

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

Органічний синтез

(назва навчальної дисципліни)

ПРОГРАМА

вибіркової навчальної дисципліни

підготовки бакалаврів

(назва освітньо-кваліфікаційного рівня)

напряму 6.040101 – хімія

(шифр і назва напряму)

спеціальності 6.040101 – хімія

(шифр і назва спеціальності)

(Шифр за ОПП _____)

2013 рік

РОЗРОБЛЕНО ТА ВНЕСЕНО:

Черкаським національним університет імені Богдана Хмельницького

(повне найменування вищого навчального закладу)

РОЗРОБНИКИ ПРОГРАМИ:

Смалиус Віктор Васильович, кандидат хімічних наук, доцент

кафедри якості, стандартизації та органічної хімії

Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького

(ініціали, прізвище, науковий ступінь, учене звання, посада)

Карловська Ніна Євгенівна, кандидат хімічних наук, доцент

кафедри якості, стандартизації та органічної хімії

Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького

(ініціали, прізвище, науковий ступінь, учене звання, посада)

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Фесак Олександр Юрійович, кандидат хімічних наук, доцент

кафедри якості, стандартизації та органічної хімії

Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького

(ініціали, прізвище, науковий ступінь, учене звання, посада)

Обговорено та рекомендовано до затвердження Вченою радою інституту / факультету

Навчально-науковий інститут природничих наук

(назва інституту / факультету)

“ _____ ” _____ 20__ року, протокол № _____

Затверджено Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького

“ _____ ” _____ 20__, протокол № _____

БК

УДК

ISBN

© ЧНУ, 20__.

ВСТУП

Практикум з органічного синтезу ґрунтується на знаннях студентів, одержаних в курсах органічної, неорганічної, фізичної, колоїдної, аналітичної хімії, а тому повинен завершувати вивчення цих дисциплін.

Програма даного курсу, в основі якого лежить розвиток творчого мислення студента, передбачає формування навичок самостійної роботи з лабораторного синтезу органічних речовин, виділення їх із реакційної маси, очищення та встановлення основних фізико – хімічних констант, вміння користуватися довідниковою літературою, а також ознайомлення їх з необхідними реактивами, лабораторним посудом та обладнанням.

Студенти перед початком робіт в лабораторії органічного синтезу повинні бути ознайомлені з правилами техніки безпеки при роботі з токсичними, легкозаймистими і вогнебезпечними речовинами, а також запобіжними засобами при роботі зі склом.

Практикум з органічного синтезу складається з двох частин: теоретичної та практичної.

Теоретична частина передбачає вивчення теоретичного матеріалу тем, відповідно практичним роботам, і в основному опрацьовується студентами самостійно.

Практичну частину з органічного синтезу доцільно розпочати з методів виділення і очистки речовин (перекристалізація, пряма та фракційна перегонка, перегонка з водяною парою), а також визначення основних фізико – хімічних констант (температури плавлення і кипіння, показника заломлення, тощо). В практичній частині синтезу передбачено: ознайомлення студентів з основними засобами роботи, вироблення в них певних навичок конструювання простих лабораторних установок, використання приладів, оформлення лабораторного журналу та інше.

Доцільно цю частину практикуму провести фронтально і закінчити її допуском до виконання індивідуальних синтезів, які визначаються викладачем.

Перед виконанням індивідуального синтезу студент опрацьовує рекомендовану літературу і складає відповідний пропис, який включає характеристику властивостей вихідних реагентів та продуктів реакції, хімізм та фізико – хімічні умови синтезу, схему лабораторної установки, методику виконання роботи та необхідні розрахунки, включаючи складання теоретичного матеріального балансу. Вихідними даними для розрахунків є завдання на одержання певної кількості речовини, яке визначається викладачем. Дані зводяться в таблицю.

До виконання синтезу студент допускається тільки після складання “допуску”, який передбачає знання всього, вище перерахованого і особливо методики виконання роботи та техніки безпеки.

Після проведення синтезу студент проводить розрахунки виходу синтезованої речовини в грамах і в процентах від теоретичного та від зазначеного в методиці. Дані зводяться в таблицю.

Основні результати проведеного дослідження викладаються в стислій формі у вигляді висновків.

Після виконання та оформлення звіту про проведений синтез разом з відповідним теоретичним матеріалом студент захищає роботу та одержує відповідну кількість балів за кожний індивідуальний синтез.

Виконання практичної роботи не виключає проведення і літературних синтезів (складання пропису одержання речовин на основі літературних даних).

Програма з органічного синтезу передбачає диференційований підхід щодо студентів. Вона дає можливість викладачеві пропонувати студентам синтези різного ступеню складності з орієнтацією на посередньо і добре встигаючих студентів, а також на студентів, схильних до науково – дослідної роботи і, які плануються кафедрою для творчої роботи (виконання кваліфікаційних, дипломних та магістерських робіт). Останнім доцільно давати синтези складні, багатостадійні, з елементами науково – дослідної роботи.

В цілому практикум з органічного синтезу дає можливість студентам більш досконало опанувати властивості органічних сполук, їх перетворення та використання, що сприяє суттєвому поглибленню знань.

Програма навчальної дисципліни складається з таких модулів:

Модуль 1. Методи виділення та очистки органічних сполук.

Модуль 2. Методи синтезу органічних сполук.

1. Мета та завдання навчальної дисципліни

1.1. Мета викладання органічного синтезу: програма даного курсу, в основі якого лежить розвиток творчого мислення студента, передбачає формування навичок самостійної роботи з лабораторного синтезу органічних речовин, виділення їх із реакційної маси, очищення та встановлення основних фізико-хімічних констант, вміння користуватися довідниковою літературою, а також ознайомлення їх з необхідними реактивами та лабораторним посудом.

При вивченні даного курсу студенти повинні навчитись проводити синтез, виділяти та очищати органічні речовини, спостерігати хімічні явища і їх пояснювати, повинні навчитись ідентифікувати органічні сполуки, навчитись працювати з органічними та неорганічними реактивами, дотримуючись відповідних правил техніки безпеки.

Одночасно студенти повинні навчитись логічно мислити, самостійно набувати і поглиблювати знання.

1.2. Завдання вивчення дисципліни.

Завдання при вивченні даної дисципліни полягає в тому, щоб в процесі вивчення даної науки не обмежуватись знанням тільки фактів, а на основі конкретних знань уміти робити широкі узагальнення, формувати хімічне мислення. Тільки за таких умов знання перетворюються в переконання.

Завдання при вивченні навчальної дисципліни:

- формування у студентів хімічних понять і уявлень;

- навчання студентів хімічній мові;
- навчання студентів основам органічного синтезу;
- навчання практичним умінням і навикам;
- розвиток пізнавальних інтересів і творчих здібностей студентів;
- формування знань про зв'язок органічного синтезу з життям людини.

1.3. Знання та вміння.

Студент повинен знати:

- предмет і завдання органічного синтезу;
- значення органічного синтезу у різних галузях діяльності людини;
- зв'язок органічного синтезу з фундаментальними хімічними та біологічними дисциплінами, прикладними профільними дисциплінами;
- фізичні та фізико-хімічні методи аналізу органічних речовин.
- знати хімічні властивості та фізіологічну дію вихідних речовин і продуктів реакції та дотримуватися правил техніки безпеки при роботі в лабораторії синтезу органічних речовин.

Студент повинен вміти:

- підбирати розчинник для здійснення перекристалізації;
- готувати складчастий фільтр;
- зважувати на техно-хімічних терезах;
- фільтрувати при атмосферному тиску;
- працювати з насосом Комовського, колбою Бунзена та лійкою Бюхнера;
- здійснювати перекристалізацію;
- монтування приладу для визначення температури плавлення;
- працювати зі ртутним термометром;
- визначати температуру плавлення;
- провести перегонку рідин;
- працювати з рефрактометром;
- визначати температуру кипіння;
- вміти проводити розрахунок синтезу;
- вміти монтувати прилад для синтезу;
- вміти проводити ідентифікацію синтезованих речовин.

Студент повинен бути поінформований про:

- обладнання та оснащення лабораторій ;
- принцип роботи сучасного лабораторного обладнання.

На вивчення навчальної дисципліни відведено 180 години / 5 кредитів ECTS.

2. Інформаційний обсяг навчальної дисципліни

Модуль 1. Методи виділення та очистки органічних сполук

ОСНОВНІ МЕТОДИ ВИДІЛЕННЯ ТА ОЧИСТКИ СИНТЕЗОВАНИХ РЕЧОВИН

1. **Класифікація основних методів виділення та очистки речовин за рівноважними системами:** а) розчин – тверде тіло (методи перекристалізації, іонного обміну, хімічні методи); б) конденсована фаза (розчин або тверді речовини) – пара (методи дистиляції, возгонка); в) розчин – розчин (екстракційні методи).
2. **Кристалізація.** Техніка проведення перекристалізації (вибір розчинника, виділення кристалів, висушування). Особливості перекристалізації з органічних розчинників. Методи виділення кристалогідратів. Різні варіанти багаторазової кристалізації: дробна кристалізація, метод кристалізаційної колони, зонна плавка.
3. **Хімічні методи очистки.** Методи хімічного осадження. Очистка водних розчинів солей обробкою порошкоподібними металами, сульфідами або гідроксидами, метод хімічних транспортних реакцій.
4. **Методи іонного обміну.** Класифікація іонітів, основні вимоги до іонообмінних смол, принципи підбору сорбентів. Суть хроматографічного методу розділення, очистки, виділення та ідентифікації хімічних сполук. Основні види хроматографії: адсорбційна, розподільна та іонообмінна. Хроматографічні методи (за технікою розподілу речовин): колон очна хроматографія, хроматографія на папері, тонкошарова хроматографія, газорідинна хроматографія.
5. **Возгонка (сублімація).** Возгонка як фізико-хімічний процес, особливості її застосування. Залежність швидкості возгонки від різних параметрів (тиску пари, площі поверхні випарюваної речовини та температури). Возгонка при атмосферному тиску та вакуумі, прилади, техніка експерименту.
6. **Перегонка.** Способи перегонки. Проста перегонка при атмосферному тиску. Фракційна (дробна) перегонка. Діаграма склад пари і рідини – температура. Закони Д.П. Коновалова. Ректифікація, ректифікаційні колонки. Азеотропні суміші. Діаграма, склад – температура для азеотропних сумішей. Перегонка з водяною парою. Закон Дальтона. Закон Рауля. Умови і випадки застосування перегонки з водяною парою. Перегонка при зниженому тиску, випадки її застосування.
7. **Екстракція.** Закон розподілу Ернста. Екстракція рідин. Метод висолювання. Прилади для екстрагування. Безперервна екстракція розчинів в екстракторах. Екстракція твердих речовин в апараті Сокслета.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК

1. Використання УФ, ІЧ та ЯМР – спектроскопії, дифракційних та інших фізичних методів для ідентифікації синтезованих сполук.
2. Методика експериментального визначення найважливіших констант: температури плавлення, температури кипіння (за Сиволобовим), густини рідкої речовини, показника заломлення.
3. Хімічні методи ідентифікації речовин.

Модуль 2. Методи синтезу органічних сполук.

МЕТОДИ СИНТЕЗУ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НУКЛЕОФІЛЬНЕ ЗАМІЩЕННЯ (S_N) В АЛІФАТИЧНОМУ РЯДІ

1. Нуклеофільне заміщення біля насиченого атома Карбону.

1.1. **Загальна характеристика S_N -реакцій аліфатичного ряду.** Схема реакцій S_N -типу. Реагенти та субстрати. Типи S_N -реакцій. Механізми реакцій бімолекулярного (S_N2) та мономолекулярного (S_N1) нуклеофільного заміщення. Схеми утворення активованих комплексів, енергетичні діаграми та стереохімія реакцій S_N2 та S_N1 -типів. Вплив різних факторів на механізм та швидкість S_N -реакцій (структура субстрату та природа груп, що заміщуються; активність реагенту; розчинники та каталізатори). Зв'язок між типом реакції (S_N1 та S_N2) і продуктами реакцій.

1.2. **Реакції нуклеофільного заміщення в алкілгалогенідах.** Механізми гідролізу алкілгалогенідів у кислому та лужному середовищах. Промислове значення цих реакцій, механізми реакцій елімінування (дегідрогалогенування) (E_1 та E_2). Правило О.М. Зайцева.

Синтези етерів та естерів. Амоноліз алкілгалогенідів за реакцією Гофмана.

Синтези, засновані на обміні одних атомів Галогену в алкілгалогенідах на інші та на заміщенні Галогенів на різні аніони.

Приклади синтезів: трифенілкарбінол; дифеніловий етер; етилпропіловий етер; етилфеніловий етер (фенетол); феноксиоцтова кислота; амінооцтова кислота (гліцин); α -амінопропіонова кислота (аланін); нітрометан.

1.3. **Реакції нуклеофільного заміщення гідроксигрупи в спиртах та їх дегідратація.** Загальна схема та механізм каталізу в присутності мінеральних кислот. Оборотноість реакції та її побічні процеси. Реакції нуклеофільного заміщення гідроксигрупи в спиртах на Галоген галогеноводневих кислот та галогенангідридів неорганічних кислот на аніони неорганічних кислот (окрім галогеноводневих), на аміногрупу та алкоксианіон (механізми реакцій, вплив різних факторів, способи зміщення рівноваги реакцій, побічні процеси, приклади синтезів та їх практичне використання).

Приклади синтезів: бромометан; 1-бромобутан (з застосуванням калій броміду); 1-бромобутан (з застосуванням бромиду та червоного фосфору); 1-бромпропан (з застосуванням бромиду та червоного фосфору); йодетан (з застосуванням йоду та червоного фосфору); 1-йодопентан (з застосуванням йоду та червоного фосфору); дибутиловий етер; етиловий етер β -нафтолу (неролін новий); діоксан-1,4; синтез циклогексану; синтез анізолу.

2. Реакції нуклеофільного заміщення у карбонових кислот та їх похідних (ангідридів та хлорангідридів).

2.1. **Загальна характеристика реакцій нуклеофільного заміщення у сполук типу $R-CX=O$.** Загальна схема реакцій, нуклеофільні реагенти, реакційна здатність ацилюючих сполук, вплив каталізаторів. Схеми каталізу протонними кислотами та кислотами Льюїса.

2.2. **Синтез та гідроліз естерів та амідів.** Схема реакції естерифікації (алкоголізу карбонової кислоти), вплив каталізатора. Механізм реакції

естерифікації в присутності кислотного каталізатора, його роль у прискоренні процесу. Способи зміщення хімічної рівноваги реакції естерифікації в бік синтезу естеру. Вплив реакційної здатності карбонової кислоти і спирту (кислотні властивості кислоти, активність нуклеофільного реагенту, стеричні фактори).

Механізми кислотного та лужного гідролізу естерів із застосуванням методу радіоактивних індикаторів (МРІ).

Реакція переестерифікації (алкоголіз естерів). Практичне значення синтезів органічних речовин, заснованих на реакціях естерифікації, гідролізу естерів та переестерифікації.

Приклади синтезів: етилацетат; пропілацетат; бутилацетат; ізоамілацетат; етилтрихлорацетат; етилбензоат; етил форміат; ацетанлід; ацетамід (з етилацетату); гідроліз етилбензоату.

2.3. Реакції ацилювання ангідридами, хлорангідридами кислот та іншими сполуками типу R-CX=O. Механізми реакцій ацилювання спиртів (первинних, вторинних, третинних), фенолів (в лужному середовищі) та амінів. Синтез амідів карбонових кислот шляхом: а) заміщення Хлору в хлорангідридах кислот на аміногрупу; б) заміщення алкоксигрупи в естерах на аміногрупу. Приклади синтезів, їх практичне значення.

Приклади синтезів: β -пентаацетилглюкоза; ацетилсаліцилова кислота (безпосередньо дією оцтового ангідриду на саліцилову кислоту); ацетанлід; β -нафтілацетат; фенолбензоат; бензанлід; *n*-ацетотолуїдид; *n*-ацетамінофенол; бензамід; гіпурова кислота; ацетамід; фталамінова кислота.

РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ (S_E2) В АРОМАТИЧНОМУ РЯДУ

1. Загальна характеристика реакцій електрофільного заміщення в ароматичних сполуках.

1.1. **Механізм реакцій S_E2 -типу в ароматичному ядрі.** Утворення π - та σ -комплексів, енергетична діаграма. Граничні структури та мезоформули σ -комплексу.

1.2. **Правила орієнтації для реакцій S_E2 -типу.** Орієтанти першого роду та другого роду. Індукційні (+I; -I) та мезомерні (+M; -M) ефекти в ароматичному ядрі. Характеристика орто-, пара- та мета-орієтантів (статичні та динамічні фактори). Відносний характер правил орієнтації.

1.3. **Вплив природи електрофільного реагенту та будови ароматичного субстрату на напрямленість реакцій S_E2 -типу.** Вплив активності електрофільного реагенту на вибірковість реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ядрі. Вплив будови субстрату та реагенту на співвідношення орто- та пара-ізомерів. Вплив стеричних факторів на дезактивацію орто-заміщення.

2. Нітрування та нітרוзування. Нітруючі агенти. Нітруюча суміш. Будова катіону нітронію. Механізм електрофільного заміщення в реакціях нітрування ароматичних сполук. Нітрування бензену та його похідних. Нітрування

нафталену та антрацену (будова граничних структур σ -комплексів при α - та β -заміщенні). Нітрування похідних ароматичних вуглеводнів. Особливості нітрування фенолів та ароматичних амінів. Приклади та практичне значення синтезів ароматичних нітросполук.

Приклади синтезів: нітробензен; *m*-нітробензальдегід; *n*-нітроанілін; α -нітронафтален; *n*-нітрозодиметиланілін; *n*-нітрозифенол; *m*-нітробензойна кислота.

3. Сульфування. Сульфуючі агенти. Механізм утворення катіону гідросульфонію. Механізм реакцій сульфування бензену сульфур(VI) оксидом та катіоном гідросульфонію (утворення π - та σ -комплексів). Способи зміщення хімічної рівноваги реакції сульфування в бік збільшення виходу аренсульфо кислоти. Побічні реакції при сульфуванні (гідроліз аренсульфо кислот, окиснення та утворення сульфонів). Методи виділення аренсульфо кислот із реакційної маси. Вплив умов на напрямок реакцій сульфування (вплив температури, каталізаторів). Сульфування бензену, толуену, фенолів, нафталену, антрахінону. Сульфування первинних ароматичних амінів “методом запікання”.

Реакція сульфо хлорування. Десульфонування. Особливість реакції заміщення сульфо груп в ароматичних сполуках на нітрогрупи (синтез пікринової кислоти) та на гідроксильну групу (синтез фенолів та нафтолів). Приклади та значення синтезів аренсульфо кислот.

Приклади синтезів: *n*-толуенсульфо кислота; сульфанілова кислота; β -нафталенсульфо кислота (натрієва сіль); 2,4-диметилбензенсульфо кислота.

4. Галогенування. Механізм реакцій галогенування (хлорування та бромовання) в ароматичне ядро. Способи поляризації (активування) молекул галогену (дія каталізаторів – кислот Льюїса, йоду та ін., дія полярних розчинників). Пряме та непряме галогенування ароматичних сполук. Особливості галогенування бензену з замісниками I та II роду. Умови введення Галогену в ароматичне ядро і в бічний ланцюг, різниця у властивостях цих аренгалогенідів. Особливості реакцій галогенування бензену, толуен, нафталену, антрацену, фенолу, аніліну, нітробензен, сульфо кислот та ін., їх промислове значення.

Приклади синтезів: бромобензен; *n*-броманізол; *n*-бром-*N,N*-диметиланілін; *n*-бромацетаналід; *n*-броманілін; 2,4,6-триброманілін; еозин.

5. Алкілування ароматичних сполук за Фріделем-Крафтсом. Алкілюючі реагенти (алкілгалогеніди, спирти, алкени). Каталізатори (апротонні кислоти Льюїса та протонні кислоти), їх активуюча роль. Схеми утворення електрофільного реагенту. Механізм електрофільних реакцій алкілування (S_E2). Оборотноість реакції алкілування. Побічні процеси при алкілуванні (дезалкілування, пере алкілування, полі алкілування, ізомеризація алкілюючого реагенту). Просторові утруднення при алкілуванні третинними алкілгалогенідами. Значення промислових синтезів методом алкілування.

Приклади синтезів: ізопропілбензен; дифенілметан; трифенілхлорометан (із чотирьоххлористого вуглецю і бензену).

6. Ацилювання ароматичних сполук за Фріделем-Крафтсом. Ацилюючі реагенти електрофільного заміщення (хлорангідриди та ангідриди карбонових кислот, альдегіди, кетони та інші сполуки), їх порівняльна реакційна здатність. Каталізатори реакцій ацилювання і механізм їх дій. Особливість реакції ацилювання. Реакція ацилювання фенолів та їх особливість. Формулювання ароматичного ядра. Карбоксилювання фенолів карбон(IV) оксидом (реакція Кольбе-Шмідта). Механізм реакції електрофільного заміщення в молекулах фенолів дією формальдегіду (утворення π - та σ -комплексів), при синтезі фенолформальдегідних смол. Промислове значення реакцій ацилювання ароматичних сполук.

Приклади синтезів: ацетофенон; бензофенон; *n*-ацетиланізол.

РЕАКЦІЇ ДІАЗОТУВАННЯ ТА АЗОСПОЛУЧЕННЯ

1. Будова діазосполук. Різні форми існування діазосполук в кислому, нейтральному та лужному середовищах. Будова діазокатіону, граничні (резонансні) структури та мезоформула катіону фенілдіазонію. Вплив електроноакцепторних (ЕА) та електронодонорних (ЕД) замісників на електрофільність катіону діазонію. Будова солей діазонію. Просторові ізомери цис(син-) та транс(анти-)-діазогідратів та їх солей (діазотатів).

2. Реакція діазотування. Електрофільні діазотуючі агенти, схеми їх утворення та порівняльна активність. Механізм реакції діазотування (на прикладі діазотування первинних ароматичних амінів нітрозилхлоридом). Роль різних факторів (мінеральної кислоти, розчинності амінів та їх солей, температури) на умови здійснення реакції діазотування, контроль за її протіканням.

Побічні реакції при діазотуванні ароматичних амінів, способи їх усунення. Пряме та зворотне діазотування, особливості діазотування амінів, що мають слабкі основні властивості. Способи осадження солей арендіазонію з розчинів.

3. Реакції діазосполук із виділенням азоту. Загальна схема реакції термічного розкладу діазокатіону при нагріванні солей діазонію. Механізм мономолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N1) діазонієвої групи на гідроксильну, алкоксильну групи та Флуор (реакція Г. Шимана). Механізм заміщення діазо групи на Гідроген (дві конкуруючі реакції). Механізми реакцій заміщення діазо групи на Йод (одноелектронний перенос) та на Хлор, Бром, ціан-, нітро- і інші замісники (реакція Зандмейера). Практичне значення синтезів діазосполук з виділенням азоту.

Приклади синтезів: фенол; *n*-крезол; йодобензен; *сим*-трибромобензен; *m*-нітрофенол; *m*-нітрохлоробензен; хлоробензен; *o*-хлоробензойна кислота; *n*-динітробензен.

4. Реакції діазосполук без виділення азоту.

4.1. Відновлення до аренгідразинів солей діазонію з метою одержання фенілгідразину, 2-хлорофенілгідразину та ін. при взаємодії діазосполук з натрій гідросульфідом.

4.2. Реакція азосполучення. Поняття про азосполуки, азо- та діазо складові азобарвників. Механізм реакції азосполучення – електрофільне заміщення S_E2 -

типу в ароматичному ядрі. Вплив ЕА і ЕД замісників на реакційну здатність електрофільного реагенту – катіону діазонію. Механізм азосполучення з фенолами і амінами (вплив кислотності середовища та температури). Кислотно – основні рівноваги, що супроводжують таутомерні азогідразонні перетворення (залежність від рН, природи розчинника, типу замісника). Пояснення на цій основі індикаторної дії азобарвників: метилового оранжевого та конго червоного.

Приклади синтезів: геліантин (метиловий оранжевий); β -нафтолоранж; *n*-нітроаніліновий червоний; метиловий червоний.

РЕАКЦІЇ КОНДЕНСАЦІЇ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

1. Альдольна (кетольна) та кротонова конденсація альдегідів та кетонів. Характеристика альдольної (кетольної) конденсації, роль каталізаторів (основ та кислот). Механізми альдольної та кротонової конденсації в лужному та кислому середовищах. Конденсація кетонів. Схеми реакцій змішаної конденсації аліфатичних альдегідів (утворення акролеїну, гексаоксиметиленацетону та ін.).

2. Реакції конденсації альдегідів та кетонів із сполуками аліфатичного ряду. Метиленові компоненти, що містять рухливі атоми Гідрогену. Механізм конденсації ароматичних альдегідів з аліфатичними альдегідами та кетонами в лужному середовищі (реакція Кляйзена-Шмідта) (синтез бензальацетону та дибензальацетону, фурфуральацетону). Механізм реакції Перкіна – конденсації ароматичних альдегідів з ангідридами карбонових кислот у присутності основ (синтез β -фенілакрилової кислоти). Механізм реакції Кневенагеля-конденсації альдегідів або кетонів з дикарбоновими кислотами та їх похідними, що містять активні метиленові групи.

Приклади синтезів: бензальацетон; дибензальацетон; бензальацетофенон (халкон); 1,3,5-трифенілбензен; корична кислота; 2-фуранакрилова кислота.

3. Конденсація естерів. Загальна характеристика реакції конденсації естерів (реакція Кляйзена). Механізм реакції складно ефірної конденсації на прикладі синтезу ацетооцтового ефіру. Механізм реакції конденсації естерів з іншими речовинами, що містять рухливі атоми Гідрогену (при взаємодії, наприклад, з *o*-нітротолуеном).

Приклади синтезів: Ацетооцтовий естер; бензоїлацетон; *o*-нітрофеніл-піровиноградна кислота.

4. Бензоїнова конденсація. Механізм бензоїнової конденсації A_N -типу, роль ціанідного каталізатора.

5. Конденсація ароматичних карбонільних сполук з ароматичними амінами та фенолами. Механізм реакції конденсації ароматичних альдегідів з третинними ароматичними амінами (одержання амінопохідних трифенілметану на прикладі синтезу барвника малахітового зеленого). Механізм реакції конденсації ангідридів ароматичних кислот з фенолами (одержання оксипохідних трифенілметану на прикладі синтезу фенолфталеїну). Особливість синтезу флуоресцеїну (при конденсації фталевого ангідриду з резорцином у присутності цинк хлориду).

Індикаторні властивості барвників трифенілметанового ряду (фенолфталеїн, флуоресцеїн) в лужному та кислому середовищах.

Приклади синтезів: малахітовий зелений; фенолфталеїн; флуоресцеїн.

6. Конденсація ненасичених аліфатичних альдегідів з ароматичними амінами. Механізм реакції конденсації ненасичених аліфатичних альдегідів з ароматичними амінами.

Приклади синтезів: хінолін; 8-оксихінолін (оксин).

РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ТА ВІДНОВЛЕННЯ

1. Реакції окиснення.

1.1. Загальна характеристика реакцій окиснення органічних сполук.

Окиснення за подвійним зв'язком. Схеми реакцій одержання α -оксидів (метод Прилежаєва), α -гліколей (реакція Вагнера) та озонідів (метод Гаррієса). Окиснення ненасичених сполук (з розривом кратного зв'язку), промислове значення цього методу для синтезу карбонових кислот і кетонів.

1.2. **Окиснення спиртів.** Реакції окиснення спиртів до карбонільних сполук: утворення альдегідів та кетонів, розщеплення α -гліколей (схеми, механізм, приклади). Промислове значення реакції окиснення первинних спиртів в карбонові кислоти (на прикладі окиснення гліцерину в гліцерінову кислоту).

Приклади синтезів: ацетон; циклогексанон; бензофенон; дибензоїл (бензил); адипінова кислота.

1.3. **Окиснення альдегідів і кетонів.** Схеми реакцій окиснення альдегідів нітратною кислотою (синтез сахарної кислоти з глюкози), бромом та аргентум оксидом в лужному середовищі (синтез пірослизової кислоти з фурфуролу) та іншими окисниками. Реакція срібного дзеркала.

Механізми реакцій окиснення кетонів в лужному та кислому середовищах, правила О. Н. Попова.

Приклади синтезів: монокалієва сіль сахарної кислоти; пірослизова кислота; слизова кислота.

1.4. **Окиснення ароматичних сполук.** Окиснення аренів з розщепленням ядер. Механізми реакцій окиснення ароматичних сполук в хінони (одержання антрахінону, *n*-толухінону та ін.), окиснення бічних ланцюгів алкілароматичних сполук (синтез бензойної кислоти, діарилкетонів та ін.). Промислове значення синтезів.

Приклади синтезів: *n*-бензохінон (з гідрохінону); антрахінон; бензойна кислота (з толуену); *n*-нітробензойна кислота.

2. **Реакції відновлення.** Загальна характеристика реакцій відновлення органічних сполук.

2.1. **Відновлення за подвійним зв'язком.** Механізми реакцій відновлення йодоводневою кислотою, натрієм в рідкому амоніаку в присутності метанолу або етанолу, металами (натрієм, кальцієм та ін.) або їх амальгамами в протонних розчинниках. Відновлення ароматичних гетероциклів (реакція О.М. Вишеградського). Приклади та промислове значення синтезів.

Приклади синтезів: 2-бутанол.

2.2. Відновлення спиртів. Реакції відновлення первинних спиртів аліфатичного ряду (йодоводневою кислотою) та ароматичних спиртів (натрієм у спирті, цинком в оцтовій кислоті). Приклади та значення синтезів.

2.3. Реакції відновлення карбонільних сполук. Механізм реакції Кіжнера (відновлення карбонільної групи в метиленову (метильну) дією гідразину в лужному середовищі. Реакція відновлення альдегідів та кетонів у вуглеводні амальгамованим цинком в концентрованій хлоридній кислоті (метод Клемменсена). Відновлення альдегідів та кетонів до спиртів дією водню в момент виділення (одержання гідробензоїну). Механізм відновлення в спирти карбонільних сполук літій алюмогідридом.

Метод вибіркового відновлення альдегідів і кетонів у спирти з застосуванням алюміній ізопропілату. Механізм реакції С. Канніццаро (реакція диспропорціювання альдегідів). Механізм реакції естерової конденсації альдегідів (реакція Тищенко). Приклади та промислове значення синтезів.

Приклади синтезів: гідро бензоїн, бензиловий спирт (фенілкарбінол) та бензойна кислота (з бензальдегіду); фурфуриловий спирт та пірослизова кислота.

2.4. Відновлення карбонових кислот та їх похідних. Приклади реакцій відновлення похідних карбонових кислот в альдегіди. Механізм реакції відновлення естерів у спирти (метод Буво - Блана). Застосування реакцій відновлення вищих карбонових кислот.

2.5. Реакції відновлення ароматичних нітросполук. Реакція М. Зініна. Схеми реакцій відновлення нітрогрупи в кислому та лужному середовищах. Особливості промислових методів одержання ароматичних амінів. Синтез аніліну, його промислове значення.

Приклади синтезів: азоксибензол; анілін (відновлення нітробензену залізом); анілін (відновлення нітробензену оловом); *m*-нітроанілін; *o*-амінофенол.

3. Рекомендована література

Базова

1. Органический синтез: учебное пособие для студентов пединститутов по хим. и биол. специальностям / [Н. В. Васильева, Т. А. Смолина, В. К. Тимофеева и др.]. – М.: Просвещение, 1986. – 367 с.
2. Домбровський А. В. Органічна хімія: підручн. [для вищих навч. закл.] / А. В. Домбровський, В. М. Найдан. – К.: Вища школа, - 1992. – 503 с.
3. Нейланд О. Я. Органическая химия: учебн. [для студ. хим. спец. высш. уч. завед.] / Ояр Янович Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
4. Несмеянов А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М.: Химия, 1969. – Т.1. – 663 с; Т.2. – 824 с.
5. Ластухін Ю. О. Органічна хімія: підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів: Центр Європи, – 2001. – 863 с.

Допоміжна

1. Глубіш П. А. Органічний синтез: навчальний посіб. [для хім. спец. вузів легк. промисл.] / Петро Андрійович Глубіш. – К.: ІЗМН, 1997. – Т.1. – 319 с; Т.2. – 219 с.
2. Лазарев Н. В. Вредные вещества в промышленности / Н. В. Лазарев, Э. Н. Левина. – Л.: Химия, 1976. – Т. 1. – 590 с.
3. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии: учебн. пособие [для вузов] / Юрий Константинович Юрьев. – М.: Изд. Московского университета. – 1964. – Выпуск I и II. – 419 с.
4. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии: учебн. Пособие [для вузов] / Юрий Константинович Юрьев. – М.: Изд. Московского университета. – 1964. – Выпуск III. – 258 с.

4. Форма підсумкового контролю успішності навчання: залік

5. Засоби діагностики успішності навчання: усне опитування, контрольні завдання.