

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химии

Выпускная квалификационная работа

**СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ МЕТИЛКЕТОН–ДИЭТИЛОКСАЛАТ-
СПИРТ**

Работу выполнила:
студентка 651 группы
направления подготовки
44.03.05 Педагогическое
образование (с двумя
профилями подготовки),
профили «Биология и Химия»
Михайлова Кристина
Александровна

(подпись)

«Допущена к защите в ГЭК»
Зав. кафедрой химии

(подпись)

« ____ » _____ 20__ г.

Руководитель:
Доктор фармацевтических наук,
кандидат химических наук,
профессор кафедры химии
Козьминых Елена Николаевна

(подпись)

ПЕРМЬ
2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4 стр.
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6 стр.
1.1 Конденсация Кляйзена	6 стр.
1.2 Синтез, строение и свойства 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений	7 стр.
1.3 Синтез металлокомплексов на основе 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений	11 стр.
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	13 стр.
2.1 Синтез динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона	13 стр.
2.2 Синтез металлохелатов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона	13 стр.
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	19 стр.
3.1 Методика получения динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона	19 стр.
3.2 Методика получения медных (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона	19 стр.
3.3 Методика получения никелевых (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона	20 стр.
3.4 Методика получения кальциевых (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона	21 стр.
3.5 Методика получения бариевых (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона	22 стр.

3.6 Методика получения железных (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона	23 стр.
ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	25 стр.
4.1 Использование тематики выпускной квалификационной работы в школьной среде	25 стр.
4.2 Профориентационный элективный курс для учащихся 11 классов (профиль) «Мой органический синтез»	25 стр.
ВЫВОДЫ	36 стр.
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	37 стр.
ПРИЛОЖЕНИЕ	41 стр.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач органической химии является синтез новых органических соединений с полезными практическими свойствами. Перспективным направлением в данной области является синтез тетракарбонильных соединений, а так же координационных соединений на их основе. В тетракарбонильных системах присутствуют максимально сближенные карбонильные звенья, что свидетельствует о высокой реакционной способности и больших синтетических возможностях.

Данное направление имеет актуальное значение в химическом и медицинском аспектах. Это аргументируется тем, что тетракарбонильные соединения и их производные часто обладают различными видами биологической активности, а так же, являются конструкционными материалами для молекулярных магнетиков, проявляющих ферромагнитные или антиферромагнитные свойства, что отражает перспективность их исследования и практическую значимость.

Целью работы является проведение методики синтеза нового 1,3,4,6-тетракарбонильного соединения и изучения особенностей его строения и свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) получение 1,3,4,6-тетракарбонильного соединения – динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона;
- 2) получение металлохелатов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона;
- 3) определение характеристик и констант металлохелатов, полученных на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона.

Дипломная работа изложена на 51 странице и состоит из введения из четырех глав, выводов, библиографического списка и приложения. Работа проиллюстрирована 7 схемами, 2 рисунками и 6 таблицами.

В первой главе приведены литературные данные, касающиеся конденсации Клайзена, тетракарбонильных соединений и металлохелатов, получаемых на основе тетракарбонильных соединений.

Вторая глава затрагивает теоретический аспект данной темы, в частности синтез динатриевой соли 4,7-октадиен-3,6-дигидрокси-2,5-диона и металлохелатов на его основе.

Третья глава посвящена методикам получения синтезированных соединений.

В четвертой главе говорится о методической части и внедрении данной работы в школьную среду.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Конденсация Клайзена

Работы немецкого ученого Лайнера Людвига Клайзена относятся к разным областям органической химии. К наиболее известным его трудам можно причислить перегруппировку аллиловых эфиров фенолов в соответствующие аллилзамещенные фенолы, получение коричной кислоты, синтез производных пиразола и изоксазола, а так же ацилирование карбонильных соединений.

Конденсация карбонильных соединений с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (сложные эфиры, альдегиды, кетоны, нитрилы), которая протекает в присутствии основных катализаторов, получила наименование конденсации Клайзена. Эту реакцию называют также ацилированием по Клайзену, поскольку ее можно рассматривать как ацилирование соединений, имеющих активную метиленовую группу.

Классическим примером реакции является образование ацетоуксусного эфира (II) при конденсации двух молекул этилацетата (I) под действием этилата натрия.

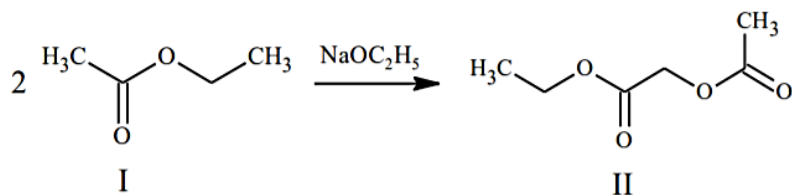


Схема 1. Конденсация двух молекул этилацетата под действием этилата натрия с образованием ацетоуксусного эфира

Дополнительным примером данного типа реакции может считаться конденсация этилацетата и фенилуксусной кислоты в этиловом спирте в присутствии этилата натрия. Механизм реакции протекает следующим образом. В качестве электрофила выступает фенилуксусная кислота, в свою

очередь нуклеофильный этилат натрия отрывает протон от метиленовой группы. Анион, получившийся при данной реакции начинает взаимодействовать с электрофильным карбонил-ацетатом [17].

В большинстве случаев при конденсации Клайзена в качестве катализаторов используются металлический натрий, алкоголяты натрия или амид натрия [18].

Однозначно можно считать, что у конденсации Клайзена имеется широкий спектр применения в синтезе 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений.

1.2 Синтез, строение и свойства тетракарбонильных соединений

Известно, что карбонильные и поликарбонильные соединения успешно применяются в тонком органическом синтезе, в качестве удобных строительных блоков, сочетая разнообразие таутомерных форм, высокую химическую активность с активной доступностью и простой методов получения.

Благодаря наличию нескольких карбонильных групп и склонности к енолизации эти соединения открывают потенциал в исследовании кето-енольной таутомерии и двойственной реакционной способности, изучения природы внутримолекулярной водородной связи, а также получения различных гетероциклических соединений [19].

Не менее перспективными являются 1,3,4,6-тетракарбонильные системы (ТКС). ТКС существуют в растворах, по крайней мере, в трёх таутомерных формах – тетракетонной, диоксодиенольной, кольчатой оксофурановой и обладают гораздо большими функциональными возможностями за счёт наличия одного α -диоксо- и двух β -диоксофрагментов. В отличие от ацилпировиноградных кислот, имеющих три электрофильных центра, 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения содержат четыре электрофильных центра в цепной и три электронодефицитных реакционных центра в кольчатой форме.

Помимо этого, ТКС являются уникальными объектами для изучения кольчато-цепной таутомерии и кольчато-кольчатых интерконверсий. Это даёт возможность использовать их как «строительные блоки» в синтезе разнообразных гетероциклических соединений, обладающих выраженным биологическим действием [16].

Основным методом получения 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (ТКС) также как и более простых 1,2,4-трикарбонильных соединений является конденсация метиленактивных соединений с диалкилоксалатами в присутствии основных катализаторов [9-11].

Первым полученным тетракарбонильным соединением считается дифенилгексан-1,3,4,6-тетраон, синтезированный в случае взаимодействия двойного избытка ацетофенона и этилата натрия с диэтилоксалатом (IIIa). Однако при взятии соотношений ацетофенона, этилата натрия и диэтилоксалата в эквимольных пропорциях образуется с препаративным выходом этиловый эфир бензоилпировиноградной кислоты (Ia), а при эквимольном соотношении исходных реагентов и двухкратном избытке основания получается непосредственно сама бензоилпировиноградная кислота (IIa) [29, 30].

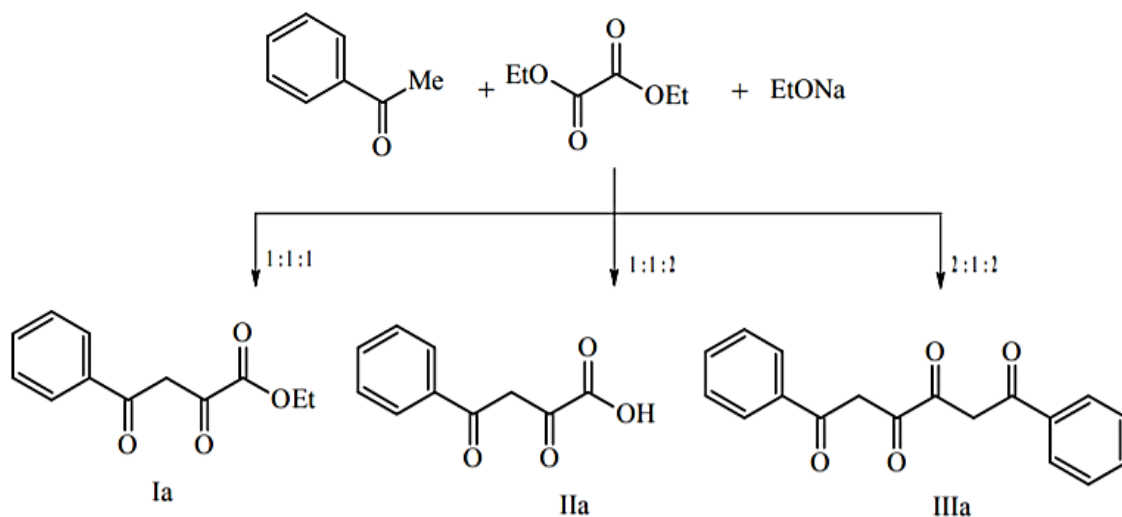


Схема 2. Взаимодействие ацетофенона с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты в присутствии этилата натрия

Похожим способом взаимодействия ацетона с диэтилоксалатом в присутствии этилата натрия синтезируется октан-2,4,5,7-тетраон (III) [12, 1,15].

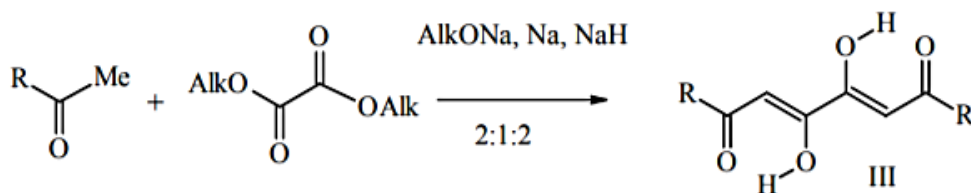


Схема 3. Схема образования 1,3,4,6 – тетракарбонильного соединения октана-2,4,5,7-тетраона

Реакцией ацетона с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия был получен 4,5-дигидрокси-3,5-октадиен-2,7-дион.

Методом РСА изучено строение синтезированного соединения в кристаллическом состоянии. Установлено, что 4,5-дигидрокси-3,5-октадиен-2,7-дион имеет плоскую центрально-симметричную бис-хелатную форму молекулы. Показано, что в кристалле молекулы соединения находятся в форме симметричного диоксодиенола, конформация которого закреплена наличием внутримолекулярных водородных связей.

Методом двумерной ЯМР Н–С спектроскопии изучен характер енолизации бис-хелатного таутомера в растворах. Установлено, что енольные гидроксогруппы локализованы при С(4,5) атомах.

Особенности строения 1,6-диалкилзамещенных 1,3,4,6-гексантиетраонов в твердом состоянии до наших исследований оставались недостаточно изученными и ограничивались данными ИК-спектров, а положение ОН-групп енольных форм тетракетонов в растворах ранее постулировалось только на основании данных ЯМР 1H спектроскопии.

Конденсацией ацетона с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия в среде тетрагидрофурана с последующим подкислением получен 4,5-дигидрокси-3,5-октадиен-2,7-дион.

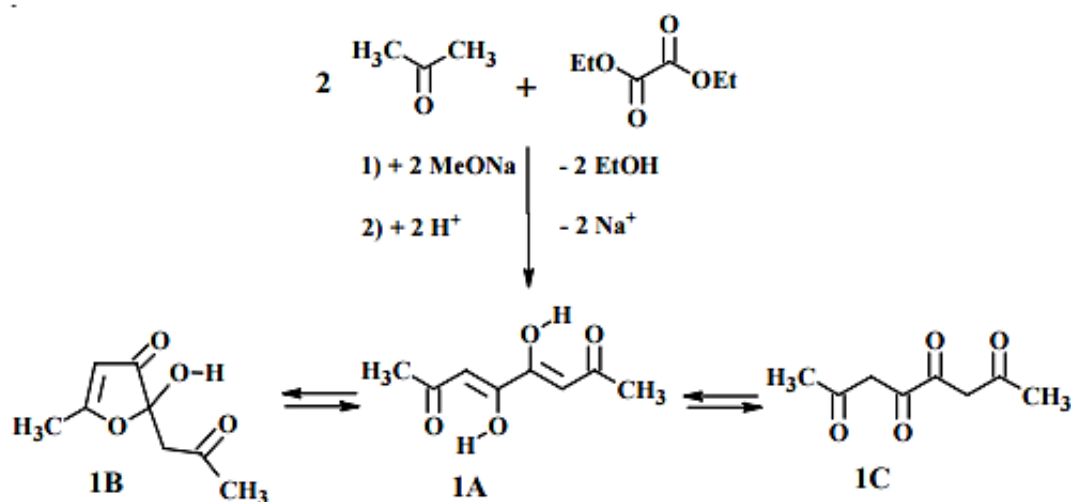


Схема 4. Синтез и таутомерия 4,5-дигидрокси-3,5-октадиен-2,7-диона (форма 1A и таутомеры: 2-гидрокси-5-метил-2-(2-оксопропил)фуран-3(2H)-он 1B, 2,4,5,7-октантетраон 1C)

По данным ЯМР ^1H спектроскопии, в растворах неполярных растворителей (CDCl_3) соединение 1 представлено в форме (3Z,5Z)-4,5-дигидрокси-3,5-октадиен-2,7-диона 1A (100%)^{1,4,13} (рис. 1).

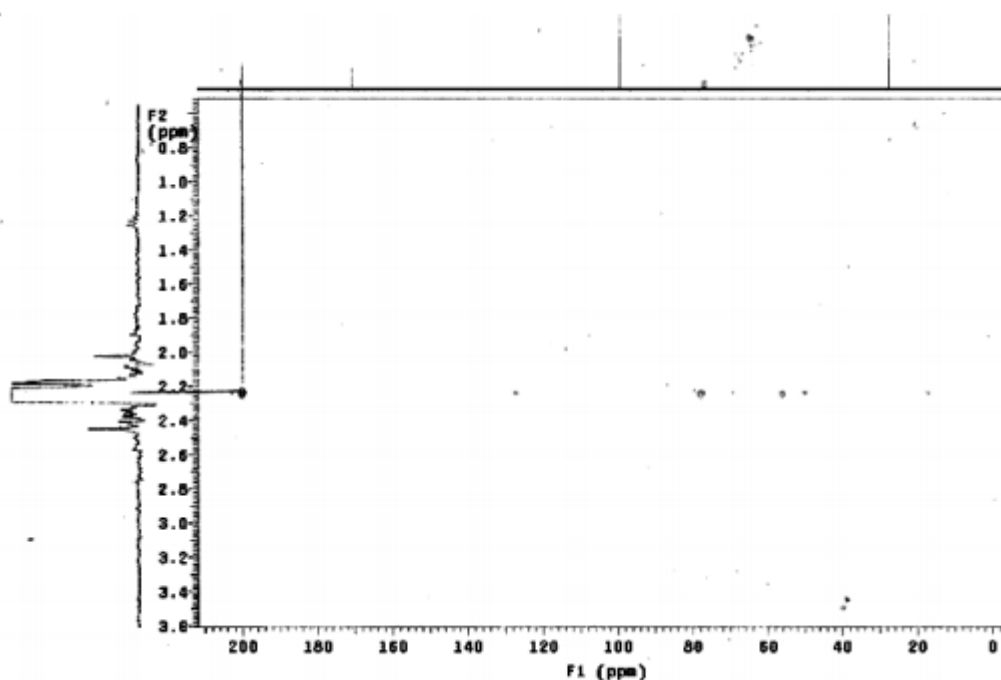


Рис. 1. Спектр 2D (gHMB) соединения 1, записанный в CDCl_3

Локализация двух енольных групп при C(3,4)-углеродных атомах формы *1A* установлена на основании данных двумерного ЯМР ^1H - ^{13}C спектра (CDCl_3), в котором присутствуют кросспики протонов метильных групп с углеродными атомами карбонильных групп, надежно подтверждая наличие концевой ацетильного фрагмента [24].

1.3 Синтез металлокомплексов на основе 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений

Перспективным направлением в области создания новых веществ и материалов с практическими полезными свойствами является синтез гетерофункциональных соединений на основе 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений и продуктов их нуклеофильных превращений.

Синтетические возможности 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений связаны с высокой реакционной способностью, разнообразием таутомерных форм и наличием дополнительных реакционных центров. Химия натриевых енолятов 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений ранее подробно не изучалась, что определяет перспективы исследования этих соединений в реакциях с нуклеофильными реагентами и в процессах комплексообразования с солями металлов.

Классическим методом получения металлокомплексов на основе 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений является взаимодействие различных соединений металлов-комплексообразователей с соответствующими лигандами. Широко используется также реакция металлобмена. При этом в качестве исходных соединений используют дикетонаты металлов первой группы, которые обменивают на переходные d- или f-элементы. Тем не менее, структура получаемого металлохелата во многом определяется природой исходного соединения.

В результате работ, проводимых в последние десятилетия, оказалось, что одним из наиболее перспективных направлений среди металлокомплексов карбонильных систем являются исследования

металлохелатов на основе тетракарбонильных соединений с двумя объединёнными 1,3-диоксофрагментами.

Структуры полученных комплексов подтверждены элементным анализом, но охарактеризованы только ИК спектрами и нематричными масс-спектрами, поэтому подробности строения, в том числе детали координации и полимерного связывания, остаются не выясненными [22].

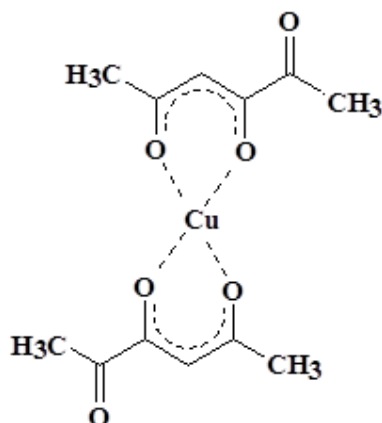


Рис. 2. Медный (II) комплекс на основе 1,3,4,6-тетракарбонильного соединения

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона

Для синтеза симметричного тетракарбонильного соединения, имеющего одинаковые концевые заместители, в реакционную систему вносили двукратный избыток метиленактивного соединения (алкилметилкетон), диалкилоксалата и двукратный избыток конденсирующего агента (алкоголят щелочного металла) в среде инертного растворителя (диэтиловый эфир).

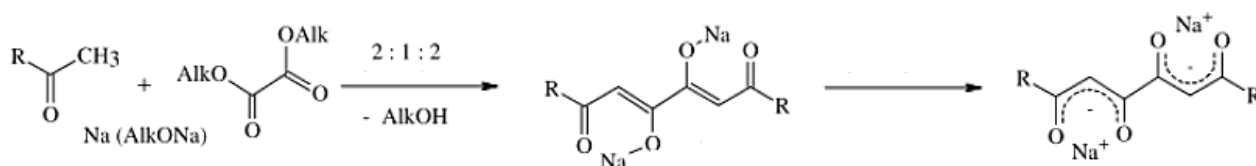


Схема 5. Общая схема получения 1,3,4,6-тетракарбонильного соединения

Реакцией ацетона с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия при соотношении 2:1:2 было получено 1,3,4,6-тетракарбонильное соединение – динатриевая соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион.

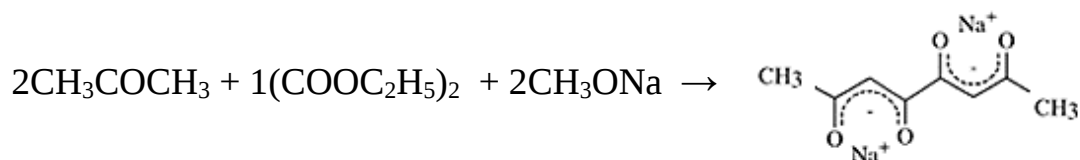


Схема 6. Общая схема получения динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона

2.2 Синтез металлохелатов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

Реакция взаимодействия динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона с солями металлов (II) протекает по механизму

замещения одного из атомов натрия на атом металла с последующим образованием координационных связей.

В ходе проведения синтезов для получения разных металлохелатов использовались следующие катионы металлов: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} . В результате были синтезированы медные (II), никелевые (II), кальциевые (II), бариевые (II) и железные (II) комплексы.

Синтез проводился при различных значениях pH: нейтральной среде, кислой (при добавлении CH_3COOH) и основной (при добавлении NaOH ; NH_4OH).

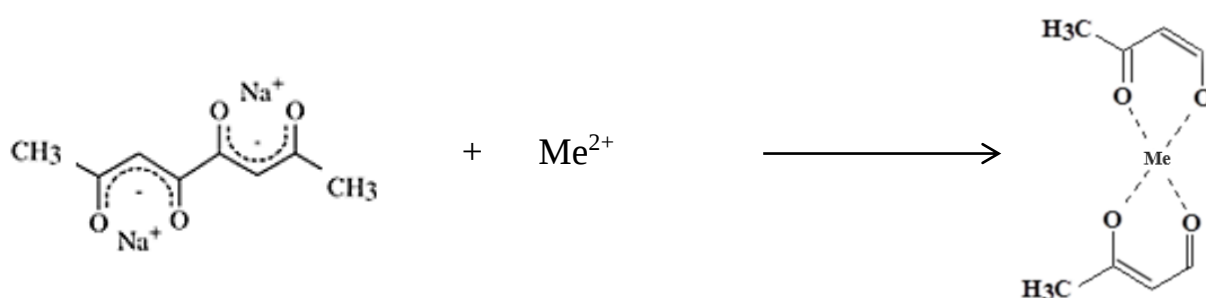


Схема 7. Общая схема получения металлического комплекса на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона с учетом значения pH среды

Проведенные реакции взаимодействия катиона двухвалентной меди с динатриевой солью 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дионом в разных средах: нейтральной, кислой и основной, показали, что в результате образуется один и тот же медный комплекс. Доказательством этого являются близкие температуры плавления.

Аналогичные результаты были получены в синтезах при разном значении pH с двухвалентными катионами никеля, кальция, бария и железа. Получались одинаковые никелевые, кальциевые, бариевые и железные комплексы. Основанием для этого утверждения являются наличие близких температур плавления. Таким образом, в ходе работ было выявлено, что разные значения pH не изменяет структуры полученных соединений, а влияет на практический выход продуктов.

Таблица №1

Характеристики и константы медных (II) комплексов, полученных на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

№	Среда при получении	T _{пл.} , С°	Вес, г	Выход, %	Цвет
1	Нейтральная	174-178	0,53	91	Зеленовато-голубой
2	Кислая	175-178	0,21	65	Зеленовато-голубой
3	Основная (NaOH)	173-176	0,20	62	Зеленовато-голубой
4	Основная (NH ₄ OH)	174-178	0,21	65	Зеленовато-голубой

Таблица №2

Характеристики и константы никелевых (II) комплексов, полученных на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

№	Среда при получении	T _{пл.} , С°	Вес, г	Выход, %	Цвет
1	Нейтральная	160-163	0,30	94	Желто-зеленый
2	Кислая	161-163	0,30	94	Желто-зеленый
3	Основная (NaOH)	160-162	0,30	94	Желто-зеленый
4	Основная (NH ₄ OH)	160-163	0,31	97	Желто-зеленый

Таблица №3

Характеристики и константы кальциевых (II) комплексов, полученных на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

№	Среда при получении	T _{пл.} , С°	Вес, г	Выход, %	Цвет
1	Нейтральная	199-206	0,20	96	Насыщенный желтый
2	Кислая	200-207	0,12	41	Насыщенный желтый
3	Основная (NaOH)	200-206	0,22	76	Насыщенный желтый
4	Основная (NH ₄ OH)	199-208	0,27	90	Насыщенный желтый

Таблица №4

Характеристики и константы бариевых (II) комплексов, полученных на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

№	Среда при получении	T _{пл.} , С°	Вес, г	Выход, %	Цвет
1	Нейтральная	222-226	0,20	47	Розовато-желтый
2	Кислая	220-226	0,15	35	Розовато-желтый
3	Основная (NaOH)	200-208	0,30	70	Розовато-желтый
4	Основная (NH ₄ OH)	222-228	0,30	70	Розовато-желтый

Характеристики и константы железных (II) комплексов, полученных на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

№	Среда при получении	T _{пл.} , С°	Вес, г	Выход, %	Цвет
1	Нейтральная	189-192°С	0,12	39	Красно-оранжевый
2	Кислая	188-193°С	0,10	42	Красно-оранжевый
3	Основная (NaOH)	189-193	0,15	48	Красно-оранжевый
4	Основная (NH ₄ OH)	189-193	0,22	71	Красно-оранжевый

У большинства полученных комплексов имеются сильные расхождения в показаниях выхода продукта. Так, при получении медных комплексов наибольший выход дала реакция, проведенная в нейтральной среде (91%). Реакции, проведенные в кислой и основных средах имеют практически одинаковый выход (65%, 62% ,65%). При этом после испарения фильтратов этих металлохелатов оставались смолистые образования (см. таблица 1).

При получении никелевых комплексов отличный выход был отмечен при использовании всех четырех сред реакций среды (см. таблица 2).

В кальциевых комплексах наибольший выход зафиксирован при нейтральном и основном (NH₄OH) показателе рН, а наименьший – при кислом (41%). После испарения фильтрата синтеза металлического комплекса в кислой реакции среды остатком являлась смола (см. таблица 3).

Аналогичная ситуация, касающаяся низкого выхода продукта при наличии кислой реакции среды, складывается с бариевыми комплексами

(35%). Однако низкий показатель был отмечен при нейтральном pH (47%). После испарения фильтратов этих металлохелатов оставались смолистые образования (см. таблица 4).

У железных комплексов высокий выход продукта был получен при в присутствии основной (NH_4OH) реакции среды (71%). При остальных значениях pH зафиксированы низкие выходы (39%, 42%, 48%). В испарившихся фильтратах было отмечено присутствие осмоления (см. таблица 5).

Подводя итоги однозначно можно сказать, что наибольший практический выход продуктов осуществляется при протекании реакции в основном показателе (NH_4OH) pH среды.

Присутствие смолы и признаков осмоления после испарения фильтратов, оставшихся после получения разных металлохелатов при различных реакциях среды препятствует дальнейшей идентификации.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Методика получения динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона

Смесь 1,16 мл ацетона (0,02 моль) и 1,46 (0,04 моль) диэтилоксалата добавляют при интенсивном помешивании к взвеси метилата натрия, полученного растворением 0,46 г (0,02 моль) натрия в 10 мл метилового спирта. Образовавшийся продукт реакции – динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-дион – отстаивают при комнатной температуре, отфильтровывают диэтиловым эфиром и сушат.

3.2 Методика получения медных (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

Нейтральная реакция среды. В 7 мл воды растворяли 1,08 г (0,005 моль) динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона. К полученному раствору добавляли заранее приготовленный раствор 0,91 г (0,005 моль) ацетата меди, растворенного в 14 мл воды. По истечении времени (30 мин) соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали зеленовато-голубые кристаллы соединения. Выход составил 0,53 г (45%); t разл. 174-178°C.

Кислая реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,2 г (0,025 моль) ацетата меди. Подкисляли полученный раствор уксусной кислотой (до $pH = 1,0$) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали зеленовато-голубые кристаллы соединения. Выход составил 0,21 г (64%), t разл. 175-178°C.

Основная реакция среды (NaOH). В 3 мл воды растворяли 0,2 г (0,025 моль) ацетата меди. Подщелачивали полученный раствор гидроксидом натрия (до $pH = 10$) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль)

динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали зеленовато-голубые кристаллы соединения. Выход составил 0,2 г (61%), т разл. 175-180°C.

Основная реакция среды (NH₄OH). В 3 мл воды растворяли 0,2 г (0,025 моль) ацетата меди. Добавляли к полученному раствору гидроксид аммония (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали зеленовато-голубые кристаллы соединения. Выход составил 0,21 г (64%), т разл. 174-179°C.

3.3 Методика получения никелевых (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

Нейтральная реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона. К полученному раствору добавляли заранее приготовленный раствор 0,32 г (0,025 моль) хлорида никеля, растворенного в 3 мл воды. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали желто-зеленые кристаллы соединения. Выход составил 0,30 г (94%); т разл. 160-163°C.

Кислая реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,32 г (0,025 моль) хлорида никеля. Подкисляли полученный раствор уксусной кислотой (pH = 1,0) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали желто-зеленые кристаллы соединения. Выход составил 0,30 г (94%), т разл. 161-163°C.

Основная реакция среды (NaOH). В 3 мл воды растворяли 0,32 г (0,025 моль) хлорида никеля. Подщелачивали полученный раствор гидроксидом натрия (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г

(0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали желто-зеленые кристаллы соединения. Выход составил 0,30 г (94%), т разл. 160-162°C.

Основная реакция среды (NH₄OH). В 3 мл воды растворяли 0,32 г (0,025 моль) хлорида никеля. Добавляли к полученному раствору гидроксид аммония (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали желто-зеленые кристаллы соединения. Выход составил 0,31 г (97%), т разл. 160-163°C.

3.4 Методика получения кальциевых (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

Нейтральная реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона. К полученному раствору добавляли заранее приготовленный раствор 0,3 г (0,025 моль) нитрата кальция, растворенного в 3 мл воды. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали насыщенные желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,20 г (69%); т разл. 199-206°C.

Кислая реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) нитрата кальция. Подкисляли полученный раствор уксусной кислотой (до pH = 1,0) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали насыщенные желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,12 г (41%), т разл. 200-207°C.

Основная реакция среды (NaOH). В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) нитрата кальция. Подщелачивали полученный раствор гидроксидом натрия (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл

воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали насыщенные желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,22 г (76%), т разл. 200-206°C.

Основная реакция среды (NH₄OH). В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) нитрата кальция. Добавляли к полученному раствору гидроксид аммония (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали насыщенные желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,27 г (90%), т разл. 199-208°C.

3.5 Методика получения бариевых (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

Нейтральная реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона. К полученному раствору добавляли заранее приготовленный раствор 0,6 г (0,025 моль) нитрата бария, растворенного в 3 мл воды. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали насыщенные розовато-желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,20 г (47%); т разл. 222-226°C.

Кислая реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,6 г (0,025 моль) нитрата бария. Подкисляли полученный раствор уксусной кислотой (до pH = 1,0) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали розовато-желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,15 г (35%), т разл. 220-226°C.

Основная реакция среды (NaOH). В 3 мл воды растворяли 0,6 г (0,025 моль) нитрата бария. Подщелачивали полученный раствор гидроксидом натрия (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл

воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали розовато-желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,30 г (70%), т разл. 200-208°C.

Основная реакция среды (NH₄OH). В 3 мл воды растворяли 0,6 г (0,025 моль) нитрата кальция. Добавляли к полученному раствору гидроксид аммония (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали розовато-желтые кристаллы соединения. Выход составил 0,30 г (70%), т разл. 222-228°C.

3.6 Методика получения железных (II) комплексов на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

Нейтральная реакция среды. В 3 мл воды растворяли 0,3 г (0,025 моль) динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона. К полученному раствору добавляли заранее приготовленный раствор 0,38 г (0,025 моль) сульфата железа, растворенного в 5 мл воды. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали красно-оранжевые кристаллы соединения. Выход составил 0,12 г (39%); т разл. 189-192°C.

Кислая реакция среды. В 5 мл воды растворяли 0,38 г (0,025 моль) сульфата железа. Подкисляли полученный раствор уксусной кислотой (до pH = 1,0) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали красно-оранжевые кристаллы соединения. Выход составил 0,10 г (32%), т разл. 188-193°C.

Основная реакция среды (NaOH). В 5 мл воды растворяли 0,38 г (0,025 моль) сульфата железа. Подщелачивали полученный раствор гидроксидом натрия (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл

воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали красно-оранжевые кристаллы соединения. Выход составил 0,15 г (48%), т разл. 189-193°C.

Основная реакция среды (NH₄OH). В 5 мл воды растворяли 0,38 г (0,025 моль) сульфата железа. Добавляли к полученному раствору гидроксид аммония (до pH = 10) и приливали к нему растворенную в 3 мл воды 0,3 г (0,025 моль) динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. По истечении времени соединение отфильтровывали, используя в качестве растворителя воду. Получали красно-оранжевые кристаллы соединения. Выход составил 0,22 г (71%), т разл. 189-193°C.

ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Использование тематики выпускной квалификационной работы в школьной среде

Изучение химии в школе осуществляется на базовом и профильном уровнях подготовки, при этом профильный уровень возникает лишь к десятому классу. Профиль предполагает под собой более глубокое изучение предмета и рассмотрение тех теоретических компонентов, которые не обязательны для изучения на базовом уровне. Тем не менее, далеко не все темы возможно рассмотреть на школьном профильном уровне.

Тема данной выпускной квалификационной работы не изучается в школьном курсе химии, однако имеет малые пересечения с темой «Карбонильные соединения». Так, при изучении альдегидов и кетонов можно раскрыть понятия о ди-, три-, тетра- и поликарбонильных соединениях. При изучении комплексных соединений возможно включение органических металлокомплексов.

Таким образом, глубокое изучение тем с добавлением научно-практического аспекта было бы полезным для учащихся, выбирающих химию с профильным уровнем обучения, поэтому мною было принято решение, касающееся разработки специального элективного курса.

4.2 Профориентационный элективный курс для учащихся 11 классов (профиль) «Мой органический синтез»

Пояснительная записка

Данный профориентационный элективный курс разработан для учащихся 11-х классов, изучающих химию на профильном уровне, и рассчитан на 24 часа.

Целью курса является оказание профориентационной поддержки учащихся, выбирающих естественнонаучное направление, в процессе определения сферы будущей профессиональной деятельности, связанной с

химией. Помимо прочего, профориентационная составляющая данного элективного курса сопрягается со школьным курсом органической химии и курсом общей химии. Опорными темами, на основе которых учащиеся будут развивать свои практические и профессиональные навыки, являются – «Карбонильные соединения», «Карбоновые кислоты», «Сложные эфиры», «Индикаторы» «Химические красители» и «Комплексные соединения».

Для реализации данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) расширение представлений учащихся о координационных соединениях;
- 2) совершенствование у учащихся практических навыков проведения химических опытов;
- 3) способствование формированию у учащихся понимания практического значения органического синтеза для человека и химической науки.

Данный элективный курс отличается актуальностью и новизной. Разработанный курс не имеет аналогов. Аспект новизны отображается посредством внедрения профориентационной составляющей. Курс актуален в связи с тем, что развитие химической науки является одним из приоритетных направлений государства. Одной из ориентаций в современном федеральном государственном образовательном стандарте (ФГОС) является реализация научно-практической деятельности учащихся.

Элективный курс следует требованиям ФГОС и полноценно раскрывает предметные, метапредметные и личностные результаты обучения.

К предметным результатам относится реализация следующих требований:

- 1) приобретение опыта использования различных методов изучения веществ: наблюдения за их превращениями при проведении химических экспериментов с использованием лабораторного оборудования и приборов;
- 2) формирование представлений о значении химической науки.

К метапредметным результатам относятся следующие требования:

- 1) умение самостоятельно определять цели своего обучения, ставить и формулировать для себя новые задачи в учёбе и познавательной деятельности, развивать мотивы и интересы своей познавательной деятельности;
- 2) умение соотносить свои действия с планируемыми результатами, осуществлять контроль своей деятельности в процессе достижения результата, определять способы действий в рамках предложенных условий и требований, корректировать свои действия в соответствии с изменяющейся ситуацией;
- 3) владение основами самоконтроля, самооценки, принятия решений и осуществления осознанного выбора в учебной и познавательной деятельности;
- 4) умение создавать, применять и преобразовывать знаки и символы, модели и схемы для решения учебных и познавательных задач.

Личностные результаты реализуются следующими требованиями:

- 1) формирование ответственного отношения к учению, готовности и способности обучающихся к саморазвитию и самообразованию на базе ориентировки в мире профессий и профессиональных предпочтений, с учётом устойчивых познавательных интересов;
- 2) формирование целостного мировоззрения, соответствующего современному уровню развития химической науки;
- 3) формирование коммуникативной компетентности в общении и сотрудничестве со сверстниками и взрослыми в процессе образовательной, учебно-исследовательской и других видов деятельности;
- 4) формирование ценности здорового и безопасного образа жизни;
- 5) формирование основ экологической культуры соответствующей современному уровню экологического мышления, развитие опыта

экологически ориентированной рефлексивно-оценочной и практической деятельности в жизненных ситуациях [20, 26].

Основными формами организации работы учащихся на занятиях будут фронтальная, групповая и индивидуальная. В качестве фронтальной формы организации деятельности предполагается проведение лекций и семинаров. В групповой форме планируется проведение лабораторно-практических занятий. При индивидуальной форме организации деятельности предусматривается работа учащихся с энциклопедиями, справочными материалами и электронными библиотеками при подготовке сообщения для заключительной конференции.

По окончании профориентационного элективного курса деятельность учащихся оценивается в виде проведения учебной конференции, на которой учащиеся самостоятельно выступают с докладами, отражающими результаты проделанной ими работы.

Содержание курса

Тема №1. «Химия – основа моей будущей профессии» (1 ч.)

Привлечение внимания и профессиональная ориентация учащихся на профессии, связанные с химией (химик-технолог, лаборант химического анализа, биохимик, эколог, врач, фармацевт, провизор, учитель химии, химик-органик). Рассмотрение актуальных проблем, стоящих перед химической наукой.

Тема №2. «Современный органический синтез» (3 ч.)

Понятие об органическом синтезе. Направления в органическом синтезе (синтез органических веществ, нефтесинтез, синтез биологически активных веществ, синтез лекарственных препаратов, поверхностно активных веществ, косметических средств). Правила работы в лаборатории органической химии и работы с органическими веществами. Лабораторное оборудование. Основные методы работы, выделения и очистки органических веществ, получаемых в ходе органического синтеза. Определение

физических констант органических веществ (температура плавления). Органические растворители. Охрана окружающей среды и предупреждение ее загрязнения реагентами и продуктами органического синтеза.

Тема №3. «Карбонильные соединения» (3 ч.)

Состав и строение карбонильной группы. Вещества, имеющие в своем составе карбонильную группу (альдегиды, кетоны). Ди-, три-, тетра- и поликарбонильные соединения. Практическая значимость карбонильных соединений.

Практикум. Получение тетракарбонильных соединений при проведении реакции взаимодействия ацетона, диэтилоксалата и алкоголята щелочного металла.

Тема №4. «Карбоновые кислоты» (3 ч.)

Состав и строение карбоксильной группы. Карбоновые кислоты, как вещества имеющие в своем строении карбоксильную группу. Нахождение карбоновых кислот в природе. Практическая значимость карбоновых кислот. Биологическое значение карбоновых кислот.

Практикум. Осуществление синтеза карбоновых кислот на примерах получения уксусной и бензойной кислот.

Тема №5. «Сложные эфиры» (2 ч.)

Понятие о составе и строении сложных эфиров. Получение сложных эфиров реакцией этерификации. Нахождение сложных эфиров в природе. Применение сложных эфиров.

Практикум. Получение сложного эфира на примере получения этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата).

Тема №6. «Индикаторы. Красители» (3 ч.)

Индикаторы биологического и химического происхождения. Свойства индикаторов и их использование в научных и прикладных целях.

Красители биологического и химического происхождения. Практическое использование красителей.

Практикум. Получение индикатора с кислотно-основным характером действия – метилового оранжевого, с последующей проверкой его работы при добавлении в кислоту и щелочь.

Практикум. Получение флуоресцентного красителя – флуоресцеина.

Тема №7. «Комплексные соединения» (3 ч.)

Понятие о комплексных соединениях. Состав, строение и номенклатура комплексных соединений. Комплексные соединения в органической химии. Металлоорганические соединения. Практическая значимость комплексных соединений.

Практикум. Получение металлоорганических комплексов при проведении реакции взаимодействия тетракарбонильного соединения и неорганических солей.

Тема №8. «Методы очистки синтезированных органических веществ» (3 ч.)

Методы очистки веществ (кристаллизация, перекристаллизация, сублимация, экстракция, высушивание, перегонка). Практическое значение очистки веществ.

Практикум – очистка ранее синтезированного металлоорганического комплексного соединения методом перекристаллизации.

Тема №9. «Определение физических констант комплексного соединения» (1 ч.)

Определение основной физической константы металлоорганического комплексного соединения (температура плавления). Определение массы синтезированного соединения. Заполнение паспорта нового комплексного соединения с указанием схемы проведенной химической реакции, расчета количества вещества реагентов и продуктов реакции, растворителя, цвета вещества и температуры плавления.

Тема №10. «Конференция «Мой органический синтез» (2 ч.)

Отчет по проделанной работе, проходящей в формате доклада, в котором указываются данные из разработанного паспорта нового

комплексного соединения. Заключительное подведение итогов и обратная связь, связанная с оценкой учащимися такой профессии, как химик-органик.

Описание практических работ отображается в приложении №1.

Таблица №6

Учебно-тематический план

№	Тема	Количество часов			Форма проведения
		Теория	Практика	Всего	
1	Химия – основа моей будущей профессии	1	0	1	<u>Фронтальная работа:</u> эвристическая беседа
2	Современный органический синтез	2	0	2	<u>Фронтальная работа:</u> лекция с элементами беседы
3	Карбонильные соединения	1	0	1	<u>Фронтальная работа:</u> лекция с элементами семинара
4	Карбоновые кислоты	1	2	3	<u>Фронтальная работа:</u> лекция с элементами беседы <u>Групповая работа:</u> практические занятия по получению уксусной и бензойной кислот

5	Сложные эфиры	1	1	2	<u>Фронтальная работа:</u> лекция <u>Групповая работа:</u> практическое занятие по получению этилового эфира уксусной кислоты
6	Индикаторы. Красители	1	2	3	<u>Фронтальная работа:</u> семинар <u>Групповая работа:</u> практические занятия по получению индикатора (метиленовый оранжевый) и красителя (флуоресцеина)
7	Комплексные соединения	1	2	3	<u>Фронтальная работа:</u> лекция с элементами беседы <u>Групповая работа:</u> практическое занятие по получению металлоорганических соединений на основе

					тетрабонильного соединения
8	Методы очистки синтезированных органических веществ	1	2	3	<u>Фронтальная работа:</u> семинар по теме «Методы очистки веществ» <u>Групповая работа:</u> практическое занятие по очистке полученных соединений методом перекристаллизации
9	Определение физических констант комплексного соединения	0	1	1	<u>Индивидуальная работа:</u> работа с аппаратом для определения температуры плавления; систематизация и оформление полученных в ходе проведения синтеза результатов
10	Конференция «Мой органический синтез»	0	2	2	Урок-конференция с защитой докладов учащихся

Предполагаемые результаты обучения

По окончании элективного курса учащиеся должны знать: основные профессиональные направления, связанные с химией, общие представления об органическом синтезе, его направлениях и практической значимости, базисное понимание таких тем, как карбонильные соединения и комплексные соединения, состав этих химических соединений и их практическую важность, правила техники безопасности в кабинете химии, при работе с химическим оборудованием и химическими веществами.

По окончании элективного курса учащиеся должны уметь: работать с лабораторным оборудованием и химической посудой, ставить химический эксперимент, осуществлять химические превращения, вычислять важнейшие химические расчеты, проводить очистку загрязненных химических соединений, определять базовые константы полученных соединений, обрабатывать и систематизировать полученные результаты.

Библиографический список для учителя:

- 1) Габриелян, О.С. Химия. 10 класс. Профильный уровень. Настольная книга для учителя – О.С. Габриелян, И. Г. Остроумов. – М.: Дрофа, 2007. – 480 с.
- 2) Амирова, А.Х. Обобщение знаний по курсу органической химии / А.Х. Амирова // Химия в школе. – 2007. – Вып. 4. – С. 19-23.
- 3) Давыдова, Г.Е. К изучению экологических проблем в курсе органической химии / Г.Е. Давыдова // Химия в школе. – 2007. Вып. 1. – С. 27-31.
- 4) Смит, В.А. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – М.: Биом. Лаборатория знаний, 2015. – 750 с.
- 5) Травень, В.Ф. Практикум по органической химии / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с.

Библиографический список для учащихся:

- 1) Габриелян, О.С. Химия. 10 класс. Профильный уровень. Учебник для общеобразовательных учреждений / О.С. Габриелян, В.И. Теренин, Ф.Н. Маскаев, С.Ю. Пономарев. – М.: Дрофа, 2014. – 320 с.
- 2) Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы / Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2015. – 480 с.
- 3) Артеменко, А.И. Удивительный мир органической химии / А.И. Артеменко. – М.: Дрофа, 2008. – 256 с.
- 4) Энциклопедия для детей. Т.17: Химия. – М.: Аванта+, 2001. – 640 с.

ВЫВОДЫ

1. Получено 1,3,4,6-тетракарбонильное соединение – динатриевая соль 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-дион.
2. При взаимодействии динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона с солями металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+}) были получены медные (II), никелевые (II), кальциевые (II), бариевые (II) и железные (II) металлохелатные комплексы при разных значениях pH среды.
3. Показано, что pH среды влияет на процентный выход продукта. В большинстве случаев наибольший выход продукта преобладает при основной (NH_4OH) реакции среды.
4. Реакции получения медных (II) и никелевых (II) комплексов осуществлялось при контроле ТСХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1) Алиев, З.Г. Характер енолизации β -дикарбонильного фрагмента в α,γ -диоксокарбоновых кислотах. Кристаллическая и молекулярная структура бензоил- и циннамоилпировиноградных кислот / З.Г. Алиев, С.Н. Шуров, Д.Д. Некрасов, И.Б. Подвинцев, Л.О. Атовмян // Журнал структурной химии. – 2000. – Т. 41. № 6. – С. 1255-1260.
- 2) Амирова, А.Х. Обобщение знаний по курсу органической химии / А.Х. Амирова // Химия в школе. – 2007. – Вып. 4. – С. 19-23.
- 3) Быкова, Н.Н. Органический синтез: лабораторный практикум / Н.Н. Быкова, А.П. Кузьмин. – Тамбов: Изд-во ТГТУ. – 2007. – 80 с.
- 4) Голубчиков, О.А. Органический практикум: учебное пособие / О. А. Голубчиков // Иваново: Изд-во ИГХТУ. – 2014. – 139 с.
- 5) Карманова, О.Г. Синтез и структурное разнообразие 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов / О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых // Иваново: Изд-во ИГХТУ. Сер. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 1. – С. 13–16.
- 6) Карманова, О.Г. Современные достижения в области синтеза и изучения строения 1,3,4,6-тетракарбонильных систем и их ближайших аналогов / О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. - № 3. С. 109-114.
- 7) Кириллова, Е.А. Синтез, особенности строения и таутомерия 1,6-дизамещённых 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов / Е.А. Кириллова, П.П. Муковоз, А.Н., Виноградов, В.О. Козьминых, О.Н. Дворская // Иваново: Изд-во ИГХТУ. Сер. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 4. – С. 18– 22.
- 8) Кириллова, Е.А. Синтез, цепная таутомерия и кольчато-цепные интерконверсии замещённых 3,4-дигидрокси-2,4-алкадиен-1,6-дионов / Е.А. Кириллова, В.О. Козьминых // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. – 2009. – Вып. 2. – № 23 (156). – С. 9–15.

- 9) Козьминых, В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений обзор: Ч. 1 / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых, И.Н. Ноздрин // Вестник ОГУ. – 2007. – Вып. 2. – С. 56–63.
- 10) Козьминых, В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений обзор: Ч. 2 / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых // Вестник ОГУ. – 2007. – Вып. 4. – С. 121–129.
- 11) Козьминых, В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений обзор: Ч. 3 / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых // Вестник ОГУ. – 2007. – Вып. 5. – С. 138–148.
- 12) Козьминых, В.О. Синтез, строение и биологическая активность ацилпировиноградных кислот и их 2-иминопроизводных (обзор) / В.О. Козьминых, Е.Н. Козьминых // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Т. 38. – № 2. – С. 10-20
- 13) Козьминых, В.О. Синтез и противомикробная активность 2-замещенных 5-арил-2,3-дигидро-3-фуранонов и 1,6-диарил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов / В.О. Козьминых, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, Л.О. Коньшина // Химико-фармацевтический журнал. – 1991. – Т. 25. – №12. – С. 43–47.
- 14) Козьминых, В.О. Синтез и таутомерия 1,3,4,6-тетракетонов / В.О. Козьминых, Ю.С. Касаткина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых // Журнал Здравоохранение Башкортостана. – 2002. – Вып. 2. – С. 115-117.
- 15) Козьминых, Е.Н. Синтез, строение, нуклеофильные превращения и биологическая активность пятичленных 2,3-дигидро-2-метилен-3-оксогетероциклов и близких по структуре соединений. Автореферат дис. докт. фарм. наук. // Пермь: ПГФА. – 1999. – С. 44.
- 16) Козьминых, Е.Н. 1,3,4,6-тетракарбонильные системы. Синтез и противомикробная активность 2(5) галогенпроизводных 1,3,4,6-

- тетракарбонильных соединений / Е.Н. Козьминых, В.И. Гончаров, В.О. Козьминых В.О. // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – Вып. 9. – С. 18 – 24.
- 17) Ласло, П. Логика органического синтеза / П. Ласло. М.: Мир, 1998. – 230 с.
- 18) Научная библиотека избранных естественнонаучных изданий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://info.alnam.ru> (дата обращения: 23.05.2018).
- 19) Онищенко О.С. Синтез фторсодержащих ди- и поликарбонильных соединений и пероксидов на их основе. Автореферат дис. к.х.н.: // Волгоград: ВГТУ. – 2003. – С. 6.
- 20) Приказ об утверждении федерального государственного образовательного стандарта среднего (полного) общего образования от 15 мая 2010 г. №337 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://минобрнауки.рф> (дата обращения: 1.06.2018).
- 21) Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: «Мир», БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 439 с.
- 22) Скопенко, В.В. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов / В.В. Скопенко, В.М. Амирханов, Т.Ю. Слива, И.С. Васильченко, Е.Л. Анпилова, А.Д. Гарновский // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – Вып. 8. – С. 797 – 813.
- 23) Смит, В.А. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – М.: Биом. Лаборатория знаний, 2015. – 750 с.
- 24) Тарасова, В.А. Синтез и особенности строения 4,5-дигидрокси-3,5-октодиен-2,7-диона / В.А. Тарасова, А.В. Кузьмин, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых // Башкирский химический журнал – 2014. – Т. 21. – Вып. 4. – С. 15 – 19.

- 25) Травень, В.Ф. Практикум по органической химии / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с.
- 26) Федеральный государственный образовательный стандарт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://window.edu.ru> (дата обращения: 1.06.2018).
- 27) Широнина, Т.М. 1,3,4,6-Тетракарбонильные соединения. Взаимодействие 3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов с гидразином и арилгидразинами / Т.М. Широнина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, Л.О. Коньшина, Ю.С. Касаткина, В.О. Козьминых // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – № 10. – С. 1555–1563
- 28) Balenović, K. Self-condensation of 1,3,4,6-tetraketones. The electrocyclic reaction of a dienone system derived from the dienolic form / K. Balenović, M. Poje // Tetrahedron Letters. – 1979. – N 23. – S. 2175–2178.
- 29) Beyer C., Claisen L. Über die Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophenon // Berichte. 1887. Bd 20. S. 2078-2081.
- 30) Claisen L., Stylos N. Über die Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophenon // Berichte. 1887. Bd. 20. S. 2188-2189.
- 31) Hassner, A. Organic Syntheses Based on Name Reactions and Unnamed Reactions / A. Hassner, C. Stumer. – Oxford, New York, Tokyo, Elsevier Science Publ., 1994. – P. 65.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**Лабораторный практикум по элективному курсу
«Мой органический синтез»**

Тема №3. «Карбонильные соединения»

Получение тетракарбонильного соединения – динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона.

Химическая посуда и оборудование: химический стакан на 50 мл (4 шт.), мерная пипетка (2 шт.), мерная пробирка (1 шт.), стеклянная палочка (1 шт.), технические весы.

Реактивы: ацетон, диэтилоксалат, метанол, металлический натрий.

Заранее взвешенный металлический натрий (*под тягой!*) растворить в 10 мл метанола в одном химическом стакане. В другом - смешать 1,16 мл ацетона со 1,46 мл диэтилоксалата. При интенсивном помешивании к взвеси метилата натрия добавить смесь ацетона и диэтилоксалата.

Образовавшийся продукт реакции выстоять при комнатной температуре, отфильтровать диэтиловым эфиром и просушить. После, высушенное соединение поместить в бюкс.

Тема №4. «Карбоновые кислоты»

Осуществление синтеза карбоновых кислот на примерах получения уксусной и бензойной кислот.

Химическая посуда и оборудование: круглодонная колба на 50 мл (1 шт.), мерный цилиндр на 100 мл (1 шт.), обратный холодильник, песчаная баня, кипятильный камушек, технические весы, пробирки.

Реактивы: толуол, перманганат калия, карбонат калия, дистиллированная вода, уксусный альдегид, реактив Толленса.

1) Синтез бензойной кислоты.

В колбу поместить 1 г толуола, 3 г перманганата калия, 1 г карбоната калия и 75 мл воды. Нагреть смесь на песчаной бане, заранее закрыв колбу

обратным холодильником, до исчезновения розовой окраски. Далее содержимое колбы охладить и добавить разбавленную серную кислоту до кислой реакции среды. Коричневый осадок оксида марганца удалить добавлением щавелевой кислоты. Кристаллы бензойной кислоты отфильтровать воронкой Бюхнера.

2) Синтез уксусной кислоты.

В пробирку прилить 10 мл уксусного альдегида и добавить 5 мл аммиачного раствора оксида серебра (реактив Толленса).

Определить выход полученных соединений и поместить их в бюксы.

Тема №5. «Сложные эфиры»

Получение сложного эфира на примере получения этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата).

Химическая посуда и оборудование: колба Вюрца на 150 мл (1шт.), капельная воронка, делительная воронка, прямой холодильник, термометр, водяная баня, химический стакан (1 шт.), мерный цилиндр на 20 мл (1 шт.).

Реактивы: уксусная кислота, этиловый спирт, концентрированная серная кислота, карбонат натрия насыщенный раствор, хлорид кальция безводный.

В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником и капельной воронкой добавить 3 мл этилового спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Нагреть смесь на водяной бане до 140 °С. Далее, с помощью капельной воронки (*медленно!*) прилить 20 мл уксусной кислоты и 20 мл этилового спирта. После окончания отгонки этилацетат перенести в делительную воронку и промыть насыщенным раствором карбоната натрия. Эфирный слой отделить и встряхнуть его с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта. Разделенный эфирный слой отделить и высушить безводным хлоридом кальция и перегнать из колбы Вюрца на водяной бане, добывая фракцию, которая кипит при 75-79 °С.

Тема №6. «Индикаторы. Красители»

Получение индикатора с кислотно-основным характером действия – метилового оранжевого, с последующей проверкой его работы при добавлении в кислоту и щелочь. Получение флуоресцентного красителя – флуоресцеина.

Химическая посуда и оборудование: химический стакан на 50 мл (3 шт.), мерный цилиндр на 25 мл (1 шт.), технические весы, пробирки.

Реактивы: соляная кислота, гидроксид натрия, диметиланилин, сульфаниловая кислота, нитрит натрия, дистиллированная вода, резорцин, фталевый ангидрид, концентрированная серная кислота.

1) Синтез метиленового оранжевого.

В первом стакане растворить 1 г диметиланилина в 10 мл 1н соляной кислоты. Во-втором стакане растворить 1 г сульфаниловой кислоты в 2,5 мл 2н раствора гидроксида натрия. Ко второму стакану прилить 0,4 г нитрита натрия, заранее растворенного в 5 мл воды. Полученный раствор охлаждают льдом и приливают его при помешивании к 2,5 мл 2 н. соляной кислоты. Содержимое обоих стаканов слить вместе и к полученному общему раствору добавить 2н раствор гидроксида натрия до щелочной реакции среды. Краситель начинает выделяться в форме желто-оранжевых кристаллов. После отстаивания краситель профильтровать и перекристаллизовать небольшим количеством воды.

2) Синтез флуоресцеина.

В стакан отвесить 1 г резорцина, 0,1 г фталевого ангидрида и добавить 5 капель концентрированной серной кислоты. Стакан нагреть до появления плава красного цвета. Далее следует охладить стакан на воздухе и прилить к содержимому 5 мл раствора гидроксида натрия.

Отметить цвет раствора. Из стакана отлить по 1 мл раствора в 2 пробирки. В 1 пробирку добавить 5 мл воды, во вторую пробирку – 3 капли концентрированной серной кислоты. Отметить происходящие изменения.

Тема №7. «Комплексные соединения»

Получение металлоорганических комплексов при проведении реакции взаимодействия тетракарбонильного соединения и неорганических солей.

Химическая посуда и оборудование: химический стакан на 50 мл (5 шт.), технические весы.

Реактивы: динатриевая соль 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-дион (тема №3), дистиллированная вода, соли железа, никеля, кальция, бария, меди.

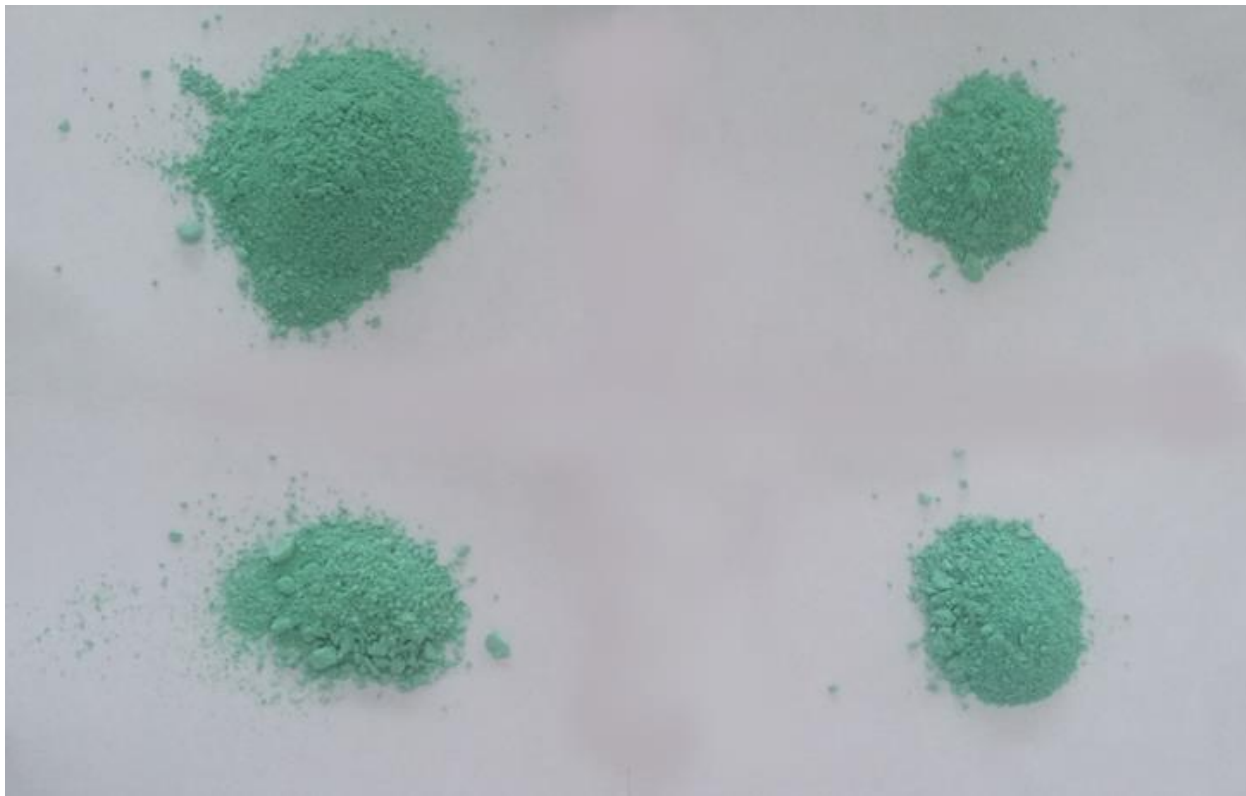
В 3 мл воды растворить 0,3 г динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона. К полученному раствору добавить заранее приготовленный раствор 0,3 г ацетата меди (или соль другого металла), растворенный в 3 мл воды. По истечении времени соединение отфильтровать, используя в качестве растворителя воду.

Определить выход полученных соединений и поместить их в бюксы.

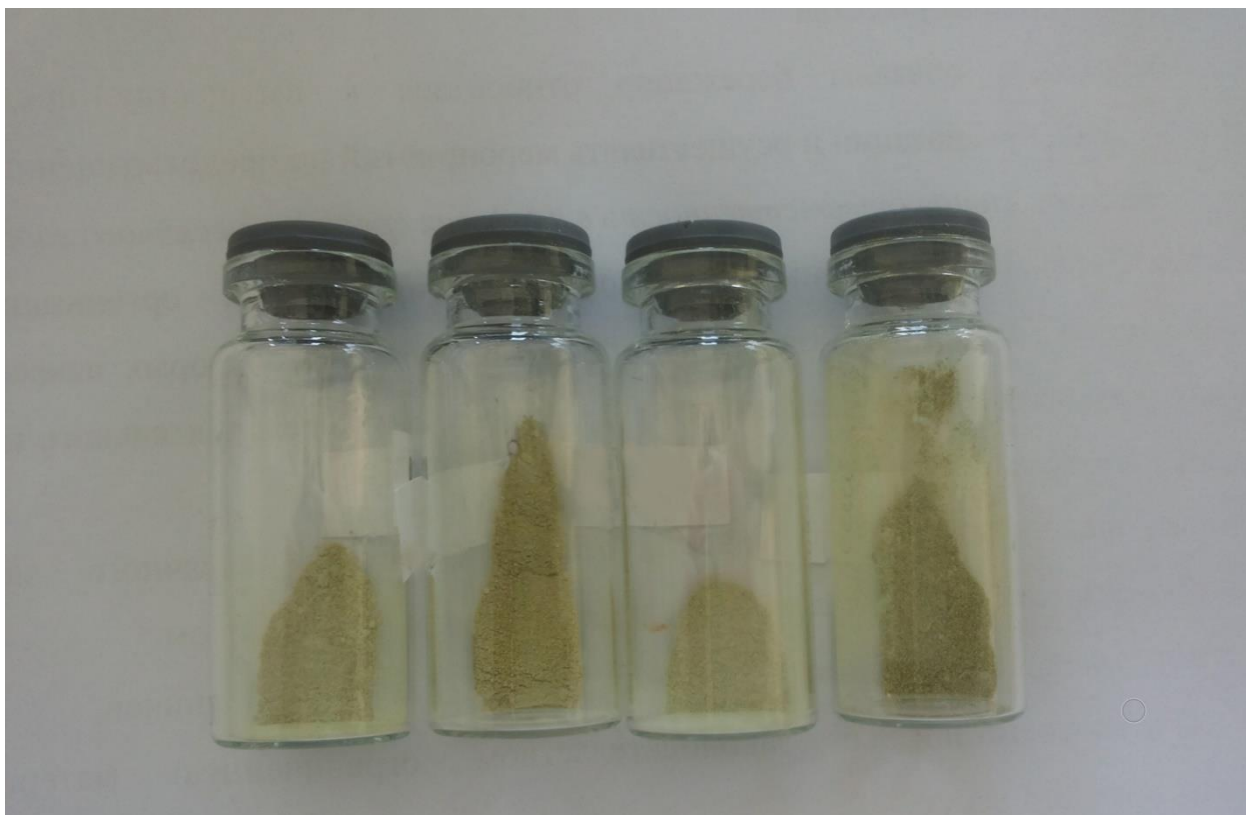
Динатриевая соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион



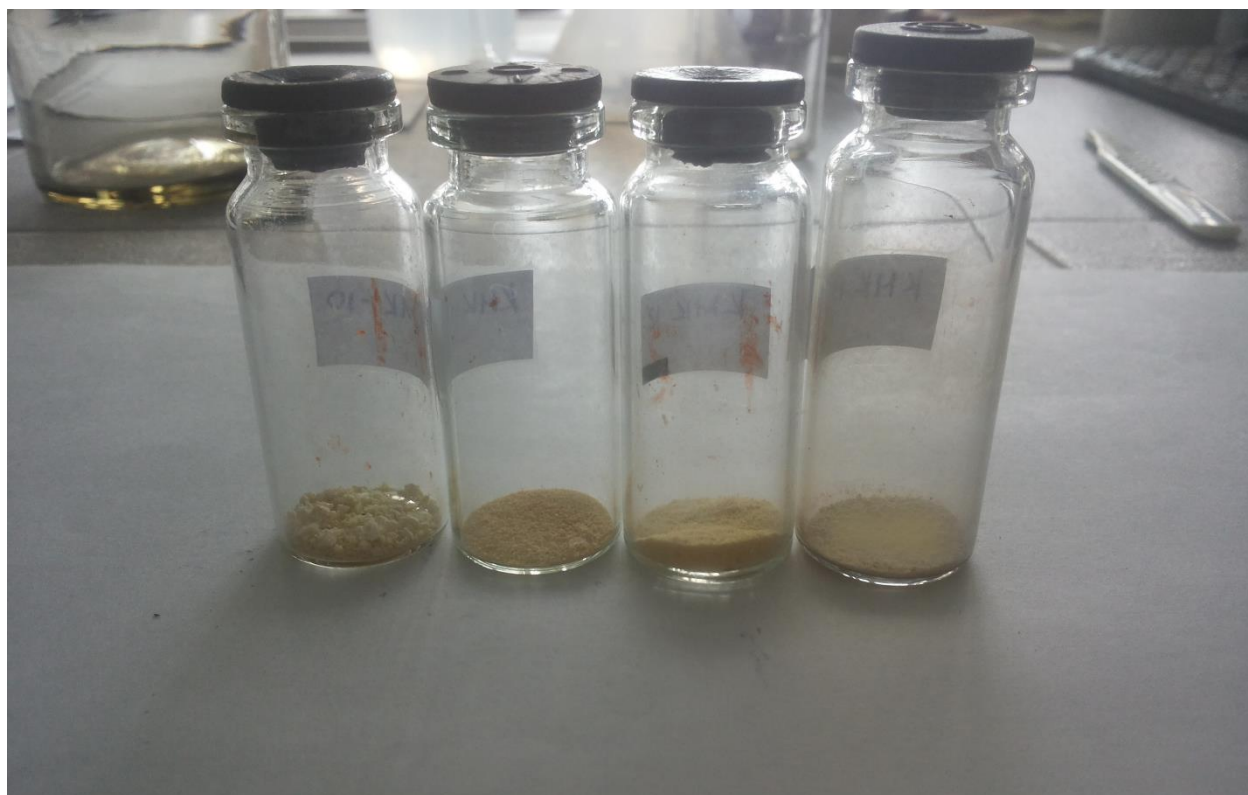
***Медные (II) комплексы, полученный на основе динамической соли 4,7-
дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона***



***Никелевые (II) комплексы, полученный на основе динатриевой соли
4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона***



**Кальцевые (II) комплексы, полученный на основе динатриевой соли
4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона**



Бариевые (II) комплексы, полученный на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона



Железные (II) комплексы, полученный на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-диона

