

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Лельчицкий Игорь Давыдович
Должность: и.о. проректора по образовательной деятельности
Дата подписания: 10.04.2024
Уникальный программный ключ:
aa5b5ee17d97a2e4d94e98e999d10b94043b51

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

24 апреля 2024 г.



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Методы синтеза органических соединений

Специальность

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Специализация

Химия функциональных материалов

Для студентов 3 курса очной формы обучения

Составитель: к.х.н., доцент Темникова С.А.

Тверь, 2024

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины:

К числу наиболее актуальных проблем современного естествознания в настоящее время относится синтез многофункциональных органических молекул, обладающих полезными свойствами для практического применения. Этому способствуют широкие возможности разнообразных инновационных технологий в плане компьютерного дизайна молекул и их спектрального анализа. С развитием теоретических представлений и экспериментальной базы органической химии исследователи перешли к синтезу принципиально новых классов соединений, отсутствующих в природе. Одновременно также разрабатывались методы синтеза сложных природных веществ.

Необходимость введения дисциплины «Методы синтеза органических соединений» в учебный план обусловлена тем, что будущий химик должен не только владеть теоретическим материалом по органической химии, но и освоить важнейшие приемы эксперимента, уметь разработать схему синтеза, произвести необходимые расчеты и осуществить синтез органических соединений различных классов.

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов компетенций, позволяющих разрабатывать схему синтеза и осуществлять синтез органических соединений, выделять и идентифицировать продукты.

Задачи:

- изучение основных приёмов планирования синтеза;
- освоение техники эксперимента, методов выделения, очистки и идентификации целевого соединения;
- развитие практических навыков планирования и осуществления синтеза органических соединений;
- формирование у студентов основ профессионального мышления и безопасной работы при синтезе и анализе органических соединений.

Лекционному курсу сопутствуют лабораторные занятия с целью закрепления соответствующих разделов теоретического материала и приобретения практических навыков при решении проблем, связанных с разработкой схем синтеза органических соединений, осуществлением синтеза, выделением и анализом полученных соединений.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Учебная дисциплина «Методы синтеза органических соединений» входит в Элективные дисциплины 1 Части, формируемой участниками образовательных отношений Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Содержательно в ней рассматриваются различные подходы к планированию синтеза, важнейшие методы синтеза органических соединений, способы выделения, анализа и идентификации органических соединений. В процессе лабораторных занятий студенты овладевают способами самостоятельного

планирования и осуществления синтеза органических соединений различных классов.

Для успешного освоения дисциплины студентам необходимы знания, умения и навыки, полученные при освоении дисциплин «Органическая химия», «Эксперимент в органической химии». Освоение данной дисциплины будет способствовать успешному усвоению материала последующих дисциплин: «Прикладная органическая химия», «Теоретические основы органической химии».

3. Объем дисциплины: 3 зачетные единицы, 108 академических часов, в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции **18** часов, лабораторные работы **36** часов, в т.ч. лабораторная практическая подготовка – **36** часов;

контактная внеаудиторная работа: контроль самостоятельной работы – **10** часов;

самостоятельная работа: 44 часа.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
ПК-1 Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации	ПК-1.1 Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР ПК-1.2 Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР ПК-1.3 Готовит объекты исследования
ПК-2 Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы	ПК-2.1 Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных) ПК-2.2 Анализирует и обобщает результаты патентного поиска по тематике проекта в выбранной области химии (химической технологии)

5. Форма промежуточной аттестации и семестр прохождения:
зачет в 6-м семестре.

6. Язык преподавания русский.**II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий**

Учебная программа – наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)			Самостоятельная работа, в том числе контроль (час.)
		Лекции	Лабораторные работы	Контроль самостоятельной работы (в том числе курсовая работа)	
Тема 1. Современное состояние и перспективы развития органического синтеза. Принципы и проблемы органического синтеза. Основные тенденции развития органического синтеза. Практическая направленность и фундаментальное значение. Методология органического синтеза. Стратегия синтеза. Роль планирования в синтезе. Варианты стратегии. Линейный и конвергентный подходы. Органические реакции и синтетические методы. Оптимизация классических и разработка новых синтетических методов. Ретросинтетический анализ.	16	4	-	2	10

<p>Тема 2. Методы современного органического синтеза. Органическая реакция и синтетический метод Способы образования новой С–С связи. Сокращение углеродной цепи. Реакции циклизации и раскрытия циклов. Перегруппировки. Введение и обмен функциональных групп.</p>	26	8	4	2	12
<p>Тема 3. Методология эксперимента. Планирование, подготовка и проведение эксперимента. Качество реагентов и растворителей. Стандартное оборудование. Ведение лабораторного журнала. Методы выделения и очистки органических веществ. Определение важнейших констант органических соединений. Правила безопасной работы в химической лаборатории органического синтеза.</p>	28	4	10	2	12
<p>Тема 4. Выполнение синтетических работ по основным направлениям органического синтеза. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Реакции ацилирования. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Реакции диазотирования и азосочетания. Синтезы с помощью реактива Гриньяра.</p>	38	2	22	4	10
ИТОГО:	108	18	36	10	44

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем	Вид занятия	Образовательные технологии
<p>Тема 1. Современное состояние и перспективы развития органического синтеза. Принципы и проблемы органического синтеза. Основные тенденции развития органического синтеза. Практическая направленность и фундаментальное значение. Методология органического синтеза. Стратегия синтеза. Роль планирования в синтезе. Варианты стратегии. Линейный и конвергентный подходы. Органические реакции и синтетические методы. Оптимизация классических и разработка новых синтетических методов. Ретросинтетический анализ.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • решение упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Тема 2. Методы современного органического синтеза. Органическая реакция и синтетический метод Способы образования новой С–С связи. Сокращение углеродной цепи. Реакции циклизации и раскрытия циклов. Перегруппировки. Введение и обмен функциональных групп.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Тема 3. Методология эксперимента. Планирование, подготовка и проведение эксперимента. Качество реагентов и растворителей. Стандартное оборудование. Ведение лабораторного журнала. Методы выделения и очистки органических веществ. Определение важнейших констант органических соединений. Правила безопасной работы в химической лаборатории органического синтеза.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Тема 4. Выполнение синтетических работ по основным направлениям органического синтеза. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Реакции ацилирования. Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Реакции diazotирования и азосочетания. Синтезы с помощью реактива Гриньяра.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • информационные (показ презентаций) • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

ПК-1. Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации.

Номер задания	Правильный ответ (ключ)	Содержание вопроса/задания	Критерии оценивания заданий
Задания закрытого типа			
1	Б	<p>Для реакции этерификации необходимо использовать следующий набор реагентов:</p> <p>А. Уксусный ангидрид, пропанол-2, $H_2SO_{4\text{конц.}}$</p> <p>Б. Уксусная кислота, пропанол-2, $H_2SO_{4\text{конц.}}$</p> <p>В. Хлористый ацетил, уксусный альдегид, $H_2SO_{4\text{конц.}}$</p> <p>Г. Уксусная кислота, пропанол-2, $NaOH_{\text{конц.}}$</p>	1 балл за правильный ответ
2	В	<p>Для очистки и идентификации бензойной кислоты используют соответственно:</p> <p>А. Метод перегонки при атмосферном давлении и определение показателя преломления</p> <p>Б. Метод возгонки и определение показателя преломления</p> <p>В. Метод перекристаллизации и определение температуры плавления</p> <p>Г. Метод экстракции и определение молекулярной рефракции.</p>	1 балл за правильный ответ
3	Г	<p>Для осуществления перегонки при атмосферном давлении необходимо использовать оборудование:</p> <p>А. Круглодонная колба, насадка Кляйзена, прямой холодильник, аллонж, приёмники, термометр</p> <p>Б. Колба Кляйзена, обратный холодильник, аллонж, приёмники, термометр</p> <p>В. Колба Вюрца, холодильник Либиха, насадка Дина-Старка, термометр, приёмники</p>	1 балл за правильный ответ

		Г. Круглодонная колба, насадка Вюрца, холодильник Либиха, аллонж, приёмники, термометр	
4	Ацилирование — процесс введения ацильной группы (ацила) $RC=O$ в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода.	Что такое ацилирование?	1 балл за правильный ответ
5	Нуклеофил — анион или нейтральная молекула, содержащая атом с неподелённой электронной парой, образующие связь с атомом углерода за счёт своей пары электронов.	Дайте определение понятию «нуклеофил»	1 балл за правильный ответ
Задания открытого типа			
6	Рассчитайте, какое минимальное количество этанола потребуется для алкилирования бензола объемом 26,7 мл (плотность бензола 0,8786 г/мл). Ответ укажите в граммах и с точностью до десятых.		3 балла
Правильный ответ (ключ): 1. Записано уравнение реакции алкилирования бензола: $C_6H_6 + CH_3CH_2OH \rightarrow C_6H_5-CH_2CH_3 + H_2O$ (kt H^+) 2. Рассчитаны масса, количество вещества бензола: $m(C_6H_6) = 26,7 \text{ мл} \cdot 0,8786 \text{ г/мл} = 23,46 \text{ г}$ $n(C_6H_6) = 23,46 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моль}$ 3. По УХР определено количество вещества этанола и рассчитана его масса: $n(C_2H_5OH) = n(C_6H_6) = 0,3 \text{ моль}$ $m(C_2H_5OH) = 0,3 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} = 13,8 \text{ г}$ Ответ: $m(C_2H_5OH) = 13,8 \text{ г}$			1 балл 1 балл 1 балл Итого: 3 балла

7	При восстановлении нитробензола массой 1,23 кг было получено 0,772 кг анилина. Рассчитайте массовую долю выхода продукта от теоретически возможного. Ответ укажите в процентах и с точностью до целого значения.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ):</p> <p>1. Записано уравнение реакции восстановления нитробензола: $C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$ (kt)</p> <p>2. Рассчитаны количество вещества нитробензола и количество вещества анилина по УХР: $n(C_6H_5-NO_2) = 1230 \text{ г} / 123 \text{ г/моль} = 10 \text{ моль}$ $n(C_6H_5-NH_2) = n(C_6H_5-NO_2) = 10 \text{ моль}$</p> <p>3. Рассчитана теоретическая масса анилина и выход продукта: $m(C_6H_5-NH_2)_{\text{теор.}} = 10 \text{ моль} \cdot 93 \text{ г/моль} = 930 \text{ г} (0,93 \text{ кг})$ $w(C_6H_5-NH_2) = 0,772 \text{ кг} / 0,93 \text{ кг} = 0,83 (83\%)$</p> <p>Ответ: $w(C_6H_5-NH_2) = 83\%$</p>		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>Итого: 3 балла</p>
8	Рассчитайте синтез ацетанилида на 0,2 моль анилина. В качестве ацилирующего реагента используйте уксусный ангидрид, который берется в избытке 30%. Используйте справочные данные: плотность анилина 1,0217 г/мл, плотность уксусного ангидрида 1,082 г/мл.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ):</p> <p>1. Записано уравнение реакции получения ацетанилида: $C_6H_5-NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3 + CH_3COOH$</p> <p>2. Рассчитано необходимое количество вещества уксусного ангидрида по УХР и с учётом избытка: $n((CH_3CO)_2O)_{\text{по УХР}} = n(C_6H_5-NH_2) = 0,2 \text{ моль}$ $n((CH_3CO)_2O)_{\text{изб.}} = 0,2 \text{ моль} + 0,2 \text{ моль} \cdot 0,3 = 0,26 \text{ моль}$</p> <p>3. Рассчитаны масса и объём анилина и ангидрида: $m(C_6H_5-NH_2) = 0,2 \text{ моль} \cdot 93 \text{ г/моль} = 18,6 \text{ г}$ $V(C_6H_5-NH_2) = 18,6 \text{ г} / 1,0217 \text{ г/мл} = 18,2 \text{ мл}$ $m((CH_3CO)_2O) = 0,26 \text{ моль} \cdot 102 \text{ г/моль} = 26,52 \text{ г}$ $V((CH_3CO)_2O) = 26,52 \text{ г} / 1,082 \text{ г/мл} = 24,5 \text{ мл}$</p> <p>Ответ: для синтеза необходимо использовать анилин – 18,2 мл и уксусный ангидрид – 24,5 мл</p>		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>Итого: 3 балла</p>
9	Какая масса этилбензоата может быть получена из толуола массой 13,8 г, если выход на каждой стадии синтеза составляет 80%? Ответ укажите в граммах с точностью до десятых.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ):</p> <p>1. Записаны уравнения реакций получения этилбензоата: $5C_6H_5-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5-COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$ $C_6H_5-COOH + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5-COO-C_2H_5 + H_2O$ (kt H_2SO_4)</p> <p>2. Рассчитано количество вещества бензойной кислоты по УХР и с учётом выхода 80%: $n(C_6H_5-COOH)_{\text{теор.}} = n(C_6H_5-CH_3) = 13,8 \text{ г} / 92 \text{ г/моль} = 0,15 \text{ моль}$ $n(C_6H_5-COOH)_{\text{пр.}} = 0,15 \text{ моль} \cdot 0,8 = 0,12 \text{ моль}$</p>		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p>

<p>3. Рассчитаны количество вещества и масса этилбензоата: $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5)_{\text{пр.}} = 0,12 \text{ моль} \cdot 0,8 = 0,098 \text{ моль}$ $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5)_{\text{пр.}} = 0,098 \text{ моль} \cdot 150 \text{ г/моль} = 14,4 \text{ г}$</p> <p>Ответ: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5) = 14,4 \text{ г}$</p>		Итого: 3 балла
10	Предложите схему синтеза иодбензола в три стадии исходя из нитробензола и используя реакцию диазотирования.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ): Записаны уравнение реакции и указаны условия их осуществления:</p> <p>1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (kt)}$ Может быть использован другой восстановитель</p> <p>2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2]^+\text{Cl}^- + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ Температура реакции 0-5°C HCl (или другая сильная кислота) – в избытке</p> <p>3. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2]^+\text{Cl}^- + \text{NaI} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-I} + \text{N}_2 + \text{NaCl}$ Температура реакции 20-25°C</p>		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>Итого: 3 балла</p>

ПК-2. Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы.

Номер задания	Правильный ответ (ключ)	Содержание вопроса/задания	Критерии оценивания заданий
Задания закрытого типа			
1	Б	<p>Оцените реакционную способность анизола (метоксибензол) в реакциях электрофильного замещения по сравнению с бензолом:</p> <p>А. Анизол менее реакционноспособен, чем бензол вследствие электроноакцепторного действия метоксигруппы</p> <p>Б. Анизол более реакционноспособен, чем бензол вследствие электронодонорного действия метоксигруппы</p> <p>В. Анизол менее реакционноспособен, чем бензол вследствие дестабилизации промежуточно образующегося σ-комплекса</p> <p>Г. Анизол более реакционноспособен, чем бензол вследствие проявления метоксигруппой $-I$- и $-M$-эффектов.</p>	1 балл за правильный ответ
2	Б	<p>Гидроксирование алкенов осуществляют в условиях:</p> <p>А. H_2O, H_2SO_4 (конц.)</p> <p>Б. Водный раствор $KMnO_4$ при $t=0-20^\circ C$</p> <p>В. Кислый раствор $KMnO_4$ при нагревании</p> <p>Г. H_2, Ni</p>	1 балл за правильный ответ
3	В	<p>Для указания абсолютной конфигурации оптических изомеров используют номенклатуру:</p> <p>А. Рациональную</p> <p>Б. E,Z-номенклатуру</p> <p>В. R,S-номенклатуру</p> <p>Г. Радикало-функциональную.</p>	1 балл за правильный ответ
4	А	<p>Для идентификации жидких органических соединений используют:</p>	1 балл за правильный ответ

		А. Показатель преломления Б. Молекулярную рефракцию В. Спектральные методы Г. Возгонку.	
5	Реакции электрофильного присоединения протекают через образование наиболее стабильного карбокатиона.	Дайте современную формулировку правила В.В. Марковникова.	1 балл за правильный ответ
Задания открытого типа			
6	Предложите не менее трёх способов алкилирования ароматических соединений, укажите условия процессов.		3 балла
Правильный ответ (ключ):			
1. Алкилирование галогеналканами в присутствии кислот Льюиса (реакция Фриделя-Крафтса): $C_6H_6 + CH_3CH_2Br \rightarrow C_6H_5-CH_2CH_3 + HBr$ (kt $FeBr_3$)			1 балл
2. Алкилирование спиртами в присутствии кислот Льюиса или протонных кислот: $C_6H_6 + CH_3CH_2OH \rightarrow C_6H_5-CH_2CH_3 + H_2O$ (kt H_2SO_4)			1 балл
3. Алкилирование алкенами в присутствии кислот Льюиса или протонных кислот: $C_6H_6 + H_2C=CH_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2CH_3$ (kt H_2SO_4)			Итого: 3 балла
7	Для чего в органическом синтезе используют защиту функциональных групп, каковы требования к защитным группам? Приведите пример.		3 балла
Правильный ответ (ключ):			
1. Для сохранения определённых реакционных центров при проведении химических процессов вводят защитные группы.			1 балл
2. Защитные группы должны избирательно защищать определённые функциональные группы, быть устойчивыми в условиях намеченных превращений и избирательно удаляться, регенерируя исходную группу.			1 балл
3. Например, для защиты альдегидной группы используют её превращение в полуацеталь. Так можно окислять непредельные альдегиды по кратной связи и получать гидроксиальдегиды: $H_2C=CH-CHO + CH_3CH_2OH \rightarrow H_2C=CH-CH(OH)-OCH_2CH_3$ (kt H^+) $3H_2C=CH-CHO + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3H_2C(OH)-CH(OH)-CH(OH)-OCH_2CH_3$			Итого: 3 балла
$H_2C(OH)-CH(OH)-CHO + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2C(OH)-CH(OH)-CHO$ (kt H^+)			

8	Какие особенности строения и реакционной способности анилина необходимо учитывать, планируя синтезы с его участием? Назовите не менее трёх.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ):</p> <p>1. Группа -NH₂ является сильнейшим электронодонорным заместителем, повышает склонность ароматического кольца и к реакциям электрофильного замещения, и к другим процессам, например, окислению.</p> <p>2. При проведении процессов замещения по кольцу необходимо понизить донорные свойства аминогруппы. Это осуществляют предварительным <i>N</i>-ацилированием:</p> $C_6H_5-NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5-NH_2-CO-CH_3 + CH_3COOH$ <p>3. Аминогруппа является ориентантом I рода, направляет новый заместитель в <i>o</i>- и <i>n</i>-положения кольца. Поэтому возможно образование сложной смеси соединений.</p>		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>Итого: 3 балла</p>
9	Предложите схему получения <i>n</i>-нитробензойной кислоты исходя из бензола.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ):</p> <p>1. Реакция алкилирования бензола (галогеналканом, спиртом), введение в ароматическое кольцо электронодонорного заместителя, ориентанта I рода:</p> $C_6H_6 + CH_3Br \rightarrow C_6H_5-CH_3 + HBr \text{ (kt FeBr}_3\text{)}$ <p>2. Реакция нитрования толуола:</p> $2C_6H_5-CH_3 + 2HNO_3 \rightarrow n-O_2N-C_6H_4-CH_3 + o-O_2N-C_6H_4-CH_3 + 2H_2O \text{ (kt H}_2\text{SO}_4\text{)}$ <p>3. Выделение пара-продукта и его окисление:</p> $5n-O_2N-C_6H_4-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5O_2N-C_6H_4-COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>Итого: 3 балла</p>
10	Укажите особенности реакции этерификации. Дайте рекомендации по её практическому осуществлению.	3 балла
<p>Правильный ответ (ключ):</p> <p>1. Реакция этерификации – взаимодействие кислородсодержащих кислот (органических и неорганических) со спиртами или другими ОН-содержащими соединениями с образованием сложных эфиров:</p> $C_6H_5-COOH + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5-COO-C_2H_5 + H_2O \text{ (kt H}_2\text{SO}_4\text{)}$ <p>2. Реакция является обратимой, требует кислотного катализатора (чаще используют концентрированную серную кислоту).</p> <p>3. Для смещения равновесия вправо и повышение выхода эфира используют избыток исходного соединения (обычно более дешевого) и отгоняют продукт реакции.</p>		<p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>1 балл</p> <p>Итого: 3 балла</p>

РАССЧЕТ БАЛЛОВ
по дисциплине «Методы синтеза органических соединений»
1 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1	Лекции 1-2	10 баллов
2	ПК-1.1 ПК-1.3 ПК-2.1	Контрольное задание №1 «Ретросинтетический анализ»	10 баллов
3	ПК-2.2	Контрольное задание №2 «Конструктивные и деструктивные реакции. Составление схем синтезов»	15 баллов
4		Самостоятельная работа. Решение упражнений по ретросинтетическому анализу. Составление схем синтезов. Расчет синтеза.	15 баллов
		Итого за 1 модуль	50

2 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ПК-1.1	Лекции 3-8	-
2	ПК-1.1 ПК-1.3 ПК-2.1 ПК-2.2	Лабораторная работа № 1 Лабораторная работа № 2 Лабораторная работа № 3 Лабораторная работа № 4	5 баллов 10 баллов 10 баллов 10 баллов
3		Самостоятельная работа. Аналитические обзоры литературы по современным направлениям органического синтеза	15 баллов
		Итого за 2 модуль	50
		Итого за семестр	100 баллов

Текущий контроль успеваемости

Контрольные задания по теме «Ретросинтетический анализ»

Пример

Используя трансформации расчленения и изменения функциональных групп, составьте план синтеза следующих соединений:

- 2-фенилбутин-3-ол-2;
- гександион-2,5;
- 3-фенилпропановая кислота;
- 5-оксо-5-фенилпентаналь;
- 4-метилгексанол-3.

Контрольные задания по теме «Расчет синтеза органического соединения»

Пример

1. Рассчитайте синтез 2,4,6-триброманилина и выход продукта на 0,02 моль анилина по приведённой ниже методике (Храмкина М.Н. Практикум по органической химии. Л.: Химия, 1988).

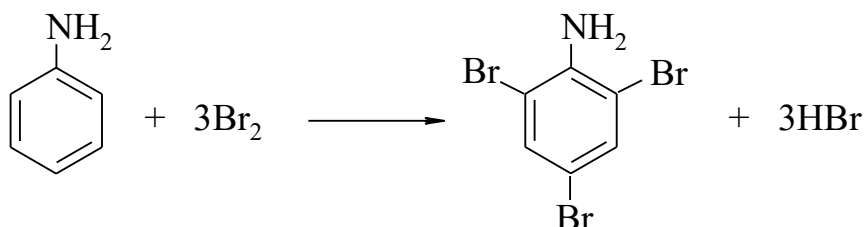
2. Рассчитайте синтез 2,4,6-триброманилина для получения 20 грамм вещества по приведённой ниже методике

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

Бромирование

Синтез 2,4,6-триброманилина

Основная реакция:



Реактивы, посуда и приборы:

Анилин	2,55 г	Колба плоскодонная широкогорлая (250 мл)
(свежеперегнаный)	(2,5 мл)	Стакан (100 мл)
Бром	15 г (4,8 мл)	Воронка капельная
		Баня водяная
Бромид калия	9 г	Колба коническая (150 мл)
Этанол	150 мл	Холодильник обратный

Соляная кислота
($\rho=1,19$ г/мл)
Гидроксид калия
(10%-ный раствор)

Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Баня песчаная

Сборка приборов:

1. Прибор для синтеза состоит из плоскодонной широкогорлой колбы и капельной воронки.
2. Прибор для кристаллизации, состоящий из конической колбы и обратного холодильника.

Выполнение синтеза: (Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В широкогорлой плоскодонной колбе (прибор 1) вместимостью 250 мл растворяют 2,5 мл анилина в 75 мл воды, содержащей 2,5 мл концентрированной соляной кислоты. В стакане растворяют в 50 мл воды 9 г бромида калия и 4,8 мл брома при перемешивании. Полученный прозрачный раствор выливают в капельную воронку, помещенную над реакционной колбой. Постепенно, по каплям приливают его в течение 30 мин в реакционную смесь при энергичном помешивании. Реакция должна проходить при комнатной температуре. После окончания реакции окраска брома исчезает и выпадает осадок триброманилина. Его отделяют на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 10%-ным раствором гидроксида калия, а затем большим количеством воды. Еще влажный триброманилин очищают от примесей кристаллизацией из горячего спирта (около 150 мл) (прибор 2). Для кристаллизации спиртовой раствор помещают в ледяную баню на 1 ч, а затем осадок отделяют на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход 7 г (77% от теоретического).

2,4,6-Триброманилин — бесцветное кристаллическое вещество; растворим в эфире, хлороформе, трудно растворим в этиловом спирте, нерастворим в воде. $T_{пл}=119-120^{\circ}\text{C}$.

Промежуточная аттестация

Вопросы к зачёту

1. Основные тенденции развития органического синтеза.
2. Ретросинтетический анализ. Понятие о синтонах.
3. Роль планирования в синтезе. Линейный и конвергентный подходы.
4. Органические реакции и синтетические методы. Примеры.
5. Взаимопревращения функциональных групп. Примеры синтезов.
6. Защита функциональных групп. Примеры синтезов.
7. Селективность органических реакций.
8. Способы образования новой С–С связи.
9. Сокращение углеродной цепи.
10. Перегруппировки. Перегруппировки с сохранением углеродного скелета.
11. Перегруппировки с расщеплением углеродного скелета.
12. Построение циклических структур. Специфика задач при синтезе циклических структур.
13. Методы выделения и очистки органических веществ.
14. Стандартное оборудование для органического синтеза.
15. Способы идентификации органических соединений
16. Расчет синтеза органического соединения.

РЕЙТИНГОВАЯ СИСТЕМА ДИСЦИПЛИНЫ

Распределение тем дисциплины, форм оценивания работы студентов
по модулям

Максимальное количество баллов – 100

Модуль 1

Формы работы	Баллы за работу	Общее кол-во баллов
Лекции 1-2	10	50
Контрольное задание №1 «Ретросинтетический анализ»	10	

Контрольное задание №2 «Конструктивные и деструктивные реакции. Составление схем синтезов»	15	
Самостоятельная работа. Решение упражнений по ретросинтетическому анализу. Составление схем синтезов. Расчет синтеза.	15	

Модуль 2

Формы работы	Баллы за работу	Общее кол-во баллов
Лекции 8-9	-	50
Лабораторная работа №1 «Планирование синтеза» (Индивидуальное задание)	5	
Лабораторная работа №2 «Подготовка исходных соединений и оборудования» (Работа в парах)	10	
Лабораторная работа №3 «Синтез органического соединения» (Работа в парах по заданиям)	10	
Лабораторная работа №4 «Выделение, очистка и идентификация полученного соединения» (Работа в парах)	10	
Самостоятельная работа. Аналитические обзоры литературы по современным направлениям органического синтеза	15	

Примеры заданий для промежуточного контроля

Задание 1. Предложите варианты расчленения целевой молекулы 3-гидрокси-3-фенилпентина-1 по связям С–С. Выберите оптимальный путь и дайте объяснения.

Задание 2. Предложите схему синтеза *цис*-β-бензоилакриловой кислоты из метана и толуола.

Задание 3. Синтезы без изменения длины и строения углеродного скелета. Предложите схему синтеза: а) бутиламина из бутанола -1; б) пропаналя из 2-хлорпропана.

Задание 4. Синтезы с увеличением длины углеродной цепи на один атом углерода.

Спланируйте синтез пропанола-1, используя в качестве исходного органического соединения этан и любые неорганические реагенты.

Задание 5. Синтезы с увеличением длины углеродной цепи на любое число атомов углерода.

Из 1-бромпропана синтезируйте дипропилкетон.

Задание 6. Синтезы ароматических соединений.

Из бензола и неорганических соединений синтезируйте *o*- и *m*-аминофенолы.

Задание 7. Синтезы ароматических соединений.

Из ацетилен и любых неорганических реагентов синтезируйте 2-амино-1-фенил-пропандиол-1,3 – промежуточный продукт синтеза антибиотика хлоромитетина. В ходе синтеза используйте один из вариантов конденсации ароматических альдегидов по типу реакции Кольбе-Шмидта.

V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

1) Рекомендуемая литература

A. Основная литература

1. Реутов О.А. Органическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. - 2-е изд., испр. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 722с., <http://82.179.130.21//Texts/1002354оно.pdf>

Б. Дополнительная литература

1. Практикум по органической химии / В.И. Теренин и др.; под редакцией академика РАН Н.С. Зефирова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
2. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2009.
3. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином, 2009.
4. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. М.: Мир, 2001.
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
6. Практикум по органической химии./Под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. М.: Высш. шк., 1989.
7. Пальм В. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974.
8. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических молекул. М.: Мир, 1974.
9. Костиков Р.Р., Беспалов В.Е. Основы теоретической органической химии. Л.: Химия, 1982.
10. Рейнгард В., Хофман В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.

11. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981.
12. Джексон Р.А. Введение в изучение механизма органических реакций. М.: Химия, 1978.

2) Программное обеспечение

- а) Лицензионное программное обеспечение:
 - Microsoft Office профессиональный плюс 2013
 - Microsoft Windows 10 Enterprise
 - HyperChem
- б) Свободно распространяемое программное обеспечение
 - Google Chrome

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

- ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com;
- ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/>;
- ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>

4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (<http://moodle.tversu.ru>)
2. Научная библиотека ТвГУ (<http://library.tversu.ru>)

VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины

Учебная программа дисциплины

Тема 1. Современное состояние и перспективы развития органического синтеза.

Принципы и проблемы органического синтеза. Основные тенденции развития органического синтеза. Практическая направленность и фундаментальное значение. Методология органического синтеза. Стратегия синтеза. Роль планирования в синтезе. Варианты стратегии. Линейный и конвергентный подходы. Органические реакции и синтетические методы. Оптимизация классических и разработка новых синтетических методов. Ретросинтетический анализ. Примеры синтезов сложных органических соединений.

Тема 2. Методы современного органического синтеза.

Органическая реакция и синтетический метод. Образование C–C связи: ключевая тактическая проблема органического синтеза. Способы образования новой C–C связи. Металлоорганический синтез: реакции Вюрца-Шорыгина и Вюрца-Фиттига, натрийацетиленовый синтез, реакция Ульмана, реакция Реформатского, магний- и литийорганический синтез. Реакции конденсации: реакции Фаворского, Реппе, Фриделя-Крафтса, реакция хлорметилирования, альдольная и кротоновая конденсация, конденсация Кляйзена-Шмидта, оксинитрильный синтез, реакция Арндта-Эйстера-Вольфа.

Сокращение углеродной цепи. Декарбоксилирование, декарбонилирование, синтезы с участием гидросиламина, отщепление метана, окисление, галоформные реакции, перегруппировка Гофмана, расщепление производных ацетоуксусного эфира, крекинг.

Реакции циклизации и раскрытия циклов. Циклизация без изменения количества атомов углерода: реакция Дикмана, внутримолекулярная реакция Вюрца, декарбоксилирование солей двухосновных кислот. Реакции циклоприсоединения с удлинением цепи: внутримолекулярные циклизации - реакция Фриделя-Крафтса, реакция Бишлера-Напиральского, синтез Скраупа,

синтез индолов. Межмолекулярная конденсация: реакции с участием диаминов и гликолей. Реакции циклоприсоединения. Раскрытие циклов.

Перегруппировки. Перегруппировки с сохранением углеродного скелета: аллильная перегруппировка, перемещение тройной связи и функциональной группы, реакция Вильгеродта, перегруппировка Фаворского. Перегруппировки с построением углеродного скелета: перегруппировки Фриса и Кляйзена, бензидиновая перегруппировка. Перегруппировки с расщеплением углеродного скелета: гофмановское расщепление амидов кислот, перегруппировка Бекмана, реакция Шмидта. Перегруппировки с перестройкой углеродного скелета: перегруппировка Вагнера-Меервейна, пинаколиновая перегруппировка, ретропинаколиновая перегруппировка, изомеризация углеводов.

Введение и обмен функциональных групп. Введение двойной и тройной углерод-углеродной связей, введение атомов галогена, введение гидроксильной, карбонильной, карбоксильной, сложноэфирной и нитрильной групп, синтез галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот, введение нитрогруппы, аминогруппы, сульфогруппы.

Тема 3. Методология эксперимента.

Планирование, подготовка и проведение эксперимента. Качество реагентов и растворителей. Стандартное оборудование. Ведение лабораторного журнала.

Методы выделения и очистки органических веществ. Приборы для экстрагирования. Способы перегонки. Перегонка при атмосферном давлении. Перегонка с водяным паром, перегонка в вакууме. Очистка твердых веществ перекристаллизацией из воды и органических растворителей. Возгонка (сублимация). Определение важнейших констант органических соединений: температура кипения, температура плавления, плотность, показатель преломления.

Правила безопасной работы в химической лаборатории органического синтеза. Первая помощь при ожогах, отравлениях, порезах стеклом. Тушение местных загораний и горящей одежды.

Тема 4. Выполнение синтетических работ по основным направлениям органического синтеза.

Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Общая характеристика методов введения галогена в алифатическую цепь. Обзор методов ацилирования. Механизмы реакций. Синтез галоидных алкилов и алкилацетатов. Обзор методик, планирование эксперимента, синтез и выделение целевого продукта из реакционной смеси, побочные реакции, спектральная характеристика.

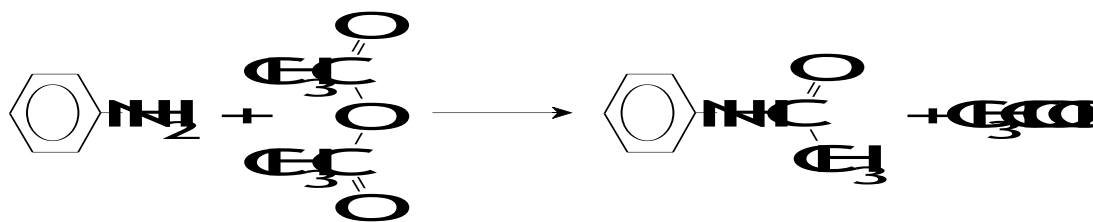
Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Общая характеристика методов нитрования и галогенирования ароматических соединений. Механизмы реакций. Синтез *n*-нитроацетанилида и *n*-йоданилина. Обзор методик, планирование эксперимента, синтез и выделение целевого продукта из реакционной смеси, побочные реакции, спектральная характеристика. Альтернативные синтезы: нитробезол, *o*- и *n*-нитрофенолы, *n*-нитроанилин, *m*-нитробензойная кислота.

Общая характеристика методов diazotирования и азосочетания. Механизмы реакций. Синтез йодбензола и метилоранжа. Обзор методик, планирование эксперимента, синтез и выделение целевого продукта из реакционной смеси, побочные реакции, спектральная характеристика. Альтернативные синтезы: фенол, *n*-крезол, хлорбензол, метиловый красный, конго красный.

Синтезы с помощью магнийорганических соединений. Типы магнийорганических соединений. Реактивы Гриньяра. Получение реактивов Гриньяра и использование их в органическом синтезе.

Синтез ацетанилида

Основная реакция:



Реактивы:

Анилин свежеперегнанный ($\rho=1,0217$ г/мл) — 4,5 мл;

Уксусный ангидрид ($\rho=1,082$ г/мл) — 6 мл;

Толуол абсолютный или вода — 20 мл

Этанол для перекристаллизации

Приборы и оборудование:

Колба круглодонная (100 мл), холодильник обратный, термометр, воронка капельная, стакан (100 мл), колба Бунзена, воронка Бюхнера, баня водяная, мешалка с электромотором, электроплитка.

Выполнение синтеза:

Собирают прибор, состоящий из круглодонной колбы, обратного холодильника, капельной воронки. Настраивают работу механической мешалки. В круглодонной колбе смешивают анилин и растворитель (безводный толуол). Содержимое колбы тщательно перемешивают. К полученной эмульсии осторожно, по каплям, при постоянном перемешивании прибавляют из капельной воронки уксусный ангидрид. Реакционную массу нагревают на водяной бане (температура воды 70-80°C) постоянно перемешивая. Нагрев ведут до тех пор, пока содержимое колбы не перейдет в жидкое состояние. После этого колбу охлаждают сначала на воздухе, затем в бане с ледяной водой. Выделившийся ацетанилид отфильтровывают на

воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Ацетанилид перекристаллизовывают из воды или 50%-ного этилового спирта.

Выход продукта составляет 69% от теоретического.

Идентифицируют полученное соединение по температуре плавления.

Ацетанилид (N-фенилацетамид, N-ацетиланилин, фениламид уксусной кислоты, антифебрин) – бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Из воды кристаллизуется в виде ромбических листочков. Растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этаноле (36,9 г в 100 мл этанола), умеренно растворим в воде (0,56 г в 100 мл воды при 25°C и 3,5 г в 100 мл при 80°C). Температура плавления – 114°C.

Результаты работы представляют в виде таблиц.

Таблица 1

Расчет синтеза

Исходные вещества					Количество вещества			Избыток		
Формула вещества	M, г/моль	T _{кип} , °C	n _D ^t	ρ, г/мл	п, моль	м, г	V, мл	п, моль	м, г	V, мл
C ₆ H ₅ NH ₂					0,1			-	-	-
(CH ₃ CO) ₂ O					0,1			0,05		

Загрузка: анилин –
уксусный ангидрид –

Объем растворителя (вода или безводный толуол) — 30 мл.

Таблица 2

Константы и выход продукта

Название и формула полученного вещества	Константы вещества			Выход вещества	
	константы	установленные в работе	литературные данные	в граммах	в процентах, % от теоретического

VII. Материально-техническое обеспечение дисциплины

В ходе изучения дисциплины используется приборная база для проведения экспериментальных, которой располагают лаборатории кафедры органической химии химико-технологического факультета.

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел I Аннотация.	Измены часы лекций и практических занятий согласно учебному плану на 2021-2022 уч. год	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета
2.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Дополнен список основной и дополнительной литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета
3.	Раздел IV Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации	Разработаны фонды оценочных средств по каждой компетенции	Протокол №1 от 31.08.22г. заседания ученого совета химико-технологического факультета