кислота	$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	146,14	1,366	153	265 (100)	—	1,5 (15 °C)	сп, е
2	Азобензол	$C_6H_5N = NC_6H_5$	182,23	1,203	68	297	—	н	сп, бз
3	Азоксibenзол	$C_6H_5(NON)C_6H_5$	198,23	1,246	36	розкл.	1,6644 (26 °C)	н	сп, е
4	Акрилова кислота	$CH_2 = CHCO_2H$	72,06	1,062 (16 °C)	13	141	1,4224	∞	сп, е
5	Акрилонітрил	$CH_2 = CHCN$	53,06	0,797	-82	78 – 79	1,393	р	сп, е
6	α -Аланін	$CH_3CH(NH_2)CO_2H$	89,10	—	295 розкл.	> 200 субл.	—	р	—
7	Алізарин (1,2-діоксіантрахінон)	$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$	240,22	—	290	430	—	в. р.	сп, е, бз, опт. к
8	Аліловий спирт	$CH_2 = CHCH_2OH$	58,08	0,8551 (15 °C)	-129	97	1,4127	∞	сп, е, бз
9	н-Аміл бромистий	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	151,05	1,2237 (15 °C)	-95,3	129,7	1,4444	н	сп, е
10	ізо-Аміл бромистий	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$	151,05	1,2095 (15 °C)	-112	121	1,4433	н	сп, е
11	ізо-Аміл йодистий	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2I$	198,05	1,515 (18 °C)	—	147,7	—	н	сп, е
12	н-Аміл хлористий	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	106,60	0,8866 (15 °C)	-99	108,4	1,4119 (18 °C)	н	сп, е
13	ізо-Аміл хлористий	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$	106,60	0,893	—	99,4	1,4112 (18 °C)	н	сп, е
14	Аміл хлористий вто- ринний	$(CH_3)_2CHCHClCH_3$	106,6	0,870	—	96,7 (746)	1,4060	н	сп, е

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
15	ізо-Аміловий спирт	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$	88,15	0,812	-117,2	132	1,4058	2,6	сп, е, бз
16	н-Аміловий спирт	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	88,15	0,8144	-79	137,8	1,4101	2,7	сп, е
17	трет-Аміловий спирт	$(CH_3)_2(C_2H_5)COH$	88,15	0,8135 (15 °C)	< -8	102	1,4058	12,5	сп, е, бз, хл, гл
18	п-Аміноазобензол	$C_6H_5NNC_6H_4NH_2$	197,24	—	126	> 360	—	н	е, бз, хл, гар. сп
19	п-Амінобензойна ки- слота	$H_2NC_6H_4CO_2H$	137,14	—	187	субл.	—	р	сп, е
20	п-Аміносалицилова ки- слота	$H_2NC_6H_3(OH)CO_2H$	153,14	—	220 розкл.	—	—	р	сп, в. р. е
21	о-Амінофенол	$NH_2C_6H_4OH$	109,13	—	174	субл.	—	1,70 (0 °C)	сп, е
22	м-Амінофенол		109,13	—	123	—	—	2,6	сп, е
23	п-Амінофенол		109,13	—	186 розкл.	субл.	—	1,1 (0 °C)	сп
24	о-Анізидин	$CH_3OC_6H_4NH_2$	123,16	1,0923	5	225	1,5754	в. р.	сп, е
25	п-Анізидин			1,061 (57 °C)	57,2	243	1,5559 (67 °C)	в. р.	сп, е
26	Анізол	$C_6H_5OCH_3$	108,14	0,9940	-37,3	154	1,5170	н	сп, е
27	Анілін	$C_6H_5NH_2$	93,13	1,022	-6	184,4	1,5855	3,4	сп, е, бз
28	Анілін солянокислий	$C_6H_5NH_2HCl$	129,59	1,222 (4 °C)	198	245	—	р	сп
29	Анісовий альдегід	$CH_3OC_6H_4CHO$	136,15	1,123	0	248	1,5764 (13 °C)	в. р.	сп, е
30	Антраїнова кислота	$H_2NC_6H_4CO_2H$	137,14	—	145	субл.	—	0,4	сп, е
31	Антрахінон	$(C_6H_4)_2(CO)_2$	208,22	1,438	286 субл.	379 – 381	—	н	в. р. сп, е, бз, гар. тол

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
32	Антрацен	$C_6H_4(CH)_2C_6H_4$	178,24	1,25 (27 °C)	216,1 субл.	340	—	н	е, CS_2 , хл, бз
33	Ацеталь	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	118,18	0,8254	—	104	1,3805	4,58 (25 °C)	сп, е
34	Апетальдегід	CH_3CHO	44,05	0,7780	-123,5	21	1,3313	∞	сп, е, бз
35	Ацетамід	CH_3CONH_2	59,07	1,159	82 – 83	222	—	97,5	сп, гл, хл
36	Ацетанілід	$C_6H_5NHCOCH_3$	135,17	1,21 (4 °C)	114	305	—	0,56 (25 °C)	сп, мет, хл, е
37	Ацетангідрид	$(CH_3CO)_2O$	102,09	1,82	-73,1	140 розкл.	1,3904	13,6	е, бз, хл
38	Ацетил хлористий	CH_3COCl	78,50	1,1051	-112	51 – 52	1,3898	вз.	е, бз, хл
39	Ацетилен	$CH \equiv CH$	26,05	1,173 г/л	-80,8 (962)	-84,1 субл.	—	100 мл	ап, сп, бз, хл, оцт. к
40	Ацетилцелюлоза	$[C_6H_7O_2(OOCCCH_3)]_n$	(288,3) _n	1,3 – 1,4	—	—	—	н	хл, оцт. к
41	Ацетон	$(CH_3)_2CO$	58,08	0,792	-95	56	1,3589	∞	сп, е, хл
42	Ацетонітрил	CH_3CN	41,05	0,7828	-44,9	81,6	1,3442	∞	сп, е
43	Ацетооцтовий естер	$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$	130,14	1,025	< -45	180 розкл.	1,4209 (16 °C)	14,3	в різн.
44	Ацетофенон	$CH_3COC_6H_5$	120,15	1,0281	19,7	202,3	1,5342	н	сп, е, хл, бз
45	Бензальдегід (бензойний альдегід)	C_6H_5CHO	106,13	1,0447	-26	179,5	1,5455	0,33	сп, е
46	Бензантрон	$C_{17}H_{10}O$	230,27	—	171,4 – 172,4	—	—	н	сп, ксилол
47	Бензидин	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$	184,24	1,250	128	401,7	—	0,04 (12 °C)	сп, е
48	Бензил хлористий	$C_6H_5CH_2Cl$	126,59	1,1026 (18 °C)	-39	179	1,5415 (15 °C)	н, вз. гар.	сп, е

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
49	Бензил ціаністий	$C_6H_5CH_2CN$	117,15	1,015 (18 °C)	-23,8	234	1,5211 (25 °C)	н	сп, е
50	Бензиламін	$C_6H_5CH_2NH_2$	107,16	0,9826	—	185	1,5401	∞	сп, е
51	Бензилацетат	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	150,18	1,0587 (18,5 °C)	-51,5	214,9	1,5032	в. р.	сп, е
52	Бензиліден хлористий	$C_6H_5CHCl_2$	161,03	1,2557 (14 °C)	-16	207	1,5502	н	сп, е
53	Бензиловий спирт	$C_6H_5CH_2OH$	108,14	1,045	-15,5	205	1,5403	4	сп, е, ац
54	Бензоїл хлористий	C_6H_5COC1	140,57	1,219 (15 °C)	-0,6	198	1,5537	вз.	е, бз, CS_2
55	Бензоїлу перекис	$(C_6H_5CO)_2O_2$	242,23	—	103,5	розкл.	—	в. р.	сп, е, бз, CS_2
56	Бензойна кислота	$C_6H_5CO_2H$	122,13	1,266 (15 °C)	122,3	250	1,5397 (15 °C)	0,3	сп, е, мет, ац, CS_2
57	Бензойний ангідрид	$(C_6H_5CO)_2O$	226,23	1,1989 (15 °C)	42	360	1,5767 (15 °C)	н	сп, е
58	Бензол	C_6H_6	78,11	0,8790	5,5	80,1	1,5011	0,08	сп, е, ац, CS_2
59	Бензолсульфокислота	$C_6H_5SO_3H$	158,18	—	65 – 66	розкл.	—	р	сп
60	Бензонітрил	C_6H_5CN	103,13	1,0051	-13	191	1,5289	в. р.	сп, е
61	Бензотрихлорид	$C_6H_5CCl_3$	195,48	1,3723	-22	214	1,5584	вз.	сп, е, бз
62	Бензофенон	$C_6H_5COC_6H_5$	182,22	1,1128	49	306 субл.	1,6014	н	сп, е, хл
63	Бромобензол	C_6H_5Br	157,02	1,5017 (15 °C)	-30,6	156	1,5598	0,045 (30 °C)	сп, е, бз
64	α -Бромонафталін	$C_{10}H_7Br$	207,08	1,4875	6,2	281	1,6582	р. гар.	сп, е, бз
65	Бурштинова кислота	$HO_2C(CH_2)_2CO_2H$	118,09	1,564 (16 °C)	183	235 розкл.	—	6,8	сп, мет, ац
66	н-Бутил бромистий	$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	137,03	1,2686 (25 °C)	-112,3	101,3	1,4398	р	сп, е

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних роз- чинниках
67	ізо-Бутил бромистий	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	137,03	1,2720 (15 °C)	-118,5	91 (766)	1,4391 (15 °C)	н	сп, е
68	н-Бутил йодистий	$CH_3CH_2CH_2CH_2I$	184,02	1,6166	-103,5	131	1,5001	н	сп, е
69	ізо-Бутил йодистий	$(CH_3)_2CHCH_2I$	184,02	1,606	-90,7	120	1,4960	н	сп, е
70	н-Бутил хлористий	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	92,57	0,8920	-123,1	78,5	1,4022	0,1	сп, е
71	ізо-Бутил хлористий	$(CH_3)_2CHCH_2Cl$	92,57	0,8829 (15 °C)	-131,2	68,8	1,4010 (15 °C)	н	сп, е
72	ізо-Бутиловий спирт	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74,12	0,803	-108	108	1,3977 (15 °C)	9,5	сп, е
73	н-Гексиловий спирт	$C_6H_{13}OH$	102,18	0,8186	< -46	157,2	1,4179	0,59	сп, е
74	Гідрохінон (п-діоксibenзол)	$C_6H_4(OH)_2$	110,11	1,358	170,5	286,2	—	5,9 (15 °C)	сп, е
75	Глікокол (гліцин)	$NH_2CH_2CO_2H$	75,07	1,61	233 розкл.	—	—	25,3 (25 °C)	—
76	Гліколь (етиленгліколь)	CH_2OH-CH_2OH	62,07	1,1088	-12,3	розкл. 197,2	1,4318	∞	сп, мет, ал, оцт. к
77	Гліцерин	$CHON(CH_2OH)_2$	92,10	1,2613	18,6	290 розкл.	1,4740	∞	сп, е
78	Діазоамінобензол	$C_6H_5N=NNHC_6H_5$	197,24	—	98 – 99	розкл., виб.	—	н	е, бз, гар. сп
79	Діазооцтовий естер	$N_2CH-COOC_2H_5$	114,1	1,085 (18 °C)	-22	141 (720) розкл.	1,4588 (18 °C)	в. р.	сп, е, бз
80	N,N-Даметиланілін	$C_6H_5N(CH_3)_2$	121,9	0,9557	2,45	194,15	—	в. р.	сп, е, ал, бз, д. р. хл
81	Дифеніламін	$(C_6H_5)_2NH$	169,23	1,159	54	302	1,5882 (70 °C)	0,03	е, мет, сп, бз
82	о-Дихлоробензол	$C_6H_4Cl_2$	147,01	1,3059	-17,5	180,5	1,5515	н	сп, е, бз

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
83	п-Дихлоробензол	$C_6H_4Cl_2$	147,01	1,458	53	174	1,5285 (60 °C)	0,08 (30 °C)	е, хл, бз, гар, сп
84	Діетиленгліколь	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	106,12	1,1177	—	130 (14)	1,4472	р	сп, е, ац
85	Діетиловий етер	$(C_2H_5)_2O$	74,12	0,7135	-116,3	34,5	1,3527	7,5	сп, хл, бз
86	Етан	CH_3CH_3	30,07	1,357 г/л	-182,8	-88,7	—	4,7 мл	сп
87	Етил бромистий	CH_3CH_2Br	108,97	1,4555	-119	38,4	1,4248	0,9	сп, е
88	Етил йодистий	CH_3CH_2I	155,97	1,9358	-108,5	72,3	1,5137	0,4	сп, е, бз, хл
89	Етиламін	$CH_3CH_2NH_2$	45,09	0,7057 (0 °C)	-81	16,6	—	∞	сп, е
90	Етиланілін	$C_6H_5NHC_2H_5$	121,18	0,963	-63,5	205	1,5556	н	сп, е
91	Етилбензол	$C_6H_5CH_2CH_3$	106,17	0,8669	-94	136,2	1,4959	0,21 (25 °C)	сп, е
92	Етилен	$CH_2=CH_2$	28,05	1,260 г/л	-169,4	-104	1,363 (-100 °C)	25,6 мл (0 °C)	сп, е
93	Етилен бромистий (1,2-диброметан)	$BrCH_2CH_2Br$	187,87	2,1785	10	131,7	1,5379	0,43 (30 °C)	сп, е, хл
94	Етилен хлористий (1,2-дихлоретан)	$ClCH_2CH_2Cl$	98,96	1,2521	-35,3	83,7	1,4443	0,87	сп, е, хл
95	Етиловий спирт	C_2H_5OH	46,07	0,7893	-117	78,3	1,3614	∞	в різн.
96	Кумол (ізопропілбензол)	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	120,19	0,8618	— 96,028	152,39	1,4915	н	сп, е, бз, ∞ ац, CCl ₄
97	м-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,17	0,8642	— 47,872	139,1	1,4972	н	д. р. сп, е, ∞ ац, бз
98	п-Ксилол		106,17	0,8611	13,26	138,35	1,4958	н	д. р. сп, е, ац, бз
99	Масляна кислота	$CH_3CH_2CH_2COOH$	88,11	0,9577	-5,5	164	1,3980	д. р.	сп, е
100	Малеїнова кислота	$HOOCCH=CHCOOH$	116,07	1,590	130,5 розкл.	—	—	д. р.	сп, е

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
101	Малеїновий ангідрид	$C_4H_2O_3$	98,06	1,48 тв.	60	199,9	—	в. р.	в. р. е, розкл. гар. сп, д. р. ал, хл, бз, в. р. CCl_4
102	ізо-Масляна кислота	$(CH_3)_2CHCO_2H$	88,11	0,9504	-47,0	154,7	1,393	20	сп, е, хл
103	н-Масляний альдегід	$CH_3CH_2CH_2CHO$	72,11	0,8016	-97	75	1,3791	3,7	сп, е
104	Метакрилова кислота	$CH_2 = C(CH_3)COOH$	86,09	1,0153	16	160,5	1,4314	p	сп, е
105	Метанілова кислота	$NH_2C_6H_4SO_3H \cdot 1,5 H_2O$	200,23	—	розкл.	—	—	0,67	в. р. сп, е
106	Метил бромистий	CH_3Br	94,94	1,732 (0 °C)	-93,7	3,6	—	в. р.	сп, е, хл, бз
107	Метил йодистий	CH_3I	141,94	2,279	-64	42,5	1,5315	1,4	сп, е
108	Метил хлористий	CH_3Cl	50,48	2,31 г/л	-97,6	-23,7	—	400 мл	сп, оцт. к
109	Метилакрилат	$CH_2 = CHCOOCH_3$	86,09	0,953	—	80,5	1,3984	н	сп, е
110	Метиламін	CH_3NH_2	31,06	0,699 (-10,8 °C)	-92,5	-7,55	—	д. р.	сп, е
111	Метиланілін	$C_6H_5NHCH_3$	107,16	0,9891	-57	196	1,5702	н	сп, е, хл
112	Метилметакрилат	$CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$	100,12	0,936	-50	100	1,413	н	сп, е
113	α - Метилнафталін	$C_{10}H_7CH_3$	142,2	1,025 (14 °C)	-22	241	—	н	сп, е
114	Метилловий спирт	CH_3OH	32,04	0,791	-97,8	64,7	1,3286	∞	в різн.
115	Метилловий етер	CH_3OCH_3	46,07	1,617 г/л	-138,5	-23,6	—	3700 мл (18 °C)	сп, е
116	Монохлороцтова кислота	CH_2ClCO_2H	94,50	1,58	61 – 62	189	1,4297 (65 °C)	д. р.	сп, хл, бз
117	Сечовина (карбамід)	H_2NCONH_2	60,06	1,335	132,7	розкл.	—	108	сп, мет
118	Нафталін	$C_{10}H_8$	128,18	1,145	80,1	218	1,5898 (85 °C)	0,003	е, бз, тол, хл, гар. сп

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
119	α -Нафталінсульфо-кислота	$C_{10}H_7SO_3H$	208,23	—	90	—	—	д. р.	сп, в. р. е
120	β -Нафталінсульфо-кислота		208,23	1,441 (25 °C)	102	розкл.	—	д. р.	сп, е, в. р. гар. бз
121	α -Нафтиламін	$C_{10}H_7NH_2$	143,19	1,12	50	301	1,6703 (51 °C)	0,17	сп, е
122	β -Нафтиламін		143,19	1,06 (98 °C)	113	306,1	1,6493 (98 °C)	гар.	сп, е
123	Нафтіонова кислота	$H_2NC_{10}H_6SO_3H$	223,25	—	розкл.	—	—	в. р.	—
124	α -Нафтол	$C_{10}H_7OH$	144,17	1,224 (4° C)	96	280	1,6206 (99 °C)	н. хол., р. гар.	сп, е, хл, бз
125	β -Нафтол		144,17	1,217 (4 °C)	122	286	—	0,074 (25° C)	сп, е, хл, бз
126	м-Нітроанілін	$O_2NC_6H_4NH_2$	138,13	1,43	114	285 розкл.	—	0,1	сп, мет, е
127	п-Нітроанілін	$O_2NC_6H_4NH_2$	138,13	1,437 (14 °C)	148	> 260 розкл.	—	0,08	сп, мет, е
128	м-Нітробензойна кислота	$C_6H_4(NO_2)COOH$	167,12	1,494 (4 °C)	141,4	—	—	0,31	сп, е
129	п-Нітробензойна кислота		167,12	1,550 (32 °C)	субл.	—	—	0,02	сп, е, ал
130	Нітробензол	$C_6H_5NO_2$	123,11	1,1986 (25 °C)	5,7	210,9	1,5526	0,19	в різн.
131	Нітрогліцерин	$C_3H_5(ONO_2)_3$	227,09	1,6009 (15 °C)	13,2	виб. 260	1,482	0,18	сп, мет, е
132	Нітрозобензол	C_6H_5NO	107,11	—	68	57 – 59	—	н	сп, е, хл
133	α -Нітронафталін	$C_{10}H_7NO_2$	173,17	1,331 (4 °C)	61,5	304	—	н	CS ₂ , е, хл, сп

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
134	о-Нітротолуол	$C_6H_4(CH_3)NO_2$	137,14	1,163	< -4	222,3	1,5474	0,07 (30 °C)	сп, е, бз, хл
135	п-Нітротолуол		137,14	1,226 (15 °C)	54,5	237,7	—		е, ал, хл, бз, CS_2
136	м-Нітрофенол	$O_2NC_6H_4OH$	139,11	1,479	97	194 (70)	—	1,35 (25 °C)	сп, е, бз
137	о-Нітрофенол		139,11	1,657	45	216	—	0,21	сп, е, CS_2 , бз
138	п-Нітрофенол		139,11	1,479	114	279 розкл.	—	1,6 (25 °C)	сп, е, хл
139	о-Нітрохлорбензол	$ClC_6H_4NO_2$	157,56	1,368	33	245	—	н	е, сп, бз
140	п-Нітрохлорбензол		157,56	1,52	83	212	—	н	е, CS_2 , гар. сп
141	Олеїнова кислота	$C_{17}H_{33}COOH$	282,47	0,8906	16	268 (100)	1,4582	н	сп, е, хл, бз
142	Оцтова кислота	CH_3COOH	60,05	1,0492	16,6	118,1	1,3718	∞	сп, е
143	Оцтовий ангідрид	$(CH_3CO)_2O$	102,09	1,0820	73,1	140	1,3901	вз.	е, бз
144	Пентаеритрит	$C(CH_2OH)_4$	136,15	—	260	—	—	5,56 (15 °C)	—
145	Піридин	C_5H_5N	79,10	0,982	-42	115,4	1,51	∞	сп, е, бз
146	Піровиноградна кислота	$CH_3COCOON$	88,06	1,2668 (15° C)	13,6	165 розкл.	1,4303 (15 °C)	∞	сп, е
147	Піролідин	$\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH}$	71,12	0,8520 (22 °C)	—	86,6	1,4426	∞	сп, е
148	Пірослизова кислота (2-фуранкарбонова)	C_4H_3OCOON	112,09	—	133	230 субл.	—	3,57 (20 °C)	сп, д. р. е
149	ізо-Пропіл бромистий	$CH_3CHBrCH_3$	123,00	1,31	-89	59,4	1,4285 (15 °C)	0,32	сп, е
150	н-Пропіл бромистий	$CH_3CH_2CH_2Br$	123,00	1,3529	-109,9	70,8	1,4341	0,25	сп, е

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних
151	ізо-Пропіл йодистий	CH_3CHICH_3	169,99	1,7025	-90	89,5	1,4992	0,14	сп, е, бз, хл
152	н-Пропіл йодистий	$CH_3CH_2CH_2I$	169,99	1,7471	-98,8	102,5	1,5055	0,11	сп, е
153	ізо-Пропіл хлористий	$CH_3CHClCH_3$	78,54	0,859	-117	34,8	1,3811 (15 °C)	0,31	сп, е
154	н-Пропіл хлористий	$CH_3CH_2CH_2Cl$	78,54	0,8910	-122,8	46,6	1,3884	0,27	сп, е
155	ізо-Пропілбензол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	120,20	0,8618	-96,9	152,4	1,4912	н	сп, е, бз
156	н-Пропілбензол	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	120,2	0,8620	-99,2	159,5	1,492	0,006	—
157	Пропілен	$CH_3CH=CH_2$	42,08	1,915 г/л	-185,2	-47,7	—	45 мл	сп, оцт. к
158	Пропіленгліколь	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	76,10	1,0364	-188	—	1,4328	д. р.	сп, е
159	ізо-Пропіловий спирт	$(CH_3)_2CHOH$	60,10	0,7851	-89,5	82,2	1,3776	∞	сп, е, бз
160	Пропіонова кислота	CH_3CH_2COOH	74,08	0,9934	-22	141,4	1,3865	∞	сп, е, хл
161	Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$	110,11	1,285 (15 °C)	110	276	—	229 (30 °C)	сп, е, гл, бз
162	Сірковуглець	CS_2	76,14	1,263	-108,6	46,3	1,6276	0,22	сп, е, бз
163	Синільна кислота	HCN	27,03	0,690	-14	26	1,254 (19 °C)	∞	сп, е
164	Стеаринова кислота	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	284,49	0,9408	70	291 (100)	1,4335 (70 °C)	0,034 (25 °C)	гар. сп, хл, е
165	Стирол	$C_6H_5CH=CH_2$	104,15	0,906	-33	144,2	1,5469	0,03	сп, е, мет, ал
166	Сульфанілова кислота	$H_2NC_6H_4SO_3H$	173,19	—	288 розкл.	—	—	1,08	—
167	Терефталева кислота (п-фталева)	$C_6H_4(COOH)_2$	166,14	—	—	300 субл.	—	в. р.	гар. сп
168	Тіосечовина	H_2NCSNH_2	76,12	1,405	182	розкл.	—	9,18 (13 °C)	сп

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
169	м-Толуїдин	$CH_3C_6H_4NH_2$	107,16	0,989	-31,5	203,3	1,5681	в. р.	сп, е
170	о-Толуїдин		107,16	0,9984	-16	199,8	1,5725	1,7	сп, е
171	п-Толуїдин		107,16	1,045, 0,9659 (45 °C)	43	200,3	1,5532 (59 °C)	0,74	сп, е, мет, ац, CS ₂
172	м-Толуїлендіамін	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$	122,17	—	99	292	—	гар.	сп, е
173	п-Толуїлендіамін	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$	122,17	—	64	273 – 274	—	р	сп, е, гар. бз
174	Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,14	0,8669	-95	110,6	1,4969	0,047 (16 °C)	сп, е, бз, хл
175	п-Толуолсульфо- метилловий естер	$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$	186,23	—	28	—	—	н	сп, е, бз
176	п-Толуолсульфо- етилловий естер	$CH_3C_6H_4SO_2OC_2H_5$	200,26	1,166 (48 °C)	33 – 34	173 (15)	—	—	—
177	п-Толуолсульфонамід	$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$	171,22	—	137,5	—	—	0,2 (9 °C)	сп
178	п-Толуолсульфохлорид	$CH_3C_6H_4SO_2Cl$	190,65	—	71	145 – 146 (15)	—	н	е, сп, бз
179	2,4,6-Трибромофенол	$C_6H_2(OH)Br_3$	330,82	2,55	-94	субл.	—	0,07	сп, е, бз, хл
180	1,3,5-Тринітробензол	$C_6H_3(NO_2)_3$	213,11	1,688	122,5	розкл., виб.	—	0,04 (16 °C)	мет, хл, бз
181	2,4,6-Тринітро-м-ксилол	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$	241,16	1,604	182	—	—	н	в. р. е, сп
182	2,4,6-Тринітротолуол (ТНТ)	$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	227,14	1,654	80,8	виб. 240	—	0,02 (15 °C)	бз, е, в. р. сп

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. ма- са	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
183	1,2,4-Трихлоробензол	$C_6H_3Cl_3$	181,45	1,446 (26 $^\circ C$)	17	210	—	н	—
184	Трихлорооцтова кислота	CCl_3COOH	163,39	1,6237 (70 $^\circ C$)	58	196,5	—	д. р.	сп, е
185	Фенетол	$C_6H_5OC_6H_5$	122,17	0,9651	-30	170	1,5074	н	сп, е
186	о-Фенілдіамін	$C_6H_4(NH_2)_2$	108,14	—	102 – 103	256 – 258	—	4,2 (35 $^\circ C$)	сп, е, хл
187	п-Фенілдіамін		108,14	—	147	267	—	3,8 (24 $^\circ C$)	сп, е, хл
188	Феніл-β-нафтиламін	$C_6H_5NHC_{10}H_7$	219,29	—	108	395,5	—	н	гар. сп, е, бз
189	Фенол	C_6H_5OH	94,11	1,071 (25 $^\circ C$)	41	181,2	1,5403 (45 $^\circ C$)	7,9 $\infty > 66^\circ C$	сп, е, хл
190	Фенолфталеїн	$C_{20}H_{14}O_4$	318,33	1,3	254	—	—	0,18	сп, е
191	Формальдегід	$HCHO$	30,03	0,8153 (-20 $^\circ C$)	-92	-19,5	—	р	е
192	Фталева кислота (о-фталева)	$C_6H_4(COOH)_2$	166,14	1,593	191 розкл.	розкл. > 191	—	0,54 (14 $^\circ C$)	сп
193	Фталевий ангідрид	$C_6H_4(CO)_2O$	148,12	1,527 (4 $^\circ C$)	131,6	285 субл.	—	в. р.	сп
194	Хлоробензол	C_6H_5Cl	112,56	1,1066	-45	132	1,5248	0,0488 (30 $^\circ C$)	сп, е, хл, бз, CS_2
195	α-Хлоронафталін	$C_{10}H_7Cl$	162,62	1,1938	-2	259	1,6332	н	сп, е, бз, CS_2
196	Хлороформ	$CHCl_3$	119,37	1,4892	-63,5	61,2	1,4455	1,0 (15 $^\circ C$)	сп, е, бз, ап, CS_2

Продовження табл. А.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	n_D^{20}	Розчинність	
								у воді	в органічних розчинниках
197	о-Хлортолуол	$ClC_6H_4CH_3$	126,59	1,0817	-34	159	1,5238	н	сп, е, бз, хл
198	п-Хлортолуол		126,59	1,0697	7,5	162	1,5199 (19 °C)	н	сп, е, бз, хл
199	о-Хлорфенол	ClC_6H_4OH	128,56	1,241 (18 °C)	8,8	175,6	—	в. р.	сп, е
200	п-Хлорфенол		128,56	1,306	43	217	—	н	сп, е
201	Циклогексан	$CH_2(CH_2)_4CH_2$	84,16	0,7783	6,5	80,7	1,4262	н	сп, е
202	Циклогексен	$CH_2(CH_2)_3CH=CH$	82,15	0,8095	-103,7	83	1,4466	н	сп, е
203	Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	100,16	0,9624	25,15	161,1	1,4650 (22 °C)	4,2 (10 °C)	е, сп, бз
204	Циклогексанон	$C_6H_{10}OH$	98,15	0,9478	-40,2	155,6	1,4507	7 (20 °C)	сп, е, ал, бз, хл
205	Щавлева кислота	$HOOC-COOH$	90,04	1,653	189	> 150 субл.	—	9,5	сп, е

Додаток Б

Фізичні властивості органічних розчинників

Позначення:

Мол. маса – молекулярна маса;

d_4^{20} – відносна густина речовин (відносно води при температурі 4 °С) при 20 °С або при температурі, зазначеній в дужках;

n_D^{20} – показник заломлення при температурі 20 °С або при температурі, зазначеній в дужках;

$\rho_{\text{вкл}}$ – температура кипіння в °С при 760 мм рт. ст. або при тиску, зазначеному в дужках;

* – інтервал температур кипіння технічного продукту;

$T_{\text{спал}}$ – температура спалаху в °С при 760 мм рт. ст., найменша температура за якої пари рідини досягають у повітрі над її поверхнею концентрації, достатньої для спалаху при наближенні до відкритого полум'я;

$P_{\text{мм}}$ – тиск парів рідини в мм рт. ст. при температурі 20 °С або при температурі, зазначеній в дужках;

н – нерозчинна речовина;

∞ – зміщується у будь-яких співвідношеннях;

в. р. – важкорозчинна речовина;

розчинність речовин наведена в грамах на 100 г води при 20 °С або при температурі, зазначеній в дужках;

Таблиця Б.1 – Фізичні властивості органічних розчинників

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$\rho_{\text{вкл}}$, °С	$P_{\text{мм}}$, мм рт. ст.	n_D^{20}	$T_{\text{спал}}$, °С	Розчинність у воді
Вуглеводні									
1	н-Пентан	C_5H_{12}	72,15	0,626	36	422	1,3577	< -40	0,036
2	н-Гексан	C_6H_{14}	86,18	0,660	68,7	120	1,3751	-22	0,014
3	н-Гептан	C_7H_{16}	100,21	0,684	98,4	35,6	1,3878	-17	0,0052
4	н-Октан	C_8H_{18}	114,23	0,703	125,6	10,5	1,3977	13	0,0015
5	н-Нонан	C_9H_{20}	128,26	0,718	150,7	3,22	1,4055	–	н
6	н-Декан	$C_{10}H_{22}$	142,29	0,730	174	2,68	1,4120	446	н
7	Циклогексан	C_6H_{12}	84,16	0,779	81	78,4	1,4290	-18	н
8	Бензол	C_6H_6	78,11	0,879	80,2	75	1,5011	-16	0,08
9	Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,14	0,866	110	22,3	1,4969	~ 5	0,05

Продовження табл. Б.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	α_{D20}^{20} , °C	P_{MM} , мм рт. ст.	n_D^{20}	$T_{спал.}$ °C	Розчинність у воді
10	Ксилол (суміш о-, м-, п-ізомерів)	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,17	0,86 – 0,87	136 – 145	10	1,496	~ 20	н
11	Тетралін (тетрагідронафталін)	$C_{10}H_{12}$	132,21	0,970	207,6	0,3	1,5414	~ 75	н
12	Декалін (декагідронафталін) (суміш цис-, транс-ізомерів)	$C_{10}H_{18}$	138,26	0,887–0,890	185 – 195	0,6	1,48	~ 60	н
13	Скипидар	—	—	0,85 – 0,88	153 – 180	~ 4	1,46 – 1,47	~ 30	н
14	Сольвент кам'яновугільний	—	—	0,86 – 0,9	120 – 200	—	—	21 – 38	н
15	Керосин	—	—	0,81 – 0,84	110 – 325	—	—	—	н
Нафтопродукти									
16	Бензини (розчинники і екстракційні)	—	—	0,69 – 0,73	70 – 120	—	1,38 – 1,41	< –25	н
17	Уайт-спірит	—	—	0,77 – 0,795	140 – 200	—	1,42 – 1,44	> 33	н
Хлоропохідні вуглеводнів									
18	Дихлорметан	CH_2Cl_2	84,93	1,326	40	349	1,4246	не спал.	1,3 (25 °C)
19	Хлороформ	$CHCl_3$	119,37	1,489	61,2 61 – 63*	160	1,4455	не спал.	1,0
20	Тетрахлорметан	CCl_4	153,82	1,595	76,7 75 – 78*	90,7	1,4631	не спал.	0,08
21	Дихлоретан	$CH_2Cl - CH_2Cl$	98,96	1,253	83,5	65	1,4443	~ 12	0,87
22	Тетрахлоретан	$CHCl_2 - CHCl_2$	167,85	1,600	146,3	5	1,4942	не спал.	н
23	Пентахлоретан	$CHCl_2 - CCl_3$	202,30	1,688	162	7	1,5054	не спал.	0,05
24	Дихлоретилен	$CHCl=CHCl$	96,94	1,291	60	205	1,452	< 10	н
25	Трихлоретилен	$CHCl = CCl_2$	131,39	1,465	87	58	1,4777	не спал.	0,1
26	Перхлоретилен (тетрахлоретилен)	$Cl_2C = CCl_2$	165,83	1,619	121,2	14,4	1,5055	не спал.	0,015 (25 °C)
27	Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,56	1,107	132	8,7	1,5248	~ 28	0,049 (30 °C)

Продовження табл. Б.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$\rho_{\text{вг}}$, °C	$P_{\text{мм}}$ мм рт. ст.	n_D^{20}	$T_{\text{спал}}$, °C	Розчинність у воді
Спирти									
28	Метилловий	CH_3OH	32,04	0,791	64,7 64 – 67*	95,7	1,3286	~ 0	∞
29	Етиловий	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,789	78,3	44	1,3614	12	∞
30	Етиленгліколь (гліколь)	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	62,07	1,114	197,2	< 0,5	1,4318	117	∞
31	н-Пропіловий	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,10	0,804	97,2	14,5	1,3850	15	∞
32	ізо-Пропіловий	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,10	0,785	82,4	32,4	1,3776	12	∞
33	Гліцерин	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92,10	1,261	290	–	1,4740	–	∞
34	Метилцикло- гексанол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$	114,19	0,91 – 0,92	160 – 195	1	1,46	~ 68	н
Етери									
35	Етиловий (діетилловий)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	0,714	34,5	442	1,3542 (17 °C)	–40	7,5
36	Метилгліколь	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76,10	0,965	124,3 120 – 130*	8	1,4017	36	∞
37	Етилгліколь	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	90,12	0,9297	235 130 – 138*	4,5	1,4075	40	∞
38	н-Бутилгліколь	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118,18	0,9027	170,6 (743) 164 – 176*	0,9	1,4191	60	∞
39	Діоксан (1,4)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 	88,11	1,034	101,4 95 – 105*	27	1,4224	~ 5	∞
40	Ізопропіловий (діізопропіловий)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	102,18	0,7281	68,3	315 (43 °C)	1,3689	7,8	0,9
41	Пропіловий	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	102,18	0,7518	90,1	100 (33 °C)	1,3803	–	25 (25 °C)
42	Бутиловий	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	130,23	0,7689	142,0	12,5 (25 °C)	1,3993	–	в. р.
Естери									
43	Метилформіат	HCO_2CH_3	60,05	0,9742	31,5 25 – 40*	478	1,3433	–18	30,4

Продовження табл. Б.1

Но- мер	Назва	Формула	Мол. маса	d_4^{20}	$\rho_{\text{вкл}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{мм}}, \text{мм рт. ст.}$	n_D^{20}	$T_{\text{спаль}}, ^\circ\text{C}$	Розчинність у воді
44	Етилформіат	$\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	74,08	0,9168	54,2	193	1,3598	-19,5	11,8 (25 °C)
45	н-Пропілформіат	$\text{HCO}_2\text{C}_3\text{H}_7$	88,11	0,9006	81	64	1,3844	-3,0	2,79
46	н-Бутилформіат	$\text{HCO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	102,13	0,8917	106	22,6	1,3891	~17,5	в. р.
47	Метилацетат	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	74,08	0,9390	57,3	170	1,3619	-15	31,9
48	Етилацетат	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88,11	0,9006	77,15 70 – 95*	74	1,3724	-5	8,6
49	н-Пропілацетат	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7$	102,13	0,887	101,6 94 – 107*	26	1,3842	14,5	1,89
50	н-Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	116,16	0,8813	126 121 – 127*	18	1,3941	25	0,7
51	ізо-Амілацетат	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$	130,19	0,8719	142,5	6	1,4054	25	0,2
52	Етилпропіонат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	102,13	0,890	99 95 – 99*	28	1,3839	8	2,4
53	Етилбутират	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	116,16	0,879	120 115 – 125*	15	1,4000	22	0,51
54	Етиллактат	$\text{CH}_3\text{CHONCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	118,13	1,031	154,5 135 – 155*	1	1,4121 (25 °C)	43	∞
55	Етилбензоат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	150,18	1,047	212,6	3,8 (70 °C)	1,5052	—	0,08
Кетони									
56	Ацетон	CH_3COCH_3	58,08	0,792	56	185	1,3589	-20	∞
57	Метилетилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	72,11	0,805	79,6	77,5	1,3814	-14	35,3 (10 °C)
58	Циклогексанон	$\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$	98,15	0,9478	156	8,5	1,4510	44	2,4 (31 °C)
59	Метилізобутилкетон	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCCH}_3$	100,16	0,8006	115,65	20 (25 °C)	1,3958	15,6	1,7 (25 °C)
Інші сполуки									
60	Мурашина кислота	HCOOH	46,03	1,220	100,7	33,55	1,3714	—	∞
61	Оцтова кислота	CH_3COOH	60,05	1,049	118,1	11,8	1,3718	40	∞
62	Сірковуглець	CS_2	76,14	1,263	46,3 46 – 47*	298	1,6276	-25,5	0,22
63	Піридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79,10	0,982	115,4	15,4	1,5092	20	∞

Додаток В

Бінарні системи: органічна сполука – вода

В таблиці наведена розчинність органічних сполук (колонка 1) у воді при різних температурах. Бінарна суміш вода – органічний компонент, як правило, утворює 2 пари, в яких вміст органічного компонента наведений в % мас. (колонка 3 та 4).

Таблиця В.1 – Бінарні системи: органічна сполука – вода

Органічний компонент	Т, °С	Масова частка органічного компонента в парі, % мас	
		I пар	II пар
Анілін	20	3,1	95,0
	60	3,8	94,2
	100	7,2	91,6
	140	13,5	83,1
	160	24,9	71,2
	167	48,6	
Бензол	0	0,153	99,972
	20	0,175	99,950
	40	0,206	99,898
	80	0,325	99,633
Вуглець чотирехлористий (тетрахлорметан)	20	—	99,9916
о-Дихлоробензол	20	0,0134	—
	60	0,232	—
м-Дихлоробензол	20	0,0111	—
	60	0,0201	—
п-Дихлоробензол	60	0,0163	—
1,1-Дихлоретан	25	0,504	—
1,2-Дихлоретан	20	0,861	—
	30	0,866	—
Етер діетиловий	0	11,67	98,92
	20	6,89	98,64
	30	5,34	98,41
	80	2,8	97,8
Кислота бензойна	70	3,3	—
	100	7,7	69,1
	115,5	35,2	
Кислота ізомасляна (2-метилпропанова кислота)	20	22,8	55,4
	22	49	25,8
	23,3	34,7	
Кислота масляна (бутанова кислота)	-7,0	—	58,2
	-4,0	35	—
	-3,8	40,0	

Продовження табл. В.1

Органічний компонент	T, °C	Масова частка органічного компонента в шарі, % мас	
		I шар	II шар
о-Крезол	46,2	2,9	—
	50,5	—	86,2
	134,0	8,7	—
	135,4	—	75,9
	167,3	36,4	—
	167,9	—	50,4
	168,9	41	—
м-Крезол	36,2	—	85,9
	50,8	2,7	—
	120,0	—	73,1
	121,7	10,8	—
	148,8	38	
п-Крезол	21,8	—	85,9
	29,5	2,21	—
	110,8	—	71,3
	118,5	6,9	—
	142,6	36	
Нітробензол	20	0,19	99,76
	40	0,3	99,6
	100	1	98,7
	200	7,2	91
	230	15,8	83
	244,5	50,1	
Спирт аліловий (1-пентанол)	25	2,208	—
Спирт бензиловий	20	3,92	95,14
	50	4,194	92,08
Спирт бутиловий (1-бутанол)	0	9,1	80,6
	20	6,4	80,2
	25	7,45	79,5
	80	6,4	72,7
	100	8,2	66,4
	120	14,7	52,5
	124,8	32,4	
Спирт втор-бутиловий (2-бутанол)	4,0	26,35	—
	23,0	—	64,5
	43,5	14,9	—
	107,7	21,0	—
	112,8	—	46,0
	113,8	36,0	—

Продовження табл. В.1

Органічний компонент	T, °C	Масова частка органічного компонента в парі, % мас	
		I шар	II шар
Спирт гексиловий (1-гексанол)	25	0,624	—
Спирт гептиловий (1-гептанол)	25	0,1807	—
Спирт ізоаміловий (3-метил-1-бутанол)	20	2,82	90,40
	30	2,56	89,85
	97,3	—	84,04
	140	4,95	—
	167	8,68	—
	186,5	25,02	44,14
	187,5	36,61	
Спирт ізобутиловий (2-метил-1-пропанол)	20	8,5	83,6
	40	7,0	81,6
	60	6,4	79,0
	80	7,2	75,2
	100	8,1	70,2
	130	21,0	51,5
	132,8	37,0	
Толуол	20	—	99,965
	40	—	99,925
	90	—	99,625
Фенол	20	8,12	71,8
	60	16,1	55,1
	66,4	34,6	
Хлорбензол	30	0,0488	—
Хлороформ	17,4	0,710	99,939
Циклогексан	19	—	99,99
Циклогексанол	7,2	5,00	—
	45,8	3,19	—
	51,55	—	87,9
	121,95	5,14	—
	130,9	—	80,2
	156,9	9,22	—
	174,3	15,00	—
	183,7	—	52,3
	184,7	32,4	—

Додаток Г

Густина водних розчинів кислот різної концентрації

Таблиця Г.1 – Густина водних розчинів кислот різної концентрації

ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
Хлоридна кислота HCl							
1,000	0,360	0,0987	3,599	1,105	21,36	6,472	236,0
005	1,359	0,3745	13,65	110	22,32	6,796	247,8
010	2,363	0,6547	23,87	115	23,29	7,122	259,7
015	3,373	0,9391	34,24	120	24,25	7,449	271,6
020	4,386	1,227	44,74	125	25,22	7,782	283,7
025	5,407	1,520	55,42	130	26,19	8,118	296,0
030	6,432	1,817	66,25	135	27,17	8,459	308,4
035	7,461	2,118	77,22	140	28,17	8,809	321,2
040	8,487	2,421	88,27	145	29,17	9,159	333,9
045	9,508	2,725	99,36	150	30,14	9,505	346,6
050	10,52	3,029	110,4	155	31,14	9,863	359,6
055	11,52	3,333	121,5	160	32,14	10,22	372,8
060	12,51	3,638	132,6	165	33,16	10,59	386,1
065	13,50	3,944	143,8	170	34,18	10,97	399,9
070	14,49	4,253	155,1	175	35,20	11,34	413,6
075	15,48	4,565	166,4	180	36,24	11,73	427,7
080	16,47	4,878	177,9	185	37,27	12,11	441,6
085	17,45	5,192	189,3	190	38,30	12,50	455,6
090	18,43	5,509	200,9	195	39,37	12,90	470,5
095	19,41	5,829	212,5	198	40,00	13,14	479,1
100	20,39	6,150	224,2				

Продовження табл. Г.1

Продовження табл. Г.1							
ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
Нітратна кислота HNO ₃							
1,000	0,3296	0,0523	3,296	1,140	23,94	4,330	272,8
005	1,250	0,2001	12,61	145	24,70	4,489	282,9
010	2,164	0,3468	21,85	150	25,47	4,649	292,9
015	3,073	0,4950	31,19	155	26,24	4,810	303,1
020	3,982	0,6445	40,61	160	27,00	4,970	313,2
025	4,883	0,7943	50,05	165	27,76	5,132	323,4
030	5,784	0,9454	59,57	170	28,51	5,293	333,5
035	6,661	1,094	68,94	175	29,25	5,455	343,7
040	7,530	1,243	78,32	180	30,00	5,618	354,0
045	8,398	1,393	87,77	185	30,74	5,780	364,2
050	9,259	1,543	97,22	190	31,47	5,943	374,5
055	10,12	1,694	106,7	195	32,21	6,110	385,0
060	10,97	1,845	116,3	200	32,94	6,273	395,3
065	11,81	1,997	125,8	205	33,68	6,440	405,8
070	12,65	2,148	135,3	210	34,41	6,607	416,3
075	13,48	2,301	145,0	215	35,16	6,778	427,1
080	14,31	2,453	154,6	220	35,93	6,956	438,3
085	15,13	2,605	164,1	225	36,70	7,135	449,6
090	15,95	2,759	173,9	230	37,47	7,315	460,9
095	16,76	2,913	183,6	235	38,25	7,497	472,4
100	17,57	3,068	193,3	240	39,02	7,679	483,8
105	18,38	3,224	203,1	245	39,80	7,864	495,5
110	19,19	3,381	213,0	250	40,58	8,049	507,2
115	20,00	3,539	223,0	255	41,36	8,237	519,0
120	20,79	3,696	232,9	260	42,14	8,426	530,9
125	21,59	3,854	242,9	265	42,92	8,616	542,9
130	22,38	4,012	252,8	270	43,70	8,808	555,0
135	23,16	4,171	262,8	275	44,48	9,001	567,2

Продовження табл. Г.1

ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
1,280	45,27	9,195	579,4	1,430	74,09	16,81	1059
285	46,06	9,394	591,9	435	75,35	17,16	1081
290	46,84	9,590	604,3	440	76,71	17,53	1105
295	47,63	9,789	616,8	445	78,07	17,90	1128
300	48,42	9,989	629,5	450	79,43	18,28	1152
305	49,21	10,19	642,1	455	80,88	18,68	1177
310	50,00	10,39	654,7	460	82,39	19,09	1203
315	50,85	10,61	668,6	465	83,91	19,51	1229
320	51,70	10,83	682,4	470	85,50	19,95	1257
325	52,55	11,05	696,3	475	87,28	20,43	1287
330	53,41	11,27	710,2	480	89,07	20,92	1318
335	54,27	11,49	724,0	485	91,13	21,48	1353
340	55,13	11,72	738,5	490	93,49	22,11	1393
345	56,03	11,96	753,6	495	95,46	22,65	1427
350	56,95	12,20	768,6	500	96,73	23,02	1451
355	57,86	12,44	783,9	501	96,98	23,10	1456
360	58,77	12,68	799,2	502	97,23	23,18	1461
365	59,69	12,93	814,8	503	97,49	23,25	1465
370	60,67	13,19	831,1	504	97,74	23,33	1470
375	61,68	13,46	848,2	505	97,99	23,40	1475
380	62,70	13,73	865,2	506	98,25	23,48	1480
385	63,74	14,01	882,8	507	98,50	23,56	1485
390	64,78	14,29	900,5	508	98,76	23,63	1489
395	65,82	14,57	918,1	509	99,01	23,71	1494
400	66,97	14,88	937,6	510	99,26	23,79	1499
405	68,10	15,18	956,5	511	99,52	23,86	1503
410	69,23	15,49	976,1	512	99,77	23,94	1508
415	70,40	15,81	996,2	513	100,00	24,01	1513
420	71,63	16,14	1017				
425	72,86	16,47	1038				

Продовження табл. Г.1

Продовження таол. 1.1							
ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
Сульфатна кислота H ₂ SO ₄							
1,000	0,261	0,0266	2,608	1,140	20,08	2,334	228,9
005	0,986	0,1010	9,905	145	20,73	2,420	237,4
010	1,731	0,1783	17,49	150	21,38	2,507	245,9
015	2,507	0,2595	25,45	155	22,03	2,594	254,4
020	3,242	0,3372	33,07	160	22,67	2,681	263,0
025	4,000	0,4180	40,99	165	23,31	2,768	271,6
030	4,745	0,4983	48,87	170	23,95	2,857	280,2
035	5,492	0,5796	56,84	175	24,58	2,945	288,8
040	6,236	0,6613	64,86	180	25,21	3,033	297,5
045	6,955	0,7411	72,68	185	25,84	3,122	306,2
050	7,706	0,8250	80,91	190	26,47	3,211	314,9
055	8,417	0,9054	88,80	195	27,10	3,302	323,8
060	9,119	0,9856	96,66	200	27,72	3,391	332,6
065	9,821	1,066	104,6	205	28,33	3,481	341,4
070	10,56	1,152	113,0	210	28,95	3,572	350,3
075	11,26	1,235	121,1	215	29,57	3,663	359,2
080	11,96	1,317	129,2	220	30,18	3,754	368,2
085	12,66	1,401	137,4	225	30,79	3,846	377,2
090	13,36	1,484	145,6	230	31,40	3,938	386,2
095	14,04	1,567	153,7	235	32,01	4,031	395,3
100	14,73	1,652	162,0	240	32,61	4,123	404,4
105	15,41	1,735	170,2	245	33,21	4,216	413,5
110	16,08	1,820	178,5	250	33,82	4,310	422,7
115	16,76	1,905	186,8	255	34,42	4,404	431,9
120	17,43	1,990	195,2	260	35,01	4,498	441,1
125	18,09	2,075	203,5	265	35,60	4,592	450,4
130	18,76	2,161	211,9	270	36,19	4,686	459,6
135	19,42	2,247	220,4	275	36,78	4,781	468,9

Продовження табл. Г.1

ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
1,280	37,36	4,876	478,2	1,430	53,50	7,801	765,1
285	37,95	4,972	487,6	435	54,00	7,901	774,9
290	38,53	5,068	497,0	440	54,49	8,000	784,6
295	39,10	5,163	506,4	445	54,97	8,099	794,3
300	39,67	5,259	515,8	450	55,45	8,198	804,0
305	40,25	5,356	525,3	455	55,93	8,297	813,7
310	40,82	5,452	534,7	460	56,41	8,397	823,5
315	41,39	5,549	544,2	465	56,88	8,497	833,3
320	41,95	5,646	553,8	470	57,36	8,598	843,2
325	42,51	5,743	563,3	475	57,84	8,699	853,1
330	43,07	5,840	572,8	480	58,31	8,799	862,9
335	43,62	5,938	582,4	485	58,77	8,899	872,8
340	44,17	6,035	591,9	490	59,24	9,000	882,7
345	44,72	6,132	601,4	495	59,70	9,100	892,5
350	45,26	6,229	610,9	500	60,16	9,202	902,5
355	45,80	6,327	620,5	505	60,62	9,303	912,4
360	46,33	6,424	630,0	510	61,08	9,404	922,3
365	46,86	6,522	639,6	515	61,54	9,506	932,3
370	47,39	6,620	649,2	520	61,99	9,608	942,3
375	47,92	6,718	658,9	525	62,45	9,711	952,4
380	48,45	6,817	668,6	530	62,90	9,813	962,4
385	49,97	6,915	678,2	535	63,35	9,916	972,5
390	49,48	7,012	687,7	540	63,81	10,02	982,7
395	49,99	7,110	697,3	545	64,26	10,12	992,5
400	50,49	7,208	706,9	550	64,71	10,23	1003
405	51,00	7,307	716,6	555	65,15	10,33	1013
410	51,51	7,406	726,3	560	65,59	10,43	1023
415	52,02	7,505	736,0	565	66,03	10,54	1034
420	52,51	7,603	745,7	570	66,47	10,64	1044
425	53,01	7,702	755,4	575	66,91	10,74	1054

Продовження табл. Г.1

ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
1,580	67,35	10,85	1064	1,730	80,25	14,16	1389
585	67,79	10,96	1075	735	80,70	14,28	1400
590	68,23	11,06	1085	740	81,16	14,40	1412
595	68,66	11,16	1095	745	81,62	14,52	1424
600	69,09	11,27	1105	750	82,09	14,65	1437
605	69,53	11,38	1116	755	82,57	14,78	1450
610	69,96	11,48	1126	760	83,06	14,90	1462
615	70,39	11,59	1137	765	83,57	15,03	1474
620	70,82	11,70	1147	770	84,08	15,17	1488
625	71,25	11,80	1157	775	84,61	15,31	1502
630	71,66	11,91	1168	780	85,16	15,46	1516
635	72,09	12,02	1179	785	85,74	15,61	1531
640	72,52	12,13	1190	790	86,35	15,76	1546
645	72,95	12,24	1200	795	86,99	15,92	1561
650	73,37	12,34	1210	800	87,69	16,09	1578
655	73,80	12,45	1221	805	88,43	16,27	1596
660	74,22	12,56	1232	810	89,23	16,47	1615
665	74,64	12,67	1243	815	90,12	16,68	1636
670	75,07	12,78	1253	820	91,11	16,91	1658
675	75,49	12,89	1264	821	91,33	16,96	1663
680	75,92	13,00	1275	822	91,56	17,01	1668
685	76,34	13,12	1287	823	91,78	17,06	1673
690	76,77	13,23	1298	824	92,00	17,11	1678
695	77,20	13,34	1308	825	92,25	17,17	1684
700	77,63	13,46	1320	826	92,51	17,22	1689
705	78,06	13,57	1331	827	92,77	17,28	1695
710	78,49	13,69	1343	828	93,03	17,34	1701
715	78,93	13,80	1354	829	93,33	17,40	1707
720	79,37	13,92	1365	830	93,64	17,47	1713
725	79,81	14,04	1377	831	93,94	17,54	1720

Продовження табл. Г.1

ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація		ρ, г/мл	Масова частка, %	Концентрація	
		моль/л	г/л			моль/л	г/л
1,832	94,32	17,62	1728	1,834	95,12	17,79	1745
833	94,72	17,70	1736	835	95,72	17,91	1756
Оцтова кислота CH ₃ COOH							
1,001	2	0,3334	20,02	1,059	52	9,169	550,6
004	4	0,6688	40,16	060	54	9,535	572,6
007	6	1,006	60,41	062	56	9,901	594,6
010	8	1,345	80,78	063	58	10,26	616,5
013	10	1,686	101,3	064	60	10,63	638,5
015	12	2,029	121,8	065	62	10,99	660,4
018	14	2,374	142,5	066	64	11,36	682,4
021	16	2,720	163,3	067	66	11,73	704,3
024	18	3,068	184,2	068	68	12,09	726,1
026	20	3,417	205,2	069	70	12,45	748,0
029	22	3,769	226,3	069	72	12,81	769,7
031	24	4,121	247,5	069	74	13,17	791,4
034	26	4,475	268,7	070	76	13,54	813,1
036	28	4,830	290,1	070	78	13,89	834,6
038	30	5,186	311,4	070	80	14,25	855,9
040	32	5,544	332,9	070	82	14,60	877,0
043	34	5,902	354,4	069	84	14,95	898,0
045	36	6,263	376,1	068	86	15,30	918,8
047	38	6,623	397,7	067	88	15,64	939,3
049	40	6,985	419,5	066	90	15,98	959,4
051	42	7,348	441,3	064	92	16,30	978,9
052	44	7,711	463,1	062	94	16,62	998,1
054	46	8,075	484,9	059	96	16,92	1016
056	48	8,439	506,8	055	98	17,21	1034
057	50	8,804	528,7	049	100	17,47	1049

Навчальне видання

Ранський Анатолій Петрович
Євсєєва Марія Василівна
Гордієнко Ольга Анатоліївна

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ **ТЕОРІЯ ТА ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

Навчальний посібник

Редактор В. Дружиніна
Коректор З. Поліщук

Оригінал-макет підготовлено О. Гордієнко

Підписано до друку 2.07.2010 р.
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний. Ум. др. арк. 133.
Наклад 100 прим. Зам. № 2010-130

Вінницький національний технічний університет,
науково-методичний відділ ВНТУ.
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, к. 2201.
Тел. (0432)59-87-36.
Свідцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі.
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432)59-81-59.
Свідцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.