

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 17.02.2022 16:18:27

Уникальный программный ключ

0b817ca911e6668abb15a5d47bd59e511c11eab0173e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе

« 17 » 02 2022 г.  
О. Г. Локтионова

### РЕАГЕНТЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Реагенты в органической и неорганической химии» для студентов направления подготовки 04.04.01 Химия

УДК 547:546

Составитель: Н.В. Кувардин, Л.С. Агеева, Н.А. Борщ

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент С.Д. Пожодаева

**Реагенты в органической и неорганической химии:** методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Реагенты в органической и неорганической химии» для студентов направления подготовки 04.04.01 Химия / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н.В. Кувардин, Л.С. Агеева, Н.А. Борщ, Курск, 2022. 28 с.

Методические указания соответствуют требованиям программы по дисциплине «Реагенты в органической и неорганической химии».

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.04.01 Химия.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать \_\_\_\_\_ Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,47.

Тираж 100 экз. Заказ 824 Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время высокий уровень знаний, профессионализм специалистов, готовность к самообразованию и самосовершенствованию являются одним из главных требований. В связи с этим изменяются и подходы к планированию, организации учебно-воспитательной работы, в том числе практической работы студентов.

Прежде всего, это касается изменения характера и содержания учебного процесса, переноса акцента на самостоятельный вид деятельности, который является не просто самоцелью, а средством достижения глубоких и прочных знаний, также основным инструментом формирования у студентов активности и самостоятельности.

Цель методических указаний - повышение эффективности учебного процесса, в том числе практической и самостоятельной работы, в которой студент становится активным субъектом обучения, что означает:

- способность занимать в обучении активную позицию;
- готовность мобилизовать интеллектуальные и волевые усилия для достижения учебных целей;
- умение проектировать, планировать и прогнозировать учебную деятельность;
- привычку инициировать свою познавательную деятельность на основе внутренней положительной мотивации;
- осознание своих потенциальных учебных возможностей и психологическую готовность составить программу действий по саморазвитию.

Настоящие методические указания по выполнению практической работы студентов предназначены для углубленного изучения дисциплины «Реагенты в органической и неорганической химии» в аудиторное и внеаудиторное время.

## ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Реагент субстрат и - это два равноправных участника реакции. Различие между ними состоит в том, что углеродный скелет субстрата включается в структуру продукта, становясь его основой. Структура реагента либо совсем не входит в структуру продукта, либо является элементом, дополнительным к структуре субстрата. Иными словами, субстрат выбирают, руководствуясь целью синтеза, а реагент – методом достижения цели. Реагентами могут служить как неорганические, так и органические соединения. Например, к органическим реагентам (ОР) можно отнести соединения, которые используются для обнаружения, разделения и определения как органических, так и неорганических ионов или молекул. Такие реагенты широко применяются в аналитической химии, а также в фармацевтическом анализе и др. Ещё с начала нашей эры было известно, что настой чернильных дубильных орешков можно было применять в качестве пробы на железо. Много столетий спустя (1815 г.) было установлено, что крахмал в присутствии йода окрашивается в синий цвет. Первым синтетическим специфическим органическим реагентом для химического анализа считается реактив Грисса-Илошваля (предложен И.П. Гриссом в 1879 г. и подробно изучен Л. Илошваем в 1889 г.) – смесь  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты, которая даёт красную окраску с нитрит-ионами. В 1885 г. М.А. Ильинский и Г. Кнорре предложили  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол в качестве реагента для открытия и определения кобальта. Предложенный в 1905 г. Л.А. Чугаевым диметилглиоксим и поныне является непревзойдённым аналитическим реагентом на никель.

В настоящее время известно очень большое число синтетических органических реагентов, применяемых в химическом анализе, благодаря трудам И.П. Алимарина, А.К. Бабко, Р. Берга, В.А. Назаренко и других исследователей.

*Преимущества ОР перед неорганическими:* а) высокая чувствительность и избирательность; б) интенсивная окраска продуктов реакций с ОР; в) малая растворимость в воде; г) многообразие ОР.

Кроме того, к реагентам относятся соединения, используемые для получения тех или иных классов органических соединений.

## ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ

### 1. ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

#### 1.1 Оксипроизводные (спирты, фенолы)

Оксипроизводные могут реагировать с разрывом связей О-Н или С-ОН. Для обнаружения оксипроизводных используют те и другие реакции. Для определения наличия -ОН группы проводят реакцию с металлическим натрием. Спирты растворяют его, образуя алкоголяты и выделяя водород.

В реакциях по -ОН группе (кислотные свойства) спирты располагаются по убыванию реакционной способности в ряду: первичные > вторичные > третичные. В реакциях второго типа (основные свойства) более активными являются третичные спирты.

*а) Реакция с хлоридом цинка (проба Лукаса)* – используется для различия первичных, вторичных и третичных спиртов за счет подвижности -ОН группы. Третичные спирты реагируют с хлоридом цинка с образованием нерастворимых в воде галогенпроизводных. Третичные спирты реагируют с бóльшей скоростью (в течение 5 мин), первичные взаимодействуют только при продолжительном нагревании или стоянии, вторичные занимают промежуточное положение.

*б) Окисление хромовой смесью* – также используют для различия первичных и вторичных спиртов. Первичные при этом дают альдегиды, вторичные – кетоны. Если полученный дистиллят восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение представляет собой альдегид – и спирт является соответственно первичным, если не восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном, а спирт вторичным.

*в) Ксантогеновая проба* является хорошей реакцией на спиртовой гидроксил.

## 1.2 Фенолы и енолы (фенол, резорцин, гидрохинон, салициловая кислота, ацетоуксусный эфир)

а) *Реакция с хлоридом железа (III)*. Для большинства фенолов и енолов характерна интенсивная цветная реакция с хлоридом железа, обусловленная образованием соединений типа  $\text{ROFeCl}_2$ . Обычно появляется фиолетовое окрашивание или синяя окраска, но для некоторых фенолов она может быть красной или зеленой. В опытах с енолами окраска оказывается более яркой, если вещество растворено не в воде, а в спирте или другом органическом растворителе. Цветная реакция фенолов менее отчетлива в спирте; чем в воде, особенно она чувствительна в хлороформе.

б) *Реакция с бромной водой*. В случае фенолов со свободными *o*- и *n*-положениями наблюдается обесцвечивание бромной воды и образование белого осадка бромзамещенных.

в) *Реакция со щелочью* позволяет отличить фенолы от спиртов. Фенолы растворяются в разбавленном растворе гидроксида натрия вследствие образования растворимых в воде фенолятов. Спирты со щелочью не реагируют, поэтому нерастворимые в воде спирты не растворяются в щелочи.

## 1.3 Карбонильные соединения

Такие соединения возможно отличить множеством различных реакций, что обусловлено их большой реакционной способностью. Альдегиды и кетоны ведут себя аналогично, проявляя разницу лишь в скорости реакции.

а) *Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином*. Эту реакцию можно проводить с фенилгидразином и замещенными гидразинами (*n*-нитрофенилгидразин и *n*-карбоксофенилгидразин). В этой реакции образуются замещенные фенилгидразоны плохо растворимые в воде, поэтому обнаружение карбонильных соединений можно проводить в разбавленных водных растворах.

б) *Реакция с гидросульфитом натрия*. Альдегиды и алифатические метилкетоны реагируют с гидросульфитом натрия с образованием хорошо кристаллизующихся гидросульфитных соединений, которые являются натриевыми солями  $\alpha$ -оксисульфокислот.

в) *Реакция с аммиачным раствором серебра (реакция серебряного зеркала).* Все альдегиды восстанавливаются аммиачным раствором оксида серебра. Выделившееся серебро оседает на стенках пробирки в виде зеркала. Эту реакцию дают некоторые ароматические амины, многоатомные фенолы и diketоны.

г) *Реакция с реактивом Фелинга* – является качественной реакцией на альдегиды жирного ряда, которые восстанавливают  $\text{Cu (II)}$  в  $\text{Cu (I)}$ . Реактив Фелинга готовят перед употреблением, смешивая два раствора сульфата меди и щелочной раствор Сегнетовой соли (натриевые и калиевые соли винной кислоты). При сливании растворов образуется гидроксид меди, который с Сегнетовой солью дает комплексное соединение типа гликолята меди. Ароматические альдегиды эту реакцию не дают.

д) *Реакция с нитропруссидом натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .* Например, при добавлении к 1М раствору гидроксида натрия появляется красно-фиолетовая окраска. Наиболее яркую окраску дают кетоны. Ароматические карбонильные соединения, в которых карбонильная группа связана с незамещенным ароматическим ядром, не дают этой реакции.

#### **1.4 Карбоновые кислоты**

*Реакция с бикарбонатом натрия.* При добавлении к раствору бикарбоната натрия исследуемого вещества выделяется углекислый газ, что может являться доказательством наличия карбоксильной группы. Углекислый газ вытесняют из бикарбоната натрия также ди- и тринитрофенолы, сульфокислоты, барбитуровая кислота.

#### **1.5 Простые эфиры**

Характерная для простых эфиров связь  $\text{C-O-C}$  разрушается при нагревании простых эфиров с концентрированной йодистоводородной кислотой.

Обычно принадлежность к классу простых эфиров определяется на основании отрицательных проб на другие кислородосодержащие функциональные группы. Алифатические простые эфиры можно отличить от эфиров и фенолов  $\text{Ar-O-R}$  по растворимости в

холодных концентрированных серной или соляной кислотах. Алифатические эфиры образуют с кислотами оксониевые соединения.  $\alpha$ -Оксиды легко реагируют с хлором ( $\text{Cl}_2$ ) и при взаимодействии с раствором хлорида натрия появляется щелочная реакция, которую можно обнаружить по фенолфталеину. Если добавить к раствору  $\alpha$ -оксида хлорид магния или хлорид железа, выпадает осадок гидроксида металла.

### 1.6 Сложные эфиры

Сложные эфиры с гидроксиламином взаимодействуют с образованием гидроксамовой кислоты. Эта кислота образует с  $\text{FeCl}_3$  интенсивно окрашенное соединение. Такую реакцию дают галогенангидриды и ангидриды кислот.

#### 1.7 Амины (метиламин солянокислый, диэтиламин, анилин)

Характерным свойством аминов является их способность растворяться в соляной кислоте с образованием солей аминов. При контакте паров летучих аминов с газообразным хлороводородом можно наблюдать образование «дыма», состоящего из частиц соли амина.

**а) Реакция с азотистой кислотой** позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины. Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты образуют нестойкие диазосоединения, разлагающиеся с выделением азота и превращающиеся в соответствующие спирты. Следует иметь в виду, что азотистая кислота может разлагаться с образованием  $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$ . Ароматические амины дают диазосоединения, которые способны образовывать азокрасители.

Вторичные алифатические и ароматические амины при действии азотистой кислоты образуют нитрозамины.

Чисто алифатические и ароматические третичные амины не реагируют с азотистой кислотой.

**б) Реакция с гексацианоферратом (II) калия.** Для третичных аминов всех типов характерна реакция с комплексными солями, в частности с гексацианоферратом (II) калия. Кислый

гексацианоферрат (II) калия алкил или ариламмония выпадает в осадок.

**в) Реакция с хингидроном.** Первичные амины дают пурпурную окраску, вторичные – красную, третичные – оранжево-желтую.

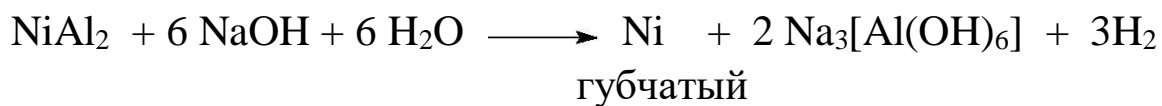
### 1.8 Нитросоединения

*Реакция с азотистой кислотой* – позволяет обнаружить первичные и вторичные нитросоединения. Первичные нитросоединения образуют с азотистой кислотой нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в оранжево-желтый цвет. Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают так называемые псевдонитролы растворов, которых в органических растворителях имеют бирюзовую окраску. Для третичных алифатических нитросоединений специфической реакции не имеется.

## 2. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1 Катализаторы гидрирования

Катализаторами гидрирования могут служить металлы и оксиды металлов. Например, *платиновая чернь* для гидрирования получается при восстановлении платинахлористоводородной ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) кислоты формалином. Необходимо очень точно соблюдать условия получения черни, иначе может получиться неактивная форма катализатора. Очень часто используют так называемые *скелетные катализаторы*, или *катализаторы Ренея*. Такие катализаторы готовят из сплава никеля и алюминия состава 1:1 (сплав Ренея), содержащего небольшое количество титана (для повышения хрупкости). Сплав измельчают, после чего обрабатывают щелочью. Алюминий при этом вымывается, а выделяющийся водород адсорбируется никелем:



Хорошо приготовленный никель Ренея (Ra-Ni) отвечает по своему составу формуле NiH. Это не означает, что катализатор Ренея



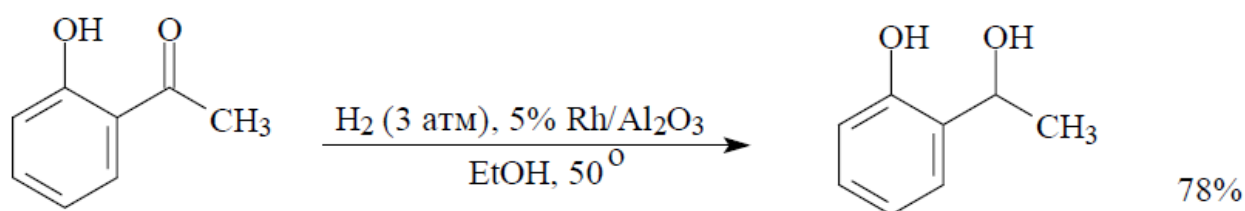
представляет собой гидрид никеля. Водород адсорбируется так, что на один атом Ni в катализаторе приходится один атом H. Такой катализатор пирофорен и должен храниться под слоем растворителя.

Вместо мелкодисперсной платиновой черни удобнее применять катализатор Адамса,  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это очень популярный катализатор гидрирования. Его получают, сплавляя платинахлористоводородную кислоту с нитратом натрия.

Другим катализатором гидрирования на основе оксидов металлов является катализатор Лэзира («хромит меди»), который отвечает составу  $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{BaCr}_2\text{O}_4$ .

## 2.2 Гидрогенолиз

Для проведения гидрогенолиза бензильных производных чаще всего используют такие катализаторы, как палладий на угле и хромит меди, так как на этих катализаторах гидрирование ароматического кольца идет медленно. Напротив, свести гидрогенолиз к минимуму позволяют такие катализаторы, как родий и рутений.

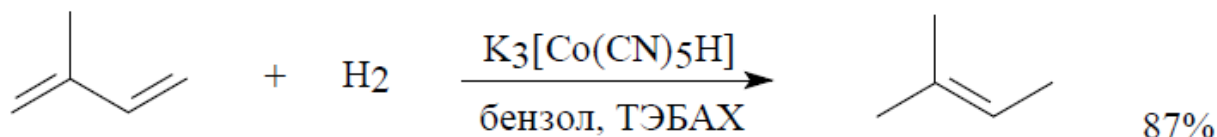


## 2.3 Гомогенное гидрирование

Некоторые комплексы переходных металлов также способны катализировать гидрирование алкенов и алкинов. Поскольку эти комплексы растворимы в органических растворителях, то есть субстрат и катализатор находятся в одной фазе, такое гидрирование называется гомогенным. Приведем два примера катализаторов гомогенного гидрирования:  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  (катализатор Уилкинсона) и  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$  (катализатор Васка).

Гомогенное гидрирование можно проводить в двухфазной

системе. При этом в качестве катализатора используется соль  $K_3[Co(CN)_5H]$ . Эта соль с помощью катализатора межфазного переноса переводится в органическую фазу, где и катализирует гидрирование.

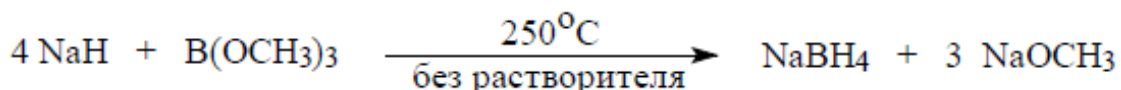


## 2.4 Восстановление гидридами бора и алюминия

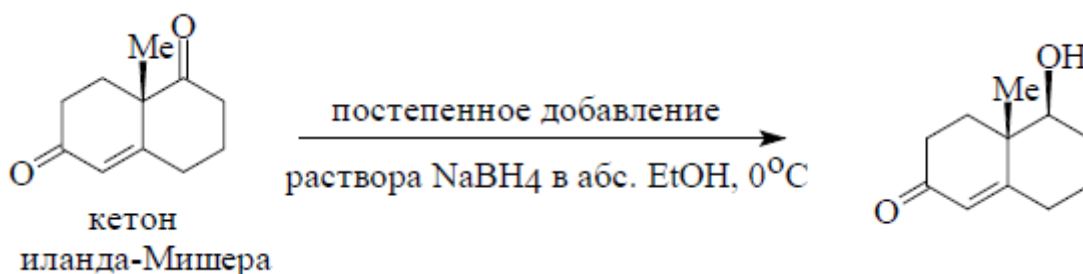
Косвенный метод гидрирования ненасыщенных соединений, ставший классическим благодаря работам Г. Брауна, заключается во взаимодействии алкенов и алкинов с гидридами бора (гидроборирование).

В 1939 году Г.Брауном и сотрудниками было обнаружено, что диборан восстанавливает альдегиды и кетоны в спирты.

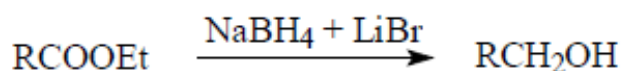
Однако диборан неудобен в обращении и, кроме того, он способен присоединяться к кратным связям углерод-углерод, что не всегда желательно. Позже, в 1943 году был получен комплексный гидрид бора – борогидрид натрия.



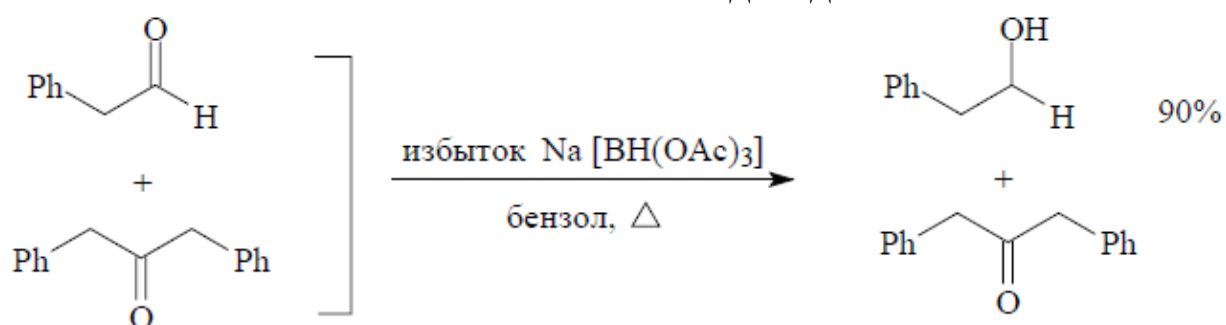
С помощью  $\text{NaBH}_4$  можно селективно восстановить более активную карбонильную группу в присутствии менее активной, например, сопряженной с двойной связью:



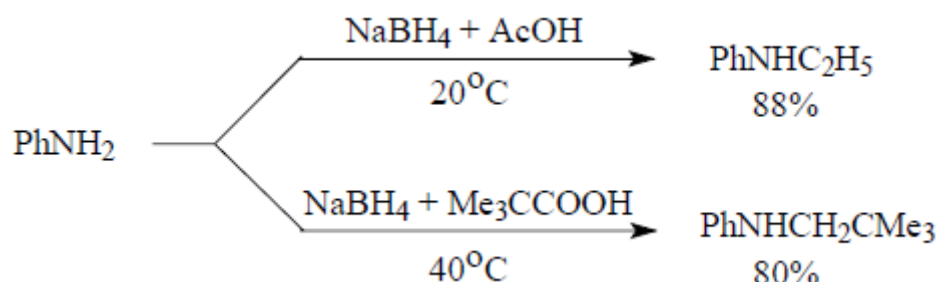
В отличие от борогидрида натрия, борогидрид лития восстанавливает сложноэфирную группу. Этот реагент готовят “*in situ*”, не выделяя его в чистом виде.



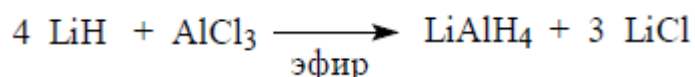
Комплексные гидрид-ацетаты бора являются очень избирательными восстановителями. Они способны восстанавливать альдегидную группу, не затрагивая кетонной. Так, при действии борогидрида натрия и уксусной кислоты на смесь альдегида и кетона в основном восстанавливается альдегид.



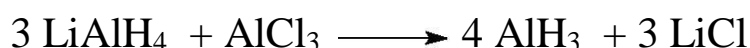
Комбинация NaBH<sub>4</sub> – карбоновая кислота используется также для алкилирования ароматических аминов.



Другой широко используемый в синтезе комплексный гидрид – алюмогидрид лития (ЛАГ) – был открыт в 1947 году. Его получают по следующей схеме:



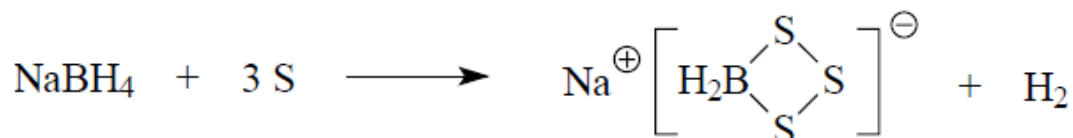
Вместо гидроксида алюминия, AlH<sub>3</sub>, обычно используют эквивалентную ему комбинацию ЛАГ и хлорида алюминия.



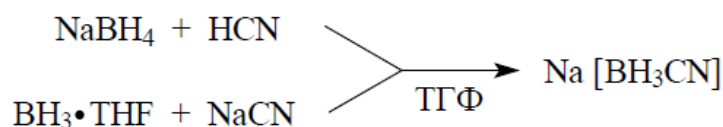
Этот гидрид восстанавливает ацетали и кетали в простые эфиры.

Алкоксигидриды бора, NaBH(OR)<sub>3</sub> – мягкие восстановители, аналогичные борогидриду натрия. Известны и серусодержащие

гидриды, например:



Другой специфический комплексный гидрид бора – цианоборогидрид натрия. Его восстанавливающая способность ниже, чем у  $\text{NaBH}_4$ . Получают его одним из следующих способов:



Этот реагент способен замещать галоген и тозилатную группу на водород, не затрагивая при этом многие функциональные группы, например, карбонильную, эпоксидную, нитрильную, сложноэфирную, карбоксильную и др.

В настоящее время используются и другие восстановители, более мощные, чем  $\text{LiAlH}_4$ . Это триалкилборгидриды, которые называют также супергидридами. Получают их из триалкилборанов. Супергидриды удобны для проведения замещения галогена на водород.

## 2.5 Окисление

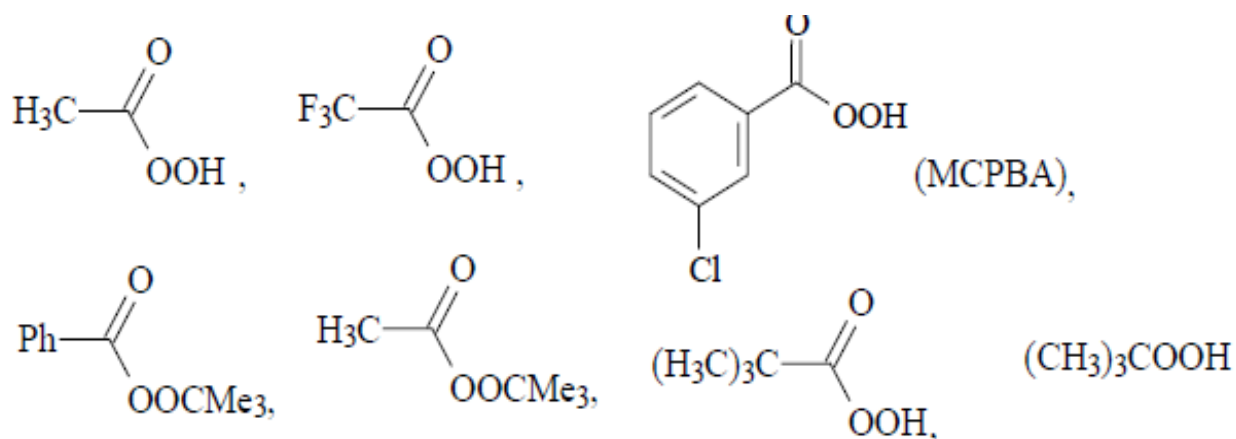
Наиболее часто в качестве окислителей в органической химии используются следующие реагенты.

**Соединения Cr(VI):**  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}^+$ ,  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$  (реагенты Саретта и Коллинза),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  - реагент Кори (PCC),  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (PDC)

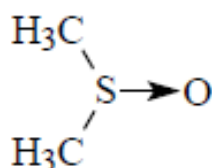
**Другие неорганические окислители:**  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (оксон),  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Окислители – органические соединения:**

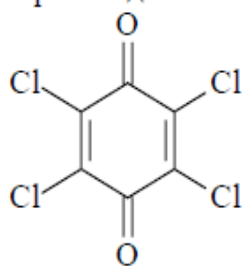
*Пероксисоединения*



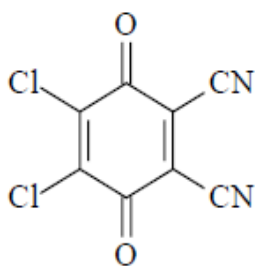
### Диметилсульфоксид



Производные *o*- и *p*-бензохинонов:

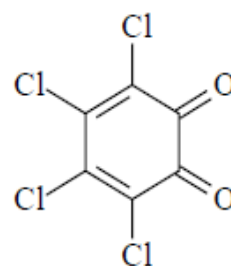


хлоранил



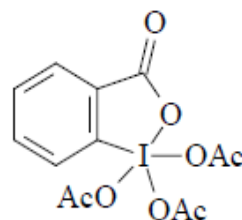
2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон

DDQ



тетрахлор-*o*-бензохинон

Периодинан Десса-Мартина (DMP):



Наибольшее применение в синтезе находят соединения Cr (VI).

*Комплексы хромового ангидрида с пиридином.* Существуют две разновидности этого комплекса: *реактив Саретта* и *реактив Коллинза*. Они представляют собой полиморфные модификации комплекса  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$ , различающиеся по цвету.

## 2.6 Дегидрирование

Специфическим методом окисления органических соединений является реакция дегидрирования - процесс отщепления водорода, приводящий, как правило, к возникновению кратных связей углерод-углерод и углерод-гетероатом.

Для дегидрирования спиртов до альдегидов и кетонов используют такие катализаторы, как палладий, медь, никель Ренея.

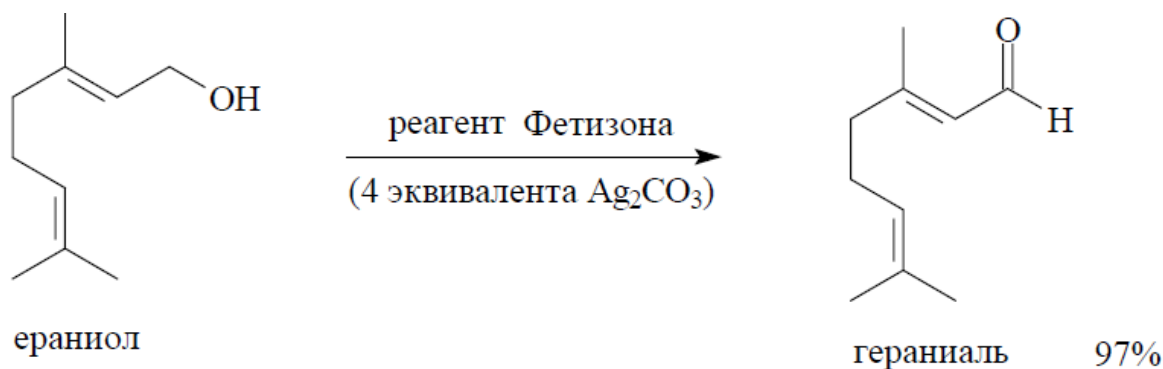
Дегидрирование является важнейшим методом получения ароматических систем. Реакции дегидрирования такого типа протекают в относительно мягких условиях ввиду выгоды ароматизации. При этом дегидрирование протекает тем легче, чем больше сходство между структурами субстрата и ароматического продукта реакции, т.е. чем больше двойных связей уже содержит субстрат.

## 2.7 Окисление спиртов

При окислении спиртов, в зависимости от используемого метода окисления, можно получать альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Как правило, в окислении спиртов до кислот необходимости нет, так как кислоты чаще всего оказываются доступнее спиртов. Поэтому в синтезе основное внимание уделяется превращению спиртов в альдегиды и кетоны. Наибольшее препаративное значение имеют реакции окисления бихроматом и хлорохроматом пиридиния, а также другими реагентами на основе хрома (VI), окисление по Сверну и по Дессу-Мартину.

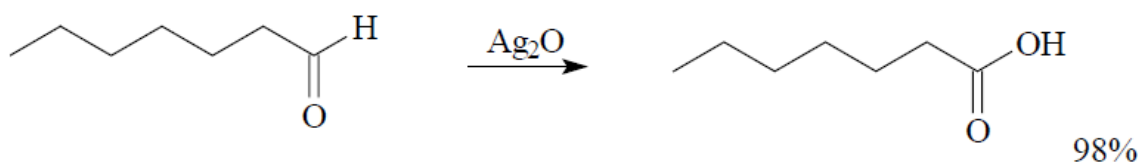
Классическим методом является окисление бихроматом калия или натрия в кислой среде. В этих условиях реальными окислителями могут быть различные соединения хрома (VI):  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Наилучшие результаты получаются при использовании так называемого реагента Фетизона - карбоната серебра, нанесенного на целит (торговое название диатомитового силикагеля). Первичные аллиловые спирты с прекрасными выходами окисляются избытком этого реагента с образованием альдегидов, например:



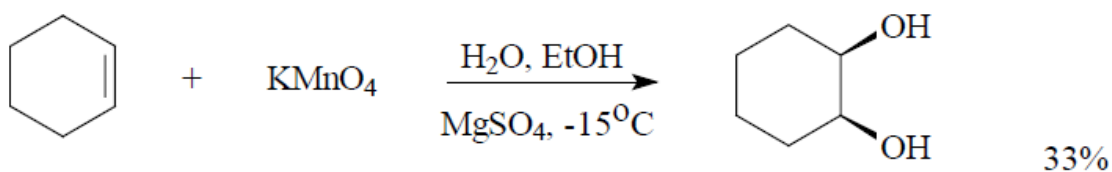
## 2.8 Окисление альдегидов и кетонов

Классическим реагентом для окисления альдегидов в карбоновые кислоты является оксид серебра,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Оксид серебра доступен; при его применении получается очень чистая карбоновая кислота, например:



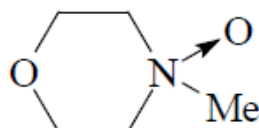
## 2.9 Дигидроксилирование алкенов

Классическим методом синтеза 1,2-диолов является реакция алкенов с перманганатом калия. Обычно реакция проводится в *трет*-бутиловом спирте, ацетоне или водном этаноле и приводит к стереоселективному образованию *цис*-1,2-диола, например:



Другим классическим методом *цис*-дигидроксилирования алкенов является реакция с тетраоксидом осмия - окисление по Криге. При этом также происходит 1,3-диполярное присоединение  $\text{OsO}_4$  с образованием эфира, аналогичного манганату.

Одним из наиболее эффективных реагентов является N-оксид N-метилморфолина (NMO):



## 2.10 Эпоксидирование алкенов

Превращение алкенов в эпоксиды происходит при взаимодействии алкенов с надкислотами. Помимо надкислот, эпоксидирование алкенов можно провести также пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и алкилгидропероксидами ( $\text{ROOH}$ ).

### *Контроль и самопроверка усвоения материала*

1. Выделите логическую операцию в проведении органического синтеза: 1. Выделение продукта реакции; 2. Знакомство с литературными данными по конкретной тематике; 3. Наблюдение за ходом синтеза; 4. Организация рабочего места.

2. Что включает в себя подготовку исходных реагентов?: 1. Очистку от возможных примесей; 2. Тесты на растворимость; 3. Определение температуры плавления; 4. Определение температуры кипения.

3. Альдегиды содержат примеси: 1. Карбоновых кислот; 2. Примеси карбонатов; 3. Примеси сульфатов; 4. Примеси нитратов.

4. Реакционная смесь должна быть: 1. По возможности, простой; 2. Гомогенной; 3. Гетерогенной; 4. Эвтектической.

5. Точность отмеривания исходных веществ определяется: 1. Точностью методов органического синтеза, которая не превышает 1%; 2. Точностью аналитических весов; 3. Точностью технических весов; 4. Точностью измерительной посуды.

5. Выход полученного соединения в процентах следует указывать: 1. До двух значащих цифр; 2. До трех значащих цифр; 3. До четырех значащих цифр; 4. Не имеет значения.

6. Главное требование к аппаратуре: 1. Она должна быть инертной и не изменяться в ходе реакции; 2. Прочной и не разбиваться при ударе; 3. Только кварцевое стекло; 4. Только молибденовое стекло.

7. Прибавление по каплям с помощью капельной воронки используют: 1. Если реакция протекает экзотермично; 2. Если



реакция протекает эндотермично; 3. Во всех случаях; 4. В случае токсичных реагентов.

8. К основным методам выделения продуктов реакции относится: 1. Разгонка; 2. Сублимация; 3. Сорбция; 4. Зонная плавка.

9. Характеризация продукта синтеза включает: 1. Определение элементного состава; 2. Тестирование на горючесть; 3. Определение температуры вспышки; 4. Определение температуры самовозгорания.

10. Расхождение с расчетными данными при определении элементного состава допускается: 1. В пределах 0.4 % по углероду и 0.2 % по водороду; 2. В пределах 1 % по углероду и 0.5 % по водороду; 3. В пределах 0.2 % по углероду и 0.1 % по водороду; 4. В пределах 0.1 % по углероду и 0.1 % по водороду.

11. Субстрат и реагент – это: 1. Два равноправных участника реакции; 2. Основное и вспомогательное вещество; 3. Продукт синтеза и растворитель; 4. Продукт синтеза и высаливатель.

12. Региоселективность реакции – это: 1. Реакция происходит преимущественно по одному из двух (или более) положений субстрата; 2. Реакция происходит по нескольким равноправным положениям субстрата; 3. Реакция происходит преимущественно по одному из двух (или более) положений реагента; 4. Реакция происходит по нескольким равноправным положениям реагента.

13. В роли гомогенного катализатора выступают: 1. Кислоты; 2. Металлы и оксиды металлов; 3. Окислители; 4. Восстановители.

14. В роли гетерогенного катализатора выступают: 1. Металлы и оксиды металлов; 2. Кислоты; 3. Окислители; 4. Восстановители.

15. Межфазный катализатор выполняет: 1. Функцию переноса иона из одной фазы в другую; 2. Функцию ускорения реакции на границе раздела фаз; 3. Способствует смешиванию фаз; 4. Функцию переноса реагента в зону реакции.

16. Термины «апротонные», «протонные» относятся: 1. К растворителям; 2. Реагентам; 3. Субстратам; 4. Разбавителям.

17. В качестве количественной характеристики полярности растворителя используется: 1. Диэлектрическая проницаемость; 2. Поляризуемость; 3. Температура кипения; 4. Показатель преломления.

18. К полярным апротонным растворителям относится: 1. Диметилсульфоксид; 2. Метиловый спирт; 3. Толуол; 4. Хлороформ.

19. К полярным протонным растворителям относится: 1. Метиловый спирт; 2. Диметилформамид; 3. Ацетонитрил; 4. Бензол.

20. Суперкислотой является: 1. Фторсульфоновая кислота; 2. 100 % серная кислота; 3. Хлорная кислота; 4. Азотная кислота.

21. Катализаторами гидрирования могут служить: 1. Металлы и оксиды металлов; 2. Кислоты; 3. Алюмосиликаты; 4. Основания.

22. Хорошо приготовленный никель Ренея должен храниться: 1. Под слоем растворителя; 2. В эксикаторе над пятиокисью фосфора; 3. В банке с притертой пробкой; 4. В полиэтиленовом пакете.

23. Катализатор Адамса представляет собой: 1. Катализатор гидрирования состава  $PtO_2 \cdot H_2O$ ; 2. Платиновую чернь на инертной подложке; 3. Мелкодисперсный металлический никель, насыщенный водородом; 4. «Хромит меди», который отвечает составу  $CuCr_2O_4 + BaCr_2O_4$ .

24. Каталитическое гидрирование в лаборатории проводят: 1. Перемешиванием или встряхиванием раствора восстанавливаемого вещества в присутствии гетерогенного катализатора в атмосфере водорода; 2. Обработкой восстанавливаемого вещества газообразным  $HCl$ ; 3. Обработкой восстанавливаемого вещества газообразным сероводородом в присутствии гетерогенного катализатора; 4. Перемешиванием или встряхиванием раствора восстанавливаемого вещества в присутствии гомогенного катализатора в атмосфере водорода.

25. Скорость гидрирования зависит: 1. От природы растворителя; 2. От температуры плавления субстрата; 3. От объема растворителя; 4. От температуры кипения восстанавливаемого вещества.
26. Карбонильная группа легко восстанавливается при проведении реакции: 1. В протонном растворителе; 2. В апротонном растворителе; 3. В толуоле; 4. В хлороформе.
27. Источником водорода для гидрирования может служить: 1. Боргидрид натрия; 2. Соляная кислота; 3. Серная кислота; 4. Синтез-газ.
28. Скорость гидрирования можно увеличить: 1. Увеличением давления; 2. Увеличением объема растворителя; 3. Увеличением количества субстрата; 4. Применением неполярного растворителя.
29. Каталитическое гидрирование – реакция: 1. Хемоселективная; 2. Региоселективная; 3. Окислительная; 4. Кислотно-основная.
30. Каталитическое гидрирование – реакция: 1. Стереоселективная; 2. Региоселективная; 3. Окислительная; 4. Кислотно-основная.
31. Гидрирование называется гомогенным если: 1. Субстрат и катализатор находятся в одной фазе; 2. Реакционная смесь представляет собой одну фазу; 3. Катализатором является кислота; 4. Катализатором является основание.
32. Преимуществами гомогенного гидрирования по сравнению с гетерогенным является: 1. Лучшая воспроизводимость результатов, высокая селективность и нечувствительность к каталитическим ядам; 2. Высокая скорость гидрирования; 3. Дешевый катализатор; 4. Нечувствительность к природе растворителя.
33. К реагентам гидрирования ненасыщенных соединений относят: 1. Диборан; 2. Сероводород; 3. Силан; 4. Метан.
34. Реакция гидроборирования является: 1. Региоселективной; 2. Хемиоселективной; 3. Окислительной; 4. Кислотно-основной.
35. Гидроалюминирование – это: 1. Присоединения по кратным связям гидридов алюминия; 2. Присоединения по кратным связям

гидридов бора; 3. Присоединения по кратным связям алюминия; 4. Присоединения по кратным связям хлоридных комплексов алюминия;

36. Гидроалюминирование является процессом: 1. Региоселективным; 2. Хемиоселективным; 3. Окислительным; 4. Кислотно-основным.

37. К супергидридам относятся: 1. Триалкилборгидриды; 2. Боргидриды; 3. Литийгидриды; 4. Алюмогидриды.

38. Селектриды - это: 1. Стерически затрудненные супергидриды; 2. Стерически затрудненные боргидриды; 3. Стерически затрудненные алюмогидриды; 4. Стерически затрудненные литийгидриды.

39. Супергидриды особенно удобны для: 1. Проведения замещения галогена на водород; 2. Гидрирования тройных связей; 3. Гидрирования двойных связей; 4. Гидрирования ароматических соединений.

40. Алюмогидрид лития используется: 1. Для гидрирования двойных и тройных связей; 2. Для окисления спиртов; 3. Для изомеризации алкенов; 4. Для восстановления нитросоединений.

41. В органической химии под окислением подразумеваются: 1. Процессы, приводящие к обогащению молекулы кислородом, либо к обеднению водородом; 2. Процессы изомеризации; 3. Процессы присоединения галогенов по двойным связям; 4. Процессы присоединения сульфогидрильных и нитрильных групп.

42. Реагенты Саретта и Коллинза – это: 1.  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}^+)$ ,  $(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}^+)$ ,  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$ ; 2.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ ; 3.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; 4.  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ .

43. Реагент Кори – это: 1.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ ; 2.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; 3.  $\text{CrO}_3$ ; 4.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

44. Наиболее часто в качестве реагентов окисления применяются соединения: 1.  $\text{Cr(VI)}$ ; 2.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ; 3.  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ; 4. Диметилсульфоксид.

45. Реакция дегидрирования, как метод окисления, - это: 1. Процесс отщепления водорода, приводящий, как правило, к возникновению кратных связей углерод-углерод и углерод-гетероатом; 2. Процесс отщепления галогеналкила; 3. Процесс отщепления воды; 4. Процесс отщепления гидроксила.

46. Для дегидрирования спиртов до альдегидов и кетонов используют катализаторы: 1. Палладий, медь, никель Ренея; 2. Кислоты; 3. Аллюмосиликаты; 4. Хлористый алюминий.

47. Окислением спиртов получают: 1. Альдегиды и кетоны; 2. Органические кислоты; 3. Амины; 4. Нитрилы.

48. Для окисления альдегидов в карбоновые кислоты используют классический реагент: 1. Оксид серебра; 2. Хромовый ангидрид; 3. Двоуокись марганца; 4. Перекись водорода.

49. Реакция Байера-Виллигера – это: 1. Окисление кетонов надкислотами; 2. Окисление альдегидов в карбоновые кислоты; 3. Окисление спиртов оксидом серебра; 4. Окисление спиртов хромовым ангидридом.

50. Для эпоксидирования  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов используют: 1. Трет-бутилгидропероксид; 2. Хромовый ангидрид; 3. Двоуокись марганца; 4. Перекись водорода.

51. В органическом синтезе литийорганические соединения используют: 1. Для восстановления; 2. для окисления; 3. для изомеризации; 4. для катализа.

52. В органическом синтезе магнийорганические соединения используют: 1. Для восстановления; 2. для окисления; 3. для изомеризации; 4. для катализа.

53. Литийорганические соединения в промышленности получают: 1. Реакцией органических галогенидов с металлическим литием; 2. Реакцией органических галогенидов с хлоридом лития; 3. Реакцией органических сульфидов с металлическим литием; 4. Реакцией органических нитратов с металлическим литием.

54. Реакционная способность органических галогенидов по отношению к литию возрастает в ряду: 1.  $\text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$ ; 2.  $\text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$ ; 3.  $\text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI} < \text{RF}$ ; 4.  $\text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI} > \text{RF}$ .

55. При синтезе литийорганических соединений по реакции обмена в качестве исходного литийорганического соединения берут: 1. Н-бутил или фениллитий; 2. изопропиллитий; 3. бензиллитий; 4. нафтиллитий.

56. Самыми слабыми из СН-кислот являются: 1. Алканы; 2. Алкены; 3. Алкины; 4. Арены.

57. Купраты лития используются как реагенты для синтеза: 1. Несимметричных углеводородов («кросс-сочетание»); 2. длинноцепочечных аминов; 3. разветвленных спиртов; 4. ароматических гетероциклов.

58. Что понимают под термином «равновесие Шленка»: 1. Существование множества равновесных продуктов, содержащих магний, при растворении магнийорганического соединения в эфире; 2. равновесие между симметричной и смешанной формами магнийорганического соединения; 3. кислотно-основное равновесие при взаимодействии литийорганического соединения с олефинами; 4. кислотно-основное равновесие при взаимодействии магнийорганического соединения с олефинами.

59. Реактивы Гриньяра получают: 1. Взаимодействием магния с галогенсодержащим органическим реагентом. 2. взаимодействием магния с тиолами в эфире; 3. взаимодействием магния со спиртами в тетрагидрофуране; 4. взаимодействием магния с нитроорганическими соединениями в эфире.

60. Реакцию присоединения реактивов Гриньяра к кетонам и альдегидам используют: 1. Для синтеза спиртов; 2. для синтеза органических кислот; 3. для синтеза органических галогенидов; 4. для синтеза органических аминов.

61. Взаимодействие реактивов Гриньяра с двуокисью углерода используют: 1. Для синтеза карбоновых кислот; 2. Для синтеза спиртов; 3. Для синтеза альдегидов; 4. Для синтеза кетонов.

62. Реакция элиминирования – это: 1. Отщепление двух атомов или групп от органического соединения; 2. Присоединение двух атомов или групп по двойной углерод-углеродной связи; 3. Присоединение двух атомов или групп по тройной углерод-углеродной связи; 4. Присоединение двух атомов или групп по ароматической связи.

63. Реакция является продуктоселективной, если: 1. Образуется более одного продукта в соотношении, которое отличается от статистически ожидаемого; 2. Образуется один продукт; 3. Образуются два изомерных продукта; 4. Образуются два стереоизомерных продукта.

64. Субстратоселективным является реагент R: 1. Превращает различные субстраты (A и B) в одних и тех же условиях в продукты X и Y с различными скоростями; 2. Превращает различные субстраты (A и B) в одних и тех же условиях в продукты X и Y с одинаковыми скоростями; 3. Превращает различные субстраты (A и B) в разных условиях в продукты X и Y с одинаковыми скоростями; 4. Превращает различные субстраты (A и B) в разных условиях в продукты X и Y с разными скоростями.

65. Для создания двойной углерод-углеродной связи реакциями элиминирования от алкилгалогенидов используют реагенты: 1. *Трет*-бутилат калия; 2. литийорганические соединения; 3. магнийорганические соединения; 4. Никель Ренея.

66. Для создания двойной углерод-углеродной связи реакциями элиминирования от тозилатов, используют реагенты: 1. Диэтиланилин; 2. литийорганические соединения; 3. магнийорганические соединения; 4. Никель Ренея.

67. Для дегидратация спиртов используют реагенты: 1. Безводную окись алюминия; 2. перманганат калия; 3. диэтиланилин; 4. *трет*-бутилат калия.

68. Легче дегидратируются: 1. Третичные спирты; 2. первичные; 3. вторичные; 4. ароматические.

69. При синтезе алкенов термолизом ксантогенатов (по Чугаеву) используют реагенты: 1. Сероуглерод; 2. диэтиланилин; 3. диметилсульфоксид; 4. *Трет*-бутилат калия.

70. К региоселективным методам создания двойной связи углерод-углерод относится: 1. синтез алкенов термолизом N-окисей третичных аминов (по Коупу); 2. синтез цис- и транс-алкенов из 1, 2-диолов (по Кори, Уинтеру); 3. синтез алкенов дегидратацией спиртов; 4. синтез дегидрированием алканов.

71. Высокоселективным агентом для десилилирования является: 1. Фторид-ион; 2. серная кислота; 3. боргидрид лития; 4. диметилсульфоксид.

72. Атом кремния склонен к образованию связей с атомами: 1. O, Cl и F; 2. P, C; 3. S, N; 4. Te, Se.

73. Для синтеза кремнийорганических соединений в лабораторных условиях используют реагенты: 1. Реактивы Гриньяра; 2. диметилсульфоксид; 3. перманганат калия; 4. Диэтиланилин.

74. Атом кремния стабилизирует карбениевый центр и карбанионный центр: 1. Уменьшает; 2. увеличивает; 3. не влияет.

75. Для синтеза аминоспиртов используют кремнийорганические соединения: 1. Триметилсилилцианид; 2. тетраметилсилан; 3. галогениды кремния; 4. кремнийорганические гидриды.

76. Суть метода защитных групп заключается: 1. Временное обратимое блокирование тех функциональных групп, которые необходимо сохранить при проведении запланированных химических превращений по другим частям молекулы; 2. блокирование тех функциональных групп, которые необходимо сохранить при проведении запланированных химических превращений по другим частям молекулы; 3. Отщепление функциональных групп, которые мешают проведению запланированных химических превращений по другим частям молекулы.



77. Один из наиболее эффективных и распространенных методов защиты гидроксильной группы в спиртах или гликолевых системах: 1. перевод в простые эфиры или ацетали (кетали); 2. перевод в сложные эфиры; 3. перевод в кетоны; 4. перевод в нитрилы.

78. Для защиты карбонильной группы используют: 1. перевод в ацетали (кетали); 2. перевод в простые эфиры; 3. перевод в сложные эфиры; 4. перевод в глиоксимы.

79. Актуальность защиты  $\text{NH}_2$ - и  $\text{NHR}$ -аминных центров обусловлена: 1. высокой основностью и нуклеофильностью; 2. низкой основностью и нуклеофильностью; 3. склонностью к полимеризации; 4. Склонностью к олигомеризации.

80. Для защиты  $\text{N-H}$ -связей в аминокислотах используют: 1. Пептидный синтез; 2. диметилсульфокид; 3. кислоты; 4. органические основания.

81. Бензильная защита вводится: 1. Для защиты гидроксильной группы в спиртах; 2. для защиты  $\text{CN}$  связи; 3. Для защиты аминогруппы; 4. Для защиты карбонильной.

82. Изопропилиденные кетали используют для защиты: 1. Двух гидроксильных групп; 2. двух карбонильных групп; 3. Двух аминогрупп; 4. двух нитрильных групп.

83. 1,3-Диоксолановая защитная группа вводится: 1. действием на карбонильные соединения этиленгликоля в присутствии кислотных катализаторов; 2. действием на этиленгликоль в присутствии кислотных катализаторов; 3. действием на амины в присутствии кислотных катализаторов; 4. действием на карбоновые кислоты в присутствии кислотных катализаторов.

84. Защиту карбоксильной группы осуществляют: 1. переводом в сложноэфирную группу; 2. переводом в эфирную группу; 3. переводом в ацеталь; 4. переводом в кеталь.

85. Для обнаружения и установление строения свободных радикалов используют: 1. ЭПР спектроскопию; 2. ИК спектроскопию; 3. ЯМР спектроскопию; 4. ЯГР спектроскопию.

86. В радикальных реакциях атакующий реагент: 1. имеет на одном из атомов неспаренный электрон и является свободным атомом или радикалом; 2. имеет на одном из атомов положительный заряд; 3. имеет на одном из атомов отрицательный заряд; 4. имеет на одном из атомов свободную электронную пару.

87. К радикал-радикальным реакциям относится: 1. рекомбинация; 2. кислотный гидролиз; 3. окисление; 4. восстановление.

88. Интермедиаты – это: 1. высокореакционные способные промежуточные частицы; 2. устойчивые образования, формирующие субстрат; 3. продукт реакции; 4. реакционноспособный реагент.

89. Карбокатионы представляют собой: 1. частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну вакантную несвязывающую орбиталь; 2. частицы с четырьмя заместителями при центральном атоме углерода; 3. частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну заполненную несвязывающую орбиталь.

90. Карбанионы – это: 1. частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем несвязывающую орбиталь с двумя электронами; 2. частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну вакантную несвязывающую орбиталь; 3. частицы с четырьмя заместителями при центральном атоме углерода.

91. Карбены представляют собой: 1. нейтральные реакционноспособные частицы, в которых центральный атом углерода связан с двумя группами, и содержит два несвязанных электрона; 2. частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну вакантную несвязывающую орбиталь; 3. частицы с тремя заместителями при центральном атоме углерода, имеющем одну заполненную несвязывающую орбиталь; 4. частицы с четырьмя заместителями при центральном атоме углерода.

92. Один из путей образования интермедиатов – это: 1. Гомолитическое расщепление простых или кратных связей; 2.

гидролиз сложных эфиров; 3. дегидратация спиртов; 4. Кросс-сочетание.

93. Легкость образования органических катионов лежит в ряду: 1. Первичный < вторичный < третичный < аллильный; 2. первичный > вторичный > третичный > аллильный; 3. Вторичный > первичный > третичный > аллильный; 4. третичный > > первичный > вторичный > аллильный.

94. Свободные карбанионы в газовой фазе исследуют: 1. методом масс-спектрометрии высокого давления; 2. методом ИК спектроскопии; 3. Методом ПМР спектроскопии; 4. Методом ЭПР спектроскопии.

95. При синтезе литийорганических соединений по реакции обмена в качестве исходного литийорганического соединения берут: 1. Н-бутил или фениллитий; 2. изопропиллитий; 3. бензиллитий; 4. нафтиллитий.

96. При синтезе литийорганических соединений по реакции обмена в качестве исходного литийорганического соединения берут: 1. Н-бутил или фениллитий; 2. изопропиллитий; 3. бензиллитий; 4. нафтиллитий.

97. В роли гомогенного катализатора выступают: 1. Кислоты; 2. Металлы и оксиды металлов; 3. Окислители; 4. Восстановители.

98. Для дегидрирования спиртов до альдегидов и кетонов используют катализаторы: 1. Палладий, медь, никель Ренея; 2. Кислоты; 3. Алюмосиликаты; 4. Хлористый алюминий.

99. Характеризация продукта синтеза включает: 1. Определение элементного состава; 2. Тестирование на горючесть; 3. Определение температуры вспышки; 4. Определение температуры самовозгорания.

100. Прибавление по каплям с помощью капельной воронки используют: 1. Если реакция протекает экзотермично; 2. Если реакция протекает эндотермично; 3. Во всех случаях; 4. В случае токсичных реагентов.