

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 01.05.2024
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b4f5ad2c078

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской Государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Ворончихина Л.И.

27 мая 2024



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Механизмы органических реакций

Направление подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

Органическая химия

Для студентов 1 курса очной формы обучения

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

Тверь 2021

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование у обучающихся компетенций, способствующих правильному использованию теоретических представлений для предсказания и объяснения механизмов реакций, установления структуры основных и возможных побочных продуктов реакции; влияния структурных факторов и условий проведения процессов на направление и скорость реакций.

Задачи освоения дисциплины:

- рассмотрение основных подходов и направлений в познании механизмов реакций;
- выявление роли строения органических соединений, эффектов среды и других факторов на направление протекания реакции;
- 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 изучением механизмов реакций и реакционной способности органических соединений.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Механизмы органических реакций» входит в Элективные дисциплины 3 обязательной части Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Содержательно в ней рассматриваются способы установления механизмов органических реакций, важнейшие механизмы реакций, влияние различных факторов на протекание и скорость реакций, а также совершенствуются способности обучающихся к самостоятельному

профессиональному мышлению. В процессе лабораторных занятий магистранты овладевают способами самостоятельного планирования и осуществления синтеза органических соединений различных классов.

Освоение данной дисциплины будет способствовать успешному усвоению материала последующих дисциплин, предусмотренных программой, и закладывает теоретические основы для выполнения магистерской диссертации.

3. Объем дисциплины: 4 зачетные единицы, **144** академических часа, **в том числе:**

контактная аудиторная работа: лекции - **30** часов, лабораторные работы - **30** часов, в т.ч. лабораторная практическая подготовка - **30** часов;

самостоятельная работа: 57 часов, контроль **27** часов.

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

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
<p>ОПК-1 Способен выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения.</p>	<p>ОПК-1.1 Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук.</p> <p>ОПК-1.2 Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук.</p>
<p>ОПК-2 Способен анализировать,</p>	<p>ОПК-2.1 Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и</p>

интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.	расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их. ОПК-2.2 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.
---	---

5. Форма промежуточной аттестации

экзамен в 1-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.)			Самост. работа, в том числе контроль (час.)
		Лекции	Лаб. работы	Контроль самост. раб.	
Введение. Предмет и задачи курса. Общие представления о реакционной способности органических соединений и механизме реакции. Основные направления и пути научных исследований при установлении механизмов органических реакций.	4	4	-	-	-
Тема 1. Понятие о механизме реакций Классификация органических реакций. Классификация реагентов. Общая схема протекания реакций. Энергетика, кинетика и исследование механизмов реакций. Идентификация продуктов реакции. Кинетические доказательства. Изотопные эффекты. Идентификация промежуточных соединений. Стереохимические доказательства. Методы установления механизмов реакций. Факторы, определяющие константы равновесия и скорости реакций. Типы межмолекулярных взаимодействий в растворах. Физические константы	26	6	-	8	12

растворителей и их классификация. Роль растворителей в химических процессах. Количественные параметры полярности растворителей.					
<p>Тема 2. Количественное рассмотрение реакционной способности органических соединений</p> <p>Понятие одготипных реакций и реакционной серии, их примеры. Количественная мера реакционной способности соединений. Правило линейности свободных энергий, примеры его выполнения. Основные принципы влияния факторов строения на реакционную способность органических соединений в равновесных и идущих до конца процессах. Корреляционная связь реакционной способности <i>m</i>- и <i>n</i>-замещенных ароматических соединений с их строением (уравнение Гаммета). Характеристика σ-констант заместителей. Связь реакционной константы ρ в уравнении Гаммета с механизмом реакции. Конкретные примеры, иллюстрирующие возможность установления механизма реакции и природы активированного комплекса с помощью ρ-константы. Изменение механизма реакции в пределах одной реакционной серии (на примере реакций нуклеофильного замещения галогена в бензилхлоридах, щелочного гидролиза ацилхлоридов, конденсации ароматических альдегидов с первичными аминами и др.). Связь величины ρ-константы со степенью передачи электронных эффектов заместителей на реакционный центр, влияние мостиковых групп. Реакционная константа как количественная мера химического строения ароматических соединений. ρ-Константа и условия протекания реакции. Обращение механизма реакции при изокинетической температуре. Причины отклонения от уравнения Гаммета и его модификации. Применение принципа линейности свободных энергий к алифатическому ряду, количественный учет I-эффекта (уравнение Тафта).</p>	23	2	-	6	15
<p>Тема 3. Механизмы гетеролитических реакций</p>	28	8	-	6	14

<p><u>Диссоциативные нуклеофильные процессы.</u> Важнейшие нуклеофилы и электрофилы. Гетероциклические реакции как процессы с участием обобщающих кислот и оснований. Важнейшие нуклеофилы и соответствующие им электроотрицательные уходящие группы. Важнейшие электрофилы и электроположительные уходящие группы. Диссоциативные нуклеофильные процессы. Мономолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление. Общие представления. Кинетика реакций. Влияние структурных факторов на скорость S_N и S_E реакций. Влияние растворителей в реакциях молекулярного замещения. Избирательность реакций. Реакции мономолекулярного отщепления. Соотношение скоростей мономолекулярного замещения и отщепления.</p> <p><u>Синхронные нуклеофильные процессы.</u> Бимолекулярное нуклеофильное замещение. Влияние строения субстрата. Стерические факторы. Электронные эффекты заместителей в субстрате. Природа уходящей группы. Влияние растворителей на скорость S_N2 реакций. Роль нуклеофила. Нуклеофильная реакционная способность реагента. Реакционная способность амбидентных нуклеофилов. Правило Корнблюма. Конкуренция моно- и бимолекулярного замещения. Реакции нуклеофильного отщепления. Карбанионный механизм. Бимолекулярный механизм. Влияние строения реагентов. Позиционная селективность в реакциях бимолекулярного отщепления. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия бимолекулярного отщепления. Конкуренция бимолекулярного замещения и отщепления.</p> <p><u>Ассоциативные электрофильные процессы.</u> Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Механизм реакций электрофильного ароматического замещения (S_E). Роль промежуточных комплексов. Ориентация в реакциях электрофильного замещения.</p>					
---	--	--	--	--	--

<p>Влияние строения субстрата на скорость и избирательность процесса. Влияние заместителей на относительное количество <i>орто</i>- и <i>пара</i>-изомеров. Аномальная селективность в реакциях электрофильного замещения. Реакции электрофильного присоединения к кратным связям. Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Реакции сопряженного присоединения и «аномальное» галогенирование. Стереохимия присоединения галогенов и понятие о мостиковых ионах. Стереохимия и механизм присоединения галогеноводородов.</p> <p><u>Ассоциативные нуклеофильные процессы.</u> Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Мономолекулярное замещение. Двухстадийный механизм реакции нуклеофильного замещения. Комплексы Мейзенгеймера. Влияние строения регентов и природы нуклеофила на скорость замещения. Нуклеофильное замещение в неактивированных системах. Ион-радикальный механизм нуклеофильного замещения.</p>					
<p>Тема 4. Механизмы гомолитических и согласованных реакций</p> <p><u>Диссоциативные гомолитические процессы.</u> Реакции термоллиза органических соединений.</p> <p><u>Синхронные гомолитические процессы.</u> Реакции свободнорадикального замещения в алифатическом ряду. Общие закономерности протекания свободнорадикальных реакций. Селективность свободнорадикального замещения. Факторы, влияющие на реакционную способность органических соединений в реакциях свободнорадикального отрыва атома водорода. Тепловой эффект реакции и природа радикала. Влияние полярных заместителей на скорость свободнорадикального замещения. Роль стерических факторов в реакциях свободнорадикального замещения. Стереохимия реакции. Роль</p>	63	10	30	7	16

<p>сольватационных эффектов. Установление механизма передачи цепи.</p> <p><u>Ассоциативные гомолитические процессы.</u></p> <p>Реакции свободнорадикального присоединения.</p> <p>Обратимость реакций. Влияние структуры субстрата на направление и скорость присоединения. Стереохимия свободнорадикального присоединения.</p> <p>Реакции гомолитического замещения в ароматическом ряду.</p> <p><u>Согласованные процессы.</u> Реакции циклоприсоединения.</p> <p>Возможные механизмы реакции Дильса-Альдера. Кинетические и стереохимические закономерности реакции.</p>					
ИТОГО	144	30	30	27	57

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем	Вид занятия	Образовательные технологии
<p>Введение. Предмет и задачи курса. Общие представления о реакционной способности органических соединений и механизме реакции. Основные направления и пути научных исследований при установлении механизмов органических реакций.</p>	Лекция	Традиционные (фронтальная лекция)
<p>Тема 1. Понятие о механизме реакций</p> <p>Классификация органических реакций. Классификация реагентов. Общая схема протекания реакций. Энергетика, кинетика и исследование механизмов реакций. Идентификация продуктов реакции. Кинетические доказательства. Изотопные эффекты. Идентификация промежуточных соединений. Стереохимические доказательства. Методы установления механизмов реакций. Факторы, определяющие константы равновесия и скорости реакций. Типы межмолекулярных взаимодействий в растворах. Физические константы растворителей и их классификация. Роль</p>	Лекция	Традиционные (фронтальная лекция) Цифровые (показ презентаций)

<p>растворителей в химических процессах. Количественные параметры полярности растворителей.</p>		
<p>Тема 2. Количественное рассмотрение реакционной способности органических соединений</p> <p>Понятие одготипных реакций и реакционной серии, их примеры. Количественная мера реакционной способности соединений. Правило линейности свободных энергий, примеры его выполнения. Основные принципы влияния факторов строения на реакционную способность органических соединений в равновесных и идущих до конца процессах. Корреляционная связь реакционной способности <i>m</i>- и <i>n</i>-замещенных ароматических соединений с их строением (уравнение Гаммета). Характеристика σ-констант заместителей. Связь реакционной константы ρ в уравнении Гаммета с механизмом реакции. Конкретные примеры, иллюстрирующие возможность установления механизма реакции и природы активированного комплекса с помощью ρ-константы. Изменение механизма реакции в пределах одной реакционной серии (на примере реакций нуклеофильного замещения галогена в бензилхлоридах, щелочного гидролиза ацилхлоридов, конденсации ароматических альдегидов с первичными аминами и др.). Связь величины ρ-константы со степенью передачи электронных эффектов заместителей на реакционный центр, влияние мостиковых групп. Реакционная константа как количественная мера химического строения ароматических соединений. ρ-Константа и условия протекания реакции. Обращение механизма реакции при изокинетической температуре. Причины отклонения от уравнения Гаммета и его модификации. Применение принципа линейности свободных энергий к алифатическому ряду, количественный учет I-эффекта (уравнение Тафта).</p>	<p>Лекция</p>	<p>Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач)</p>
<p>Тема 3. Механизмы гетеролитических реакций</p>	<p>Лекция</p>	<p>Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач)</p>

<p><u>Диссоциативные нуклеофильные процессы.</u> Важнейшие нуклеофилы и электрофилы. Гетероциклические реакции как процессы с участием обобщающих кислот и оснований. Важнейшие нуклеофилы и соответствующие им электроотрицательные уходящие группы. Важнейшие электрофилы и электроположительные уходящие группы. Диссоциативные нуклеофильные процессы. Мономолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление. Общие представления. Кинетика реакций. Влияние структурных факторов на скорость S_N и S_E реакций. Влияние растворителей в реакциях молекулярного замещения. Избирательность реакций. Реакции мономолекулярного отщепления. Соотношение скоростей мономолекулярного замещения и отщепления.</p> <p><u>Синхронные нуклеофильные процессы.</u> Бимолекулярное нуклеофильное замещение. Влияние строения субстрата. Стерические факторы. Электронные эффекты заместителей в субстрате. Природа уходящей группы. Влияние растворителей на скорость S_{N2} реакций. Роль нуклеофила. Нуклеофильная реакционная способность реагента. Реакционная способность амбидентных нуклеофилов. Правило Корнблюма. Конкуренция моно- и бимолекулярного замещения. Реакции нуклеофильного отщепления. Карбанионный механизм. Бимолекулярный механизм. Влияние строения реагентов. Позиционная селективность в реакциях бимолекулярного отщепления. Правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия бимолекулярного отщепления. Конкуренция бимолекулярного замещения и отщепления.</p> <p><u>Ассоциативные электрофильные процессы.</u> Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду. Механизм реакций электрофильного ароматического замещения (S_E). Роль промежуточных комплексов. Ориентация в реакциях электрофильного замещения.</p>		<p>Цифровые (показ презентаций)</p>
---	--	-------------------------------------

<p>Влияние строения субстрата на скорость и избирательность процесса. Влияние заместителей на относительное количество <i>орто</i>- и <i>пара</i>-изомеров. Аномальная селективность в реакциях электрофильного замещения. Реакции электрофильного присоединения к кратным связям. Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Реакции сопряженного присоединения и «аномальное» галогенирование. Стереохимия присоединения галогенов и понятие о мостиковых ионах. Стереохимия и механизм присоединения галогеноводородов. <u>Ассоциативные нуклеофильные процессы.</u> Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Мономолекулярное замещение. Двухстадийный механизм реакции нуклеофильного замещения. Комплексы Мейзенгеймера. Влияние строения регентов и природы нуклеофила на скорость замещения. Нуклеофильное замещение в неактивированных системах. Ион-радикальный механизм нуклеофильного замещения.</p>		
<p>Тема 4. Механизмы гомолитических и согласованных реакций <u>Диссоциативные гомолитические процессы.</u> Реакции термоллиза органических соединений. <u>Синхронные гомолитические процессы.</u> Реакции свободнорадикального замещения в алифатическом ряду. Общие закономерности протекания свободнорадикальных реакций. Селективность свободнорадикального замещения. Факторы, влияющие на реакционную способность органических соединений в реакциях свободнорадикального отрыва атома водорода. Тепловой эффект реакции и природа радикала. Влияние полярных заместителей на скорость свободнорадикального замещения. Роль стерических факторов в реакциях свободнорадикального замещения. Стереохимия реакции. Роль</p>	<p>Лекция</p> <p>Лабораторные работы</p>	<p>Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач)</p> <p>Цифровые (показ презентаций)</p> <p>Технология проблемного обучения Групповая работа</p>

<p>сольватационных эффектов. Установление механизма передачи цепи.</p> <p><u>Ассоциативные гомолитические процессы.</u></p> <p>Реакции свободнорадикального присоединения.</p> <p>Обратимость реакций. Влияние структуры субстрата на направление и скорость присоединения. Стереохимия свободнорадикального присоединения.</p> <p>Реакции гомолитического замещения в ароматическом ряду.</p> <p><u>Согласованные процессы.</u> Реакции циклоприсоединения.</p> <p>Возможные механизмы реакции Дильса-Альдера. Кинетические и стереохимические закономерности реакции.</p>		
---	--	--

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

Результат (индикатор)	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
ОПК-2.1	<p>I. Установите соответствие между продуктом и реагентами, необходимыми для его получения из бензола. Учитывайте порядок введения нового заместителя. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца.</p> <p>Продукт:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. метил(3-нитрофенил)кетон; 2. 3-бромбензальдегид; 3. 3-нитробензойная кислота; 4. 4-нитробензойная кислота. <p>Реагенты и порядок их введения:</p> <p>А. CH_3Cl, AlCl_3; KMnO_4, H_2SO_4; HNO_3, H_2SO_4</p> <p>Б. CH_3Cl, AlCl_3; HNO_3, H_2SO_4; KMnO_4, H_2SO_4</p> <p>В. CH_3COCl, AlCl_3; HNO_3, H_2SO_4</p> <p>Г. HNO_3, H_2SO_4; CH_3COCl, AlCl_3</p> <p>Д. CO, HCl, AlCl_3; Br_2, FeBr_3</p> <p>Е. CH_3CHO, AlCl_3; Br_2, FeBr_3</p> <p>II. Для получения хлорида <i>n</i>-толилдиазония необходимо использовать:</p>	<p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов.</p> <p>1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p> <p>Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 2 балла.</p>

	<p>1. хлорметан, анилин, избыток соляной кислоты, нитрит натрия, температура реакции 5...10°C;</p> <p>2. толуол, метиламин, избыток соляной кислоты, нитрат натрия, температура реакции -10...-5°C;</p> <p>3. <i>n</i>-метиланилин, избыток соляной кислоты, нитрат натрия, температура реакции 5...10°C;</p> <p>4. <i>n</i>-толуидин, избыток соляной кислоты, нитрит натрия, температура реакции -10...-5°C.</p> <p>Выберите один правильный ответ.</p>	
<p>ОПК-1.1</p>	<p>I. Установите соответствие между реагентами и продуктами их взаимодействия. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца.</p> <p>Реагенты:</p> <ol style="list-style-type: none"> 2-бром-2-метилбутан и водный раствор этанола; 1,2-эпоксипропан и этилат натрия в среде этанола; ацетон и бромид метилмагния в среде эфира и последующий гидролиз продукта; 2-бромпропан и этилат натрия в среде ацетона, 20°C. <p>Продукты:</p> <ol style="list-style-type: none"> пропанол-2; 2-этоксипропан; 1-этоксипропанол-2; 2-этоксипропанол-1; пропандиол-1,2; 2-метил-2-этоксипропан. <p>II. При взаимодействии пропанола и этанола в присутствии гидроксида калия с наибольшей вероятностью образуется:</p> <ol style="list-style-type: none"> 4-гидроксипентанон-2; 2-гидрокси-3-метилбутаналь; 3-гидроксипентанон-2; 3-гидрокси-3-метилбутаналь. <p>Выберите один правильный ответ.</p>	<p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов.</p> <p>1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p> <p>Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 2 балла.</p>
<p>ОПК-2.1</p>	<p>I. Для реакций, протекающих по мономолекулярному механизму нуклеофильного замещения, характерно:</p> <ol style="list-style-type: none"> скорость реакции определяется концентрацией субстрата и концентрацией реагента; скорость реакции определяется только концентрацией субстрата наличие полярного апротонного растворителя; наличие полярного протонного растворителя; наличие неполярного апротонного растворителя; 	<p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов.</p> <p>1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p>

	<p>Е. вальденовское обращение; Ж. это синхронный одностадийный процесс; З. образование устойчивого карбокатиона на скоростьлимитирующей стадии. Выберите четыре правильных ответа.</p> <p>П. Для реакции взаимодействия <i>n</i>-нитрохлорбензола с водным раствором аммиака при нагревании характерно: А. образуется <i>n</i>-нитроанилин; Б. образуется смесь изомеров: <i>n</i>-нитроанилин и <i>m</i>-нитроанилин; В. реакция идет по механизму присоединения-отщепления; Г. реакция идет по механизму отщепления-присоединения; Д. промежуточно образуется дегидробензол; Е. реакция идет через образование σ-комплекса; Ж. это синхронный одностадийный процесс; З. электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце облегчают протекание реакции. Выберите четыре правильных ответа.</p>	<p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p>
--	--	--

<p>ОПК-2.1</p>	<p>И. Установите соответствие между химическим процессом и необходимым оборудованием. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца. Процесс: 1. экстракция; 2. перегонка в вакууме; 3. перегонка при атмосферном давлении; 4. высушивание. Оборудование: А. эксикатор; Б. прибор Сокслета; В. колба Кляйзена; Г. колба Вюрца; Д. ареометр; Е. колба Эрленмейера.</p> <p>П. Роторный испаритель используют для: 1. фракционной перегонки; 2. экстракции; 3. охлаждения; 4. упаривания жидкости в вакууме .</p>	<p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p> <p>Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 2 балла.</p>
-----------------------	--	--

<p>ОПК-2.2</p>	<p>Выберите один правильный ответ.</p> <p>I. Установите соответствие между реагентами и механизмом реакции. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца. Реагенты: 1. уксусный альдегид и цианид калия; 2. 2-бром -2-метилпропан и водный раствор щелочи; 3. толуол и хлорметан в присутствии хлорида алюминия; 4. 2,4-динитрохлорбензол и аммиак. Механизм реакции: А. нуклеофильное замещение; Б. нуклеофильное присоединение; В. электрофильное замещение; Г. электрофильное рприсоединение; Д. свободнорадикальное замещение; Е. элиминирование. III. Реакция азосочетания это: 1. реакция электрофильного замещения активированного ароматического соединения с катионом арилдиазония; 2. реакция электрофильного замещения дезактивированного ароматического соединения с катионом арилдиазония; 3. реакция нуклеофильного замещения активированного ароматического соединения с катионом арилдиазония; 4. реакция нуклеофильного замещения дезактивированного ароматического соединения с катионом арилдиазония.</p>	<p>Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p> <p>Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 2 балла.</p>
<p>ОПК-2.2</p>	<p>I. Легковоспламеняющимися жидкостями являются все соединения ряда: 1. ацетон, глицерин, диэтиловый эфир; 2. гексан, петролейный эфир, уксусная кислота; 3. этилацетат, ацетон, диэтиловый эфир; 4. глицерин, диоксан, ацетат натрия. Выберите один правильный ответ.</p> <p>II. Наименее токсичным веществом является: 1. ацетонитрил; 2. анилин; 3. бензол; 4. этилацетат. Выберите один правильный ответ.</p> <p>III. Колба Кляйзена используется при проведении процесса: 1. экстракция; 2. фильтрование;</p>	<p>Три тестовых задания с выбором одного правильного решения. Три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5»</p>

	3. перегонка при атмосферном давлении; 4. перегонка в вакууме. Выберите один правильный ответ.	
--	--	--

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. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 722с., <http://82.179.130.21//Texts/1002354оно.pdf>

Б. Дополнительная литература

1. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином, 2009. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991.
 2. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. М.: Мир, 2001.
 3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
 4. Гаврилова Г.В., Ворончихина Л.И. Избранные главы органической химии. Карбанионы и карбокатионы в органическом синтезе: Учеб. пособие. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2001.
 5. Практикум по органической химии. /Под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. М.: Высш. шк., 1989.
 6. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972.
 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. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987–1988. Т. 1–4.
 12. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981.
- Джексон Р.А. Введение в изучение механизма органических реакций. М.: Химия, 1978.

2) Программное обеспечение

- а) Лицензионное программное обеспечение
 - б) Свободно распространяемое программное обеспечение
 - 3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы
 - 4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины
1. <http://www.xumuk.ru/>
 2. <http://nehudlit.ru/books/subcat283.html>
 3. http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/BIOHIMIYA.html
 4. <http://elibrary.ru/>
 5. <http://www.medbook.net.ru/23.shtml>
 6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kolman/index.htm>

VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины

ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

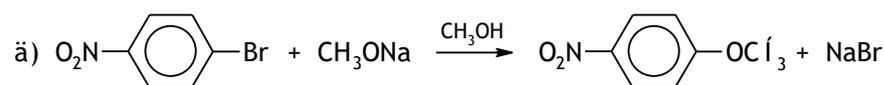
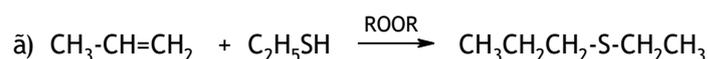
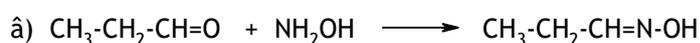
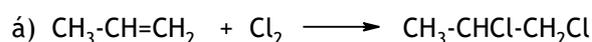
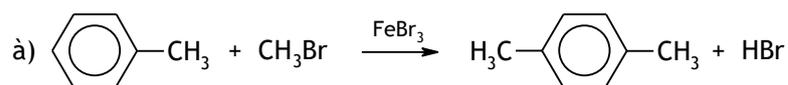
Модуль 1

1. Напишите уравнения реакций и приведите их механизмы:

- а) бромэтан и иодид натрия;
- б) бромэтан и аммиак.

Рассмотрите тип заряда переходных состояний этих реакций и выберите наиболее подходящий растворитель для их осуществления: этанол или ацетон.

2. Определите, по какому механизму протекают следующие реакции:



Модуль 2

1. На примере реакции *n*-нитробромбензола с метилатом натрия в метаноле раскройте сущность механизма нуклеофильного замещения у активированных арилгалогенидов (механизм S_N2Ar). Приведите энергетическую диаграмму процесса. Рассмотрите строение промежуточного соединения и объясните активирующее действие нитрогруппы.

2. Опираясь на механизм S_N2Ar , объясните, почему при нагревании с водным раствором аммиака:

а) *n*-нитрохлорбензол превращается в *n*-нитроанилин, а *m*-нитрохлорбензол в реакцию не вступает;

б) у 1-нитро-3,4-дихлорбензола избирательно замещается аминогруппой только один атом хлора (какой?);

в) реакционная способность *n*-нитрогалогенбензолов зависит от природы галогена и изменяется в следующем порядке: $F > Cl > Br > I$?

3. Напишите уравнения реакций 2,4-динитрохлорбензола со следующими реагентами:

а) 10%-ный водный раствор КОН при нагревании;

б) аммиак, $t=100^\circ C$;

в) этилат натрия в этаноле при нагревании;

г) цианид натрия в этаноле при нагревании;

д) диметиламин при нагревании.

е) пиперидин при нагревании.

4. На примере реакции бромбензола с амидом натрия в жидком аммиаке раскройте сущность механизма нуклеофильного замещения, включающего стадию образования дегидробензола.

Ответьте на вопросы:

а) каково строение дегидробензола?

б) почему 2,6-диметилбромбензол не реагирует с амидом натрия?

в) почему реакционная способность арилгалогенидов зависит от природы галогена и наименее реакционноспособными являются фторзамещенные?

Контрольные задания для самостоятельной работы

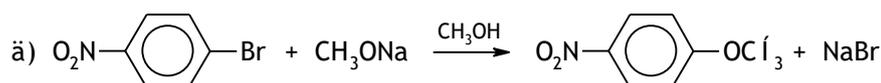
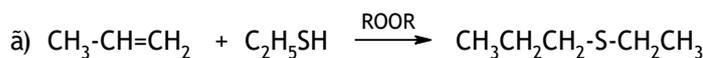
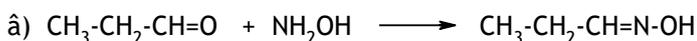
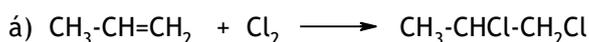
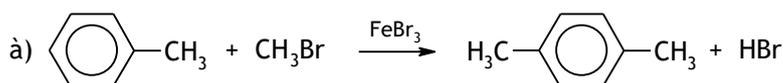
1. Некоторые из приведенных ниже соединений участвуют в образовании водородных связей, что влияет на их температуры кипения. Укажите более высококипящее вещество в каждой паре:

а) CH_3COOH , CH_3CHO

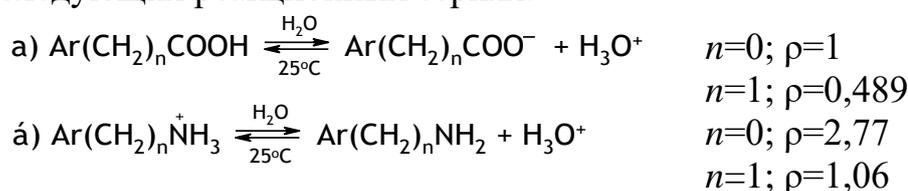
б) CH_3CH_2OH , $CH_3CH_2CH_3$

в) *o*-НОС₆Н₄СНО, *m*-НОС₆Н₄СНО

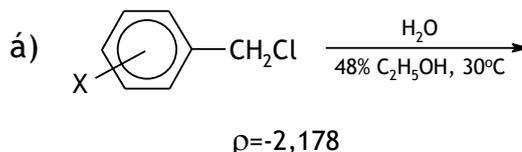
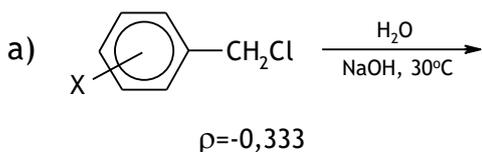
2. Определите, по какому механизму протекают следующие реакции:



3. Объясните причину уменьшения величины константы ρ с увеличением n в следующих реакционных сериях:

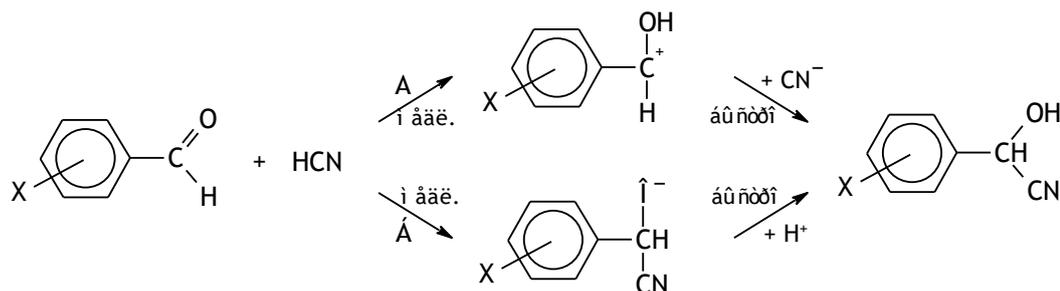


4. Объясните большое различие в величинах констант ρ следующих реакций нуклеофильного замещения:

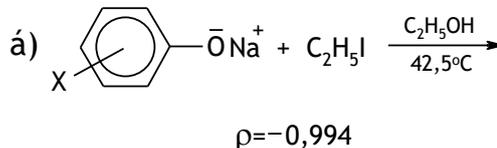
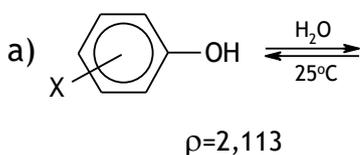


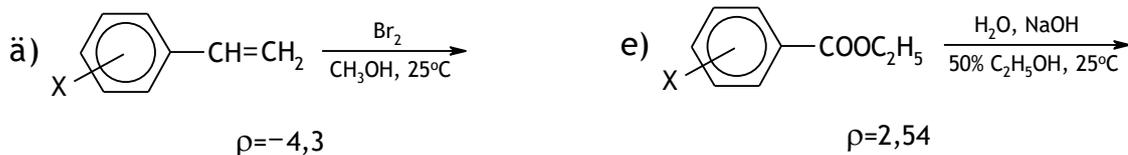
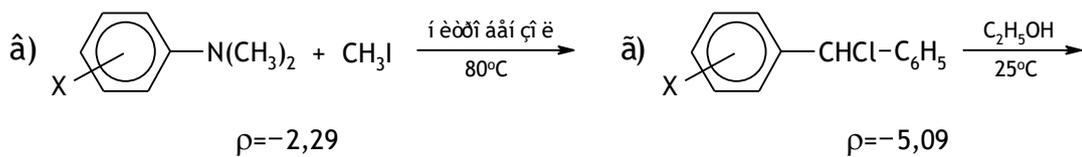
5. По какому механизму — А или Б — протекает образование циангидринов, если корреляционное уравнение для этой серии имеет вид

$$\lg k = 0,26 + 2,329 \sigma$$

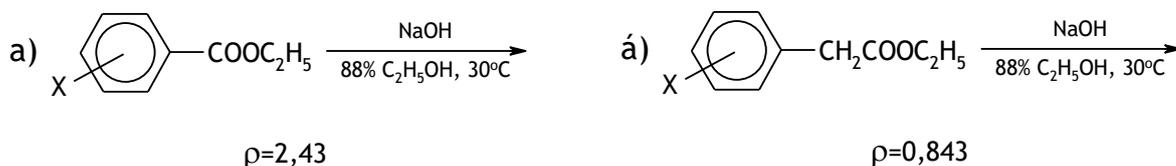


6. Напишите указанные ниже реакции. Приведите их механизмы, согласующиеся с величиной и знаком ρ . В каких реакционных сериях для получения линейной зависимости $\lg k$ от σ следует использовать модифицированные σ -константы? Какие?





7. Для приведенных ниже реакционных серий укажите, какую шкалу σ -констант требуется применить для получения линейной корреляции с константами скоростей этих реакций. Уточните, для каких заместителей и в каком положении (мета- или пара-) необходимо применение модифицированных σ -констант:



МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Вопросы для самостоятельного изучения

Тема	Вопросы для самостоятельного изучения	Формы отчетности и контроля
I модуль		
Понятие о механизме реакций	1. Классификация реакций и реагентов	Конспект
	2. Теория переходного состояния	Конспект
	3. Кинетические изотопные эффекты	Конспект
Количественное рассмотрение реакционной способности органических соединений	1. Электронные эффекты заместителей. Полярный эффект и эффект сопряжения	Конспект
	2. Корреляционные уравнения для эффектов растворителей	Конспект, опрос, решение задач
	3. Кислотность и основность	Конспект

II модуль		
Механизмы гетеролитических реакций	1. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения	Конспект, опрос, решение задач
	2. Влияние растворителей на механизм реакций нуклеофильного замещения	Конспект, опрос
	3. Термические реакции отщепления, родственные пиролизу сложных эфиров	Конспект, опрос
	4. Реакции нуклеофильного присоединения по кратным связям	Конспект, опрос
Механизмы гомолитических и согласованных реакций	1. Получение и обнаружение свободных радикалов	Конспект
	2. Аутоокисление	Конспект
	3. Радикальные реакции присоединения	Конспект

Дополнительная литература для самостоятельной работы

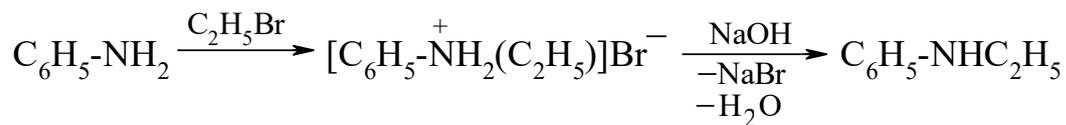
1. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. М.: Химия, 1974.
2. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974.
3. Шусторович Е.М. Химическая связь. М.: Наука, 1973.
4. Реакционная способность и пути реакций/Под. ред. Г.Клопмана. М.: Мир, 1977.
5. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. М.: Мир, 1968.
6. Амис Э.А. Влияние растворителей на скорость и механизм органических реакций. М.: Мир, 1968.
7. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторная работа

«Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода»

Синтез диэтиланилина

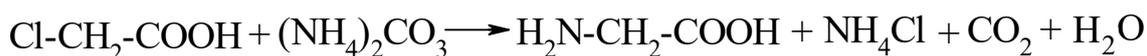


Реактивы: анилин свежеперегнанный 9,8 мл; бромэтан 21 мл; гидроксид натрия 13,3 г.

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, соединенной с обратным водяным холодильником (лучше шариковым), кипятят на асбестовой сетке 9,8 мл свежеперегнанного анилина с 10,5 мл бромэтана до тех пор, пока реакционная масса не затвердеет (около 2 ч). К охлажденной реакционной массе, содержащей бромид этилфениламмония, небольшими порциями при размешивании приливают раствор 6,65 г гидроксида натрия в 20 мл воды (колбу при этом охлаждают в бане с холодной водой). Выделившийся этиланилин отделяют с помощью делительной воронки и снова переносят в реакционную колбу. Добавляют к нему 10,5 мл бромэтана и кипятят до затвердения реакционной массы. По охлаждении бромид диэтилфениламмония растворяют в воде. Переливают раствор в стакан и кипятят (*в вытяжном шкафу!*) в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромэтана. Затем раствор охлаждают и добавляют к нему небольшими порциями при размешивании раствор 6,65 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Выделившийся диэтиланилин отделяют с помощью делительной воронки, высушивают твердым гидроксидом калия, фильтруют через небольшой складчатый фильтр в колбу Вюрца и перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 214-216°C. Выход 10 г.

Диэтиланилин (N-фенилдиэтиламин) — маслянистая жидкость желтоватого цвета. Легко растворяется в диэтиловом эфире и этиловом спирте, трудно — в воде; $T_{пл}$ $-34,4^{\circ}\text{C}$ и $-38,8^{\circ}\text{C}$; $T_{кип}$ $215,5^{\circ}\text{C}$; ρ_4^{20} $0,9351\text{ г/см}^3$.

Синтез глицина (аминоуксусной кислоты)



Реактивы: монохлоруксусная кислота 12,5 г; карбонат аммония 55 г; аммиак (25%-ный); метанол; активированный уголь.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, соединенную с нисходящим холодильником, термометром, доходящим почти до дна колбы, и капельной воронкой, помещают 25 мл 25%-ного раствора аммиака, 12 мл воды и 55 г карбоната аммония. Раствор осторожно нагревают на водяной бане до 60°C . При частом встряхивании приливают из капельной воронки в течение 15 мин раствор 12,5 г монохлоруксусной кислоты в 10 мл воды (температура реакционной смеси не должна превышать 60°C !). Затем смесь нагревают в течение 4 ч, постепенно повышая температуру до 80°C , и отгоняют аммиак и оксид углерода (IV) в приемник с водой. Когда исчезнет запах аммиака, колбу насухо вытирают и нагревают на пламени горелки до тех пор, пока температура жидкости не достигнет 112°C . К полученному концентрированному раствору приливают 10 мл воды, имеющей комнатную температуру. Когда жидкость охладится до 70°C , добавляют 0,3 г активированного угля и кипятят 10 мин. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр в коническую колбу и к теплomu фильтрату приливают 90 мл метанола. Раствор оставляют на сутки в холодильнике для

кристаллизации. Выделившиеся бесцветные иглы аминокислоты отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Выход 6 г.

Для очистки аминокислоту растворяют в 12 мл кипящей воды, добавляют 30 мл метилового спирта и оставляют на 4 ч. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Выход очищенной аминокислоты (глицина) 5,5 г.

Аминокислота (глицин, гликокол) — бесцветное кристаллическое вещество, сладкого вкуса, нерастворимое в эфире. В 100 г этанола при 25°C растворяется 0,043 г; в 100 г воды при 25°C — 25,3; при 75°C — 57,5; $T_{пл}$ 232-236°C (с разложением).

Лабораторная работа

«Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду»

Сульфирование

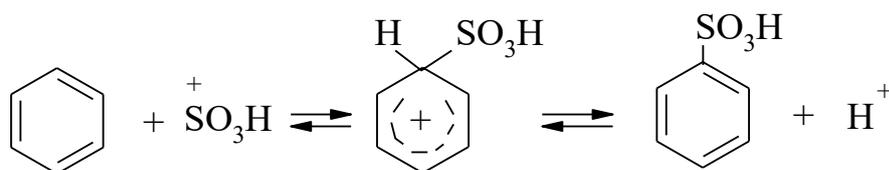
Реакции, сопровождающиеся замещением водорода ядра сульфогруппой, относят к сульфированию. Открытие реакции сульфирования принадлежит В. Бранду, который в 1819 г. осуществил синтез сульфопроизводного нафталина.

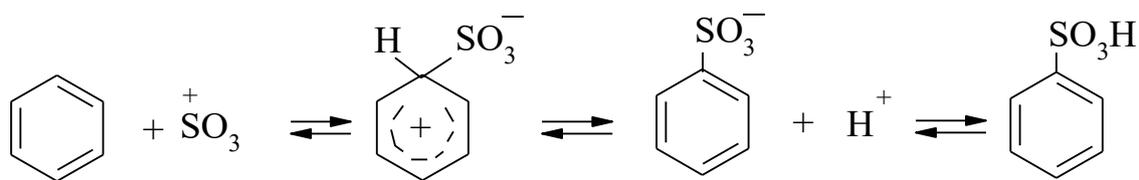
Специфика этого процесса в отличие от других электрофильных реакций заключается в том, что он носит обратимый характер:



Механизм реакции

В зависимости от условий сульфирования в качестве сульфлирующих агентов могут выступать различные частицы, однако во всех случаях процесс протекает через стадию образования σ -комплекса:

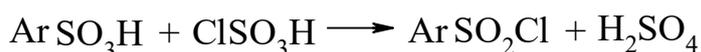
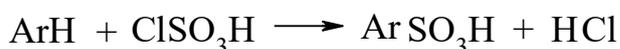




Сульфирующие агенты

Наиболее распространенным сульфирующим агентом является серная кислота различной концентрации (купоросное масло с содержанием 92–93% H_2SO_4 или моногидрат — 98–100% H_2SO_4). Для трудно сульфируемых соединений применяют олеум с различным содержанием оксида (IV), обычно до 25% SO_3 или с 65% SO_3 . Олеум, содержащий 40% SO_3 , при обычной температуре является твердым веществом, поэтому он неудобен в обращении и из него путем разбавления моногидратом получают менее концентрированные растворы.

Сульфирующим агентом служит также хлорсульфоновая кислота ClSO_3H (моноклорангидрид серной кислоты). Однако ее применение требует точной дозировки в соответствии со стехиометрией данной реакции, так как избыток приводит к образованию сульфохлорида:



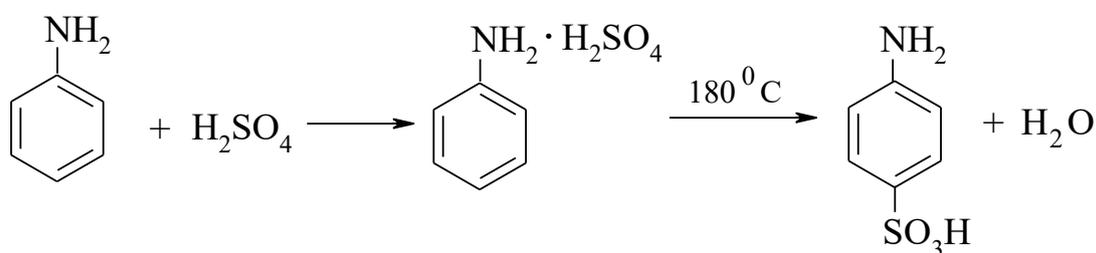
Для проведения сульфирования в газовой фазе используется триоксид серы. Менее распространенные сульфирующие агенты — соли сернистой кислоты и кислые соли серной кислоты. Сульфирование соединений, требующих мягких условий, осуществляют пиридинсульфотриоксидом $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$.

Условия проведения реакций

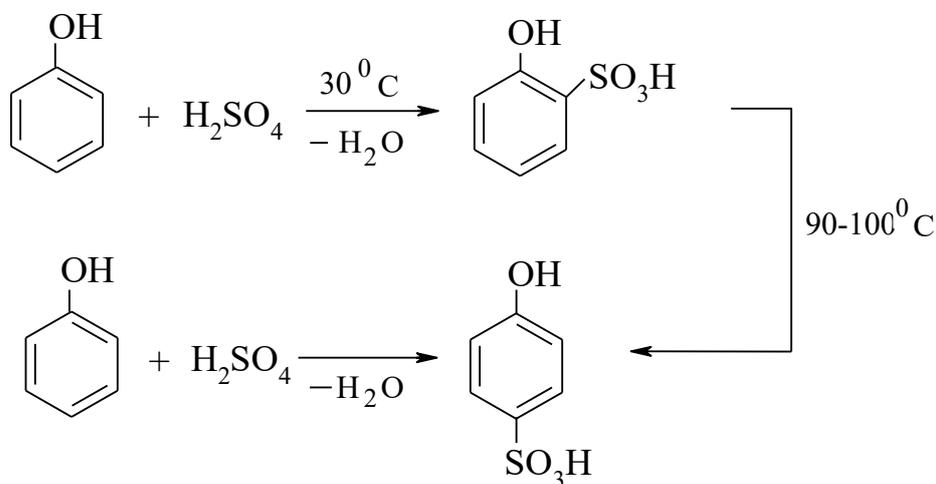
Влияние строения субстрата на реакцию. Этот фактор является весьма существенным в процессе сульфирования. Заместители первого рода в общем облегчают электрофильную атаку сульфогруппой, направляя ее вхождение в *o*- и *n*-положения. В этом случае достаточно использования купоросного масла

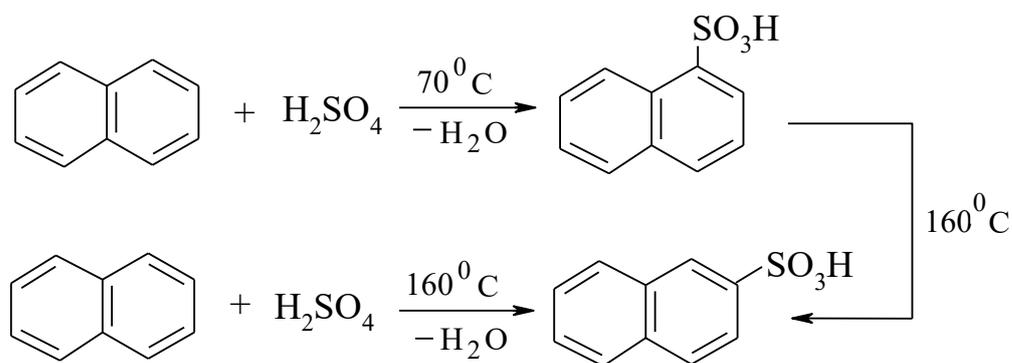
или моногидрата. Заместители второго рода затрудняют электрофильные реакции, ориентируя SO_3H -группы в *m*-положение. Для сульфирования таких соединений применяют олеум. Так, для получения бензолсульфокислоты бензол необходимо сульфировать олеумом при нагревании, в то время как толуол сульфируется моногидратом, а фенол — просто концентрированной серной кислотой.

Следует учитывать своеобразие реакций сульфирования анилина и нафтиламина. При эквимолекулярных соотношениях серной кислоты и амина образующаяся сернокислая соль при нагревании переходит соответственно в сульфаниловую и нафтионовую кислоты

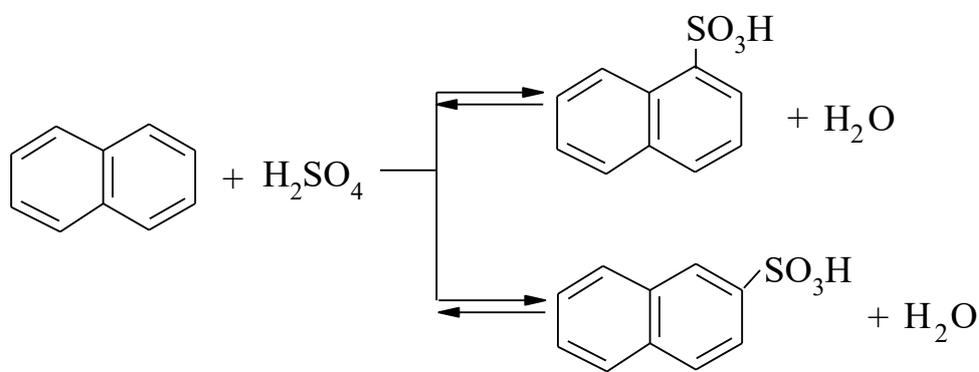


Температура реакции. В зависимости от температуры реакция сульфирования протекает с образованием моно-, ди- или полисульфопродуктов. Кроме того, температурный фактор существенно влияет на место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Так, сульфирование фенола в зависимости от температуры приводит к *o*- или *p*-изомеру, сульфирование нафталина — к α - или β -нафталинсульфокислоте:





Превращение одного изомера в другой при повышении температуры объясняется тем, что при сульфировании протекают две параллельные обратимые реакции по схеме:



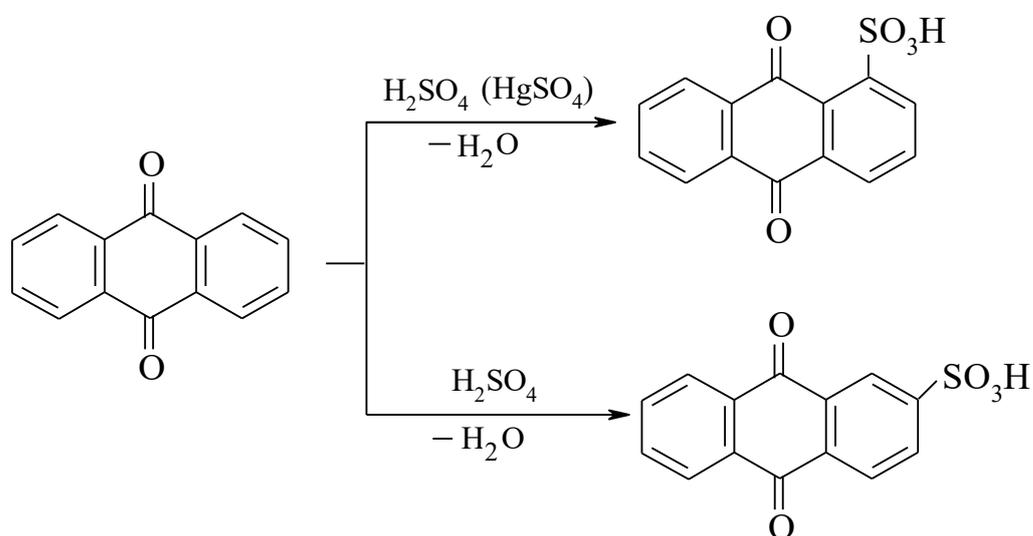
Соблюдение температурных пределов чрезвычайно важно также и потому, что повышение температуры приводит к побочным процессам окисления и конденсации.

Концентрация сульфировующего агента. При сульфировании этот фактор играет первостепенную роль. Вследствие значительного уменьшения скорости сульфирования по мере разбавления серной кислоты водой, выделяющейся в ходе реакции, при некоторой концентрации сульфировующего агента реакция практически останавливается. Поэтому сульфирование приходится проводить в избытке серной кислоты, чтобы избежать уменьшения ее концентрации в растворе. В практике такую концентрацию серной кислоты, выражаемую в процентах SO_3 , обозначают как π сульфирования.

Следует отметить, что концентрация сульфировующего агента влияет на место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Установлено,

например, что для получения α -нафталинсульфо кислоты необходимо использовать более концентрированную серную кислоту, чем для синтеза β -изомера.

Влияние катализатора. Вопрос о значении катализаторов в процессе сульфирования изучен недостаточно. Между тем их роль в целенаправленном синтезе сульфопроизводных несомненна. Еще в 1891 г. М.А. Ильинский установил каталитическое действие солей ртути, которые влияют не только на скорость, но и на место вхождения сульфогруппы в молекулу антрахинона. Сульфирование антрахинона в присутствии ионов ртути приводит к α -антрахинонсульфо кислоте, а без катализатора — к β -изомеру:



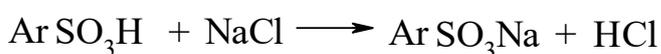
Среди других катализаторов исследованы также CuSO_4 , NH_4VO_3 , K_2CrO_4 , V_2O_5 , I_2 , FeCl_3 . Последний особенно эффективен для повышения выходов ди- и трисульфокислот нафталина.

Перемешивание. Реакцию сульфирования проводят, как правило, при перемешивании. Использование эффективных мешалок позволяет ускорить гетерофазные процессы сульфирования. Для жидких реакционных масс (сульфирование бензола, толуола) применяются пропеллерные мешалки, для масс средней вязкости (сульфирование нафталина) — якорные мешалки. Твердые исходные продукты, если их вводят нерасплавленными, должны быть хорошо измельчены, чтобы реакция протекала с одинаковой скоростью с каждой частью прибавляемого сульфлируемого вещества. Порядок

прибавления компонентов может быть различным в зависимости от целей и условий сульфирования.

Выделение сульфопроизводных. Получение в свободном виде ароматических сульфокислот представляет большие трудности, поскольку все они являются сильными кислотами. Кроме того, большинство из них хорошо растворимо в серной кислоте и воде.

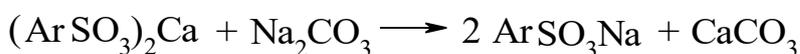
Наиболее распространенным методом выделения является высаливание — внесение реакционной массы в раствор поваренной соли или добавление последней к разбавленной водой реакционной массе. Этот прием позволяет перевести сульфокислоту в натриевую соль:



Иногда при высаливании хлоридом натрия кислый раствор предварительно частично нейтрализуют. Из других солей для высаливания применяют сульфаты натрия и магния.

Некоторые сульфокислоты образуют малорастворимые в реакционной смеси соли с другими катионами (Mg, Fe); такие сульфопроизводные выделяют в виде солей этих металлов.

В практике выделения полисульфокислот применяют перевод последних в кальциевые и бариевые соли, которые в отличие от сульфатов кальция и бария хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей затем обрабатывают содой и получают натриевую соль:



Меры предосторожности. Синтезы, проводимые с олеумом, необходимо выполнять в вытяжном шкафу! При выделении продуктов реакционную массу выливать в воду или на лед, а не наоборот. Приготовление серной кислоты требуемой концентрации осуществлять в перчатках и в защитных очках.

Идентификация

Доказательство строения сульфокислот представляет не меньшую трудность, чем их выделение из реакционной массы в свободном состоянии.

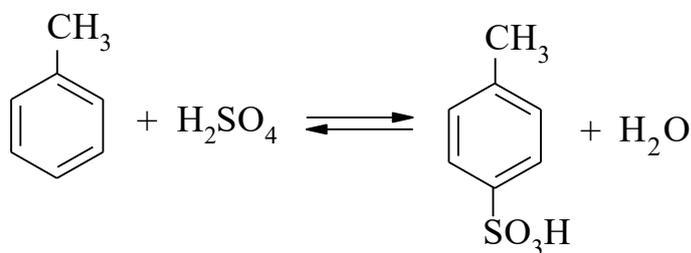
Сульфокислоты, как правило, получают в виде солей щелочных или щелочноземельных металлов, которые не плавятся. Поэтому для косвенной идентификации сульфокислот полученные соли переводят в соответствующие сульфохлориды и сульфамиды, имеющие характерные температуры плавления:



Выделение и идентификация последних обычно не вызывают затруднений.

Сульфокислоты идентифицируют также по полосам поглощения (в ИК-спектрах) симметричных и антисимметричных колебаний группы SO_2 и SO сульфокислот и их различных производных — сульфогалогенидов, сульфамидов, эфиров и др.

Синтез *n*-толуолсульфокислоты



Реактивы: толуол — 32 мл; серная кислота ($\rho=1,84$ г/см³) — 19 мл; активированный уголь — 1 г; лед.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 200 мл; холодильник обратный; стакан вместимостью 500 мл; баня водяная; прибор для получения хлороводорода; фильтр Шотта; эксикатор с концентрированной серной кислотой.

В круглодонную колбу вместимостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают толуол и серную кислоту, смесь нагревают до кипения. Слабое кипение толуола поддерживают в течение 1 ч, хорошо

перемешивая смесь, для чего колбу встряхивают каждые 2–3 мин. Через час слой толуола почти исчезает, что служит признаком конца реакции. Теплую реакционную смесь выливают в стакан, в котором находится 100 мл воды; колбу споласкивают небольшим количеством воды. В раствор добавляют 1 г активированного угля и кипятят под тягой на электроплитке с закрытой спиралью до обесцвечивания. Затем уголь отфильтровывают, а раствор упаривают на водяной бане до 50 мл. После этого его охлаждают льдом до 5–7°C и насыщают газообразным хлороводородом для осаждения *n*-толуолсульфокислоты. При осаждении соляной кислотой выход резко понижается.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Шотта, тщательно отжимают и помещают в эксикатор над концентрированной серной кислотой. Одновременно в эксикатор ставят стаканчик с твердой щелочью (осторожно!) для поглощения хлороводорода. Высушивание продолжается в течение нескольких дней.

Выход 35–40 г (67–77% от теоретического). $T_{пл}$ 104–105°C.

n-Толуолсульфокислота образует бесцветные гигроскопические кристаллы моногидрата. Безводная кислота кипит при 140°C (2,66 кПа, или 20 мм. рт. ст.), $T_{пл}$ 104–105°C. Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире.

Контрольные вопросы

1. Приведите схемы сульфирования бензола: а) серной кислотой; б) оксидом серы (IV); в) эквимолярным количеством хлорсульфоновой кислоты; г) избытком хлорсульфоновой кислоты. Какие побочные продукты образуются при этом?
2. При сульфировании толуола серной кислотой при 0°C образуется 42% *o*-толуолсульфокислоты и 54% *n*-изомера. При 100°C образуется 13% *o*-изомера и 79% *n*-изомера. Объясните эти результаты.
3. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их активности по отношению к сульфорирующему агенту (SO_3H^+): толуол,

этилбензол, бромбензол, нитробензол, анизол, нафталин. Какие продукты реакции образуются в результате моносulfирования?

- Какие моносulfокислоты могут быть получены при sulfировании анилина, N,N-диметиланилина, хлорбензола, бензальдегида?
- Какой параметр реакции sulfирования необходимо изменять, чтобы преимущественно получать: а) α - или β -нафталинсulfокислоту; б) α - или β -антрахинонсulfокислоту? Каким образом можно осуществлять взаимные превращения изомерных моносulfокислот нафталина?

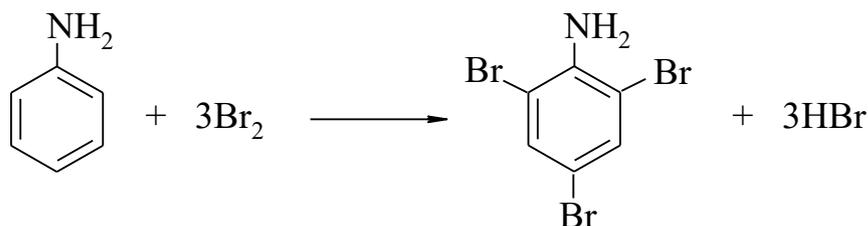
Лабораторная работа

«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)		Колба Бунзена
Гидроксид калия (10%-ный раствор)		Воронка Бюхнера Баня песчаная

Сборка приборов:

- 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. $t_{пл}=119-120^{\circ}\text{C}$.

Лабораторная работа

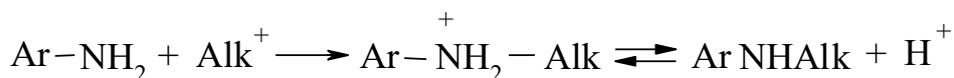
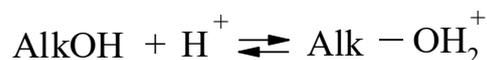
«Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду»

Алкилирование

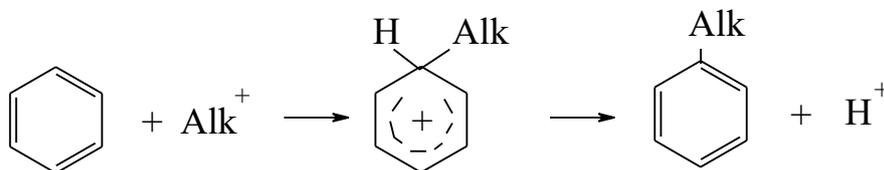
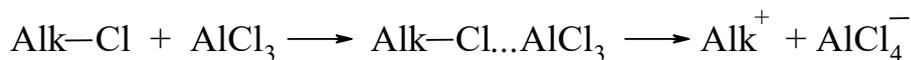
Реакциями алкилирования называют реакции, включающие замену атома водорода органического соединения алкильным радикалом. В зависимости от того, при каком атоме в молекуле происходит замещение водорода, различают N-, O- и C-алкилирование.

Механизм реакции

Независимо от природы реакционного центра субстрата и его строения, а также от строения алкилирующего агента во всех случаях процессы протекают по электрофильному механизму. На примере алкилирования аминов спиртами (в присутствии сильной минеральной кислоты) схема выглядит так:



По аналогичному механизму протекает алкилирование гидроксипроизводных с образованием соответствующих алкиловых эфиров. Механизм С-алкилирования ароматического ядра включает участие катализаторов, способствующих образованию карбокатионов:



Алкилирующие агенты

В синтезе алкилпроизводных широко используются одно-, двух- и многоатомные спирты алифатического ряда, а также жирно-ароматические спирты и фенолы. Не меньшее значение приобрели галогеналкилы.

В случае малой реакционной способности субстратов применяют диалкилсульфаты — алкиловые эфиры серной кислоты $(\text{Alk})_2\text{SO}_4$. Более удобны в работе по сравнению с диалкилсульфатами метиловые эфиры бензол- и толуолсульфокислот ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3$), которые совершенно безвредны. В качестве мягкого алкилирующего средства используют диазометан. Его преимущество в том, что побочный продукт —

азот — легко удаляется из реакционной смеси. Для получения С-алкилпроизводных применяются также и непредельные углеводороды.

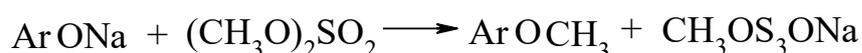
Условия проведения реакций

Алкилирование аминов. Реакция алкилирования спиртами в обычных условиях протекает очень медленно. Поэтому процесс проводят при нагревании и повышенном давлении. В зависимости от природы алкилируемого субстрата и катализатора время и температура, при которых осуществляется алкилирование, могут быть разными. Существенное влияние оказывает катализатор — галогеноводородные кислоты. Так, с бромоводородной кислотой скорость реакции выше, чем с хлороводородной. В присутствии иодоводородной кислоты она возрастает еще больше.

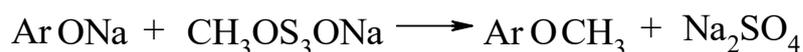
Значительное влияние на ход реакции оказывает соотношение амина и кислоты, которое может меняться от 20:1 до 1:1. Хлороводород вводят в реакцию в виде гидрохлорида амина. При использовании серной кислоты ее количество составляет 0,05–0,3 моль на моль амина. Выделяющуюся в процессе реакции воду удаляют азеотропной отгонкой или водоотнимающими средствами.

Алкилирование аминогруппы может быть достигнуто также обработкой амина галогеналкилами. Их применение представляет интерес для введения таких алкильных групп, галогенопроизводные которых более доступны и легче вступают во взаимодействие с аминами, чем соответствующие спирты. Применение простейших галогеналкилов, например, хлористого этила, реализуется в тех случаях, когда амины не могут быть алкилированы спиртами. Выделяющийся в процессе реакции галогеноводород иногда связывают избытком амина, но чаще всего добавлением к реакционной массе щелочных и щелочноземельных металлов, карбонатов натрия и кальция. Температура реакции обычно не превышает 100°C, поэтому синтезы проводят в колбе с обратным холодильником. С низкокипящими галогеналкилами реакции проводят в автоклавах.

Алкилирование спиртов и фенолов. Алкилирование гидроксигруппы действием спирта и минеральной кислоты имеет ограниченное применение, преимущественно для соединений нафталинового и антраценового рядов. В бензольном ряду спиртом в кислой среде могут быть алкилированы резорцин и особенно легко флороглюцин. Для алкилирования и, в частности, для метилирования гидроксисоединений широко используют диметилсульфат и метиловые эфиры бензол- и *n*-толуолсульфокислот. Процесс проводят, как правило, с избытком щелочи:



Образующаяся сначала натриевая соль монометилового эфира серной кислоты при длительном нагревании до 100–110°C метилирует вторую молекулу гидроксипроизводного:



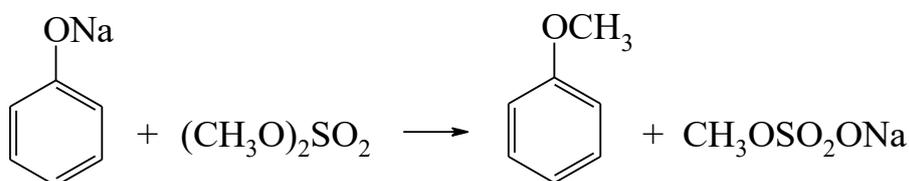
Перспективными алкилирующими агентами, особенно для фенолов, оказались галогеналкилы. В этом случае всего для реакции использовать феноляты натрия или калия.

Алкилирование ароматических углеводов. Для алкилирования этих соединений используются те же реагенты, что и для аминов и спиртов. В случае применения в качестве алкилирующих агентов спиртов реакция протекает лишь с участием кислот. Хорошие результаты достигаются в синтезах с высшими алифатическими спиртами, главным образом с третичными. В процессе реакции происходит изомеризация радикала спирта, поэтому таким способом нельзя ввести в ядро заместители с нормальной цепью. Первичные спирты изомеризуются во вторичные, а вторичные — в третичные.

Как правило, при алкилировании ароматических углеводов спиртами в присутствии серной кислоты последнюю нагревают до 70–80°C и к ней при перемешивании медленно, в течение 3–5 ч, приливают смесь ароматического углеводорода и спирта.

Меры предосторожности. Особое внимание при проведении реакции алкилирования обращают на правила работы с диметилсульфатом. Последний, являясь ядовитым продуктом, требует проведения синтеза в вытяжном шкафу с приспущенной дверцей и использованием резиновых перчаток для защиты рук. Работу с галогеноводородами также проводят в вытяжном шкафу, соблюдая все правила работы с кислотами.

Синтез анизолы



Реактивы: фенол — 7,5 г; диметилсульфат — 14,6 г (11 мл); гидроксид натрия, 2н раствор — 60 мл; диэтиловый эфир — 150 мл; карбонат натрия (безводный).

Посуда и оборудование: колба трехгорлая вместимостью 100 мл; термометр; холодильник водяной; баня водяная; капельная воронка; делительная воронка.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 7,5 г фенола, растворенного в 25 мл воды, и 42,5 мл 2н раствора гидроксида натрия. Затем при работающей мешалке из капельной воронки вводят 11 мл диметилсульфата. Сразу же начинается разогревание реакционной массы. Капельную воронку заменяют термометром и реакцию далее ведут при перемешивании и температуре 40–50°C, для чего применяют охлаждение водяной баней. После прекращения реакции, о чем судят по падению температуры ниже 40°C, реакционную смесь нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании.

К охлажденной реакционной массе добавляют 18,5 мл 2н раствора гидроксида натрия до щелочной реакции для гидролиза избыточного количества диметилсульфата. Продукт реакции переносят в делительную воронку и экстрагируют в два приема эфиром (по 75 мл каждый раз). Эфирный экстракт сушат безводным карбонатом натрия и фильтруют. Эфир отгоняют на водяной бане из небольшой колбы Вюрца, добавляя эфирную вытяжку по мере отгонки из капельной воронки. Затем капельную воронку заменяют термометром и перегоняют анизол, собирая фракцию с $T_{\text{кип}}$ 153–155°C.

Выход 6,4 г (75% от теоретического).

Анизол (метилловый эфир фенола) – бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}}$ 155°C; в воде нерастворим, легко растворяется в этиловом спирте, эфире, бензоле; $\rho_4^{20} = 0,9954$, $n_4^{20} = 1,51791$.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система петролейный эфир – этилацетат – ледяная уксусная кислота (17:2:1). $R_f = 0,42$.

Вопросы и упражнения:

1. Расположите в порядке увеличения реакционной способности следующие алкилирующие агенты: метилхлорид, изопропилхлорид, бензилхлорид, этилхлорид и *трет*-бутилхлорид.
2. Какие углеводороды образуются при действии на бензол хлористого пропила в присутствии хлорида алюминия (следует учитывать, что катализатор вызывает изомеризацию пропильного радикала)?
3. Какие продукты образуются при нагревании смеси этилового и *n*-пропилового спиртов с серной кислотой?
4. Напишите уравнения реакций алкилирования бромистым метилом аммиака, метиламина, этиламина, пропиламина, анилина, *N*-метиланилина, *n*-нитроанилина. Расположите их в ряд по легкости метилирования.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Понятие о механизме реакций. Классификация органических реакций. Общая схема протекания реакций.
2. Методы установления механизмов реакций. Факторы, определяющие константы равновесия и скорости реакций.
3. Растворители и их роль в химических процессах.
4. Важнейшие нуклеофилы и соответствующие им электроотрицательные уходящие группы.
5. Важнейшие электрофилы и электроположительные уходящие группы.
6. Диссоциативные нуклеофильные процессы. Мономолекулярное нуклеофильное замещение и отщепление. Общие представления.
7. Кинетика реакций мономолекулярного нуклеофильного замещения. Влияние структурных факторов на скорость нуклеофильного замещения и отщепления. Влияние растворителей. Избирательность реакций.
8. Синхронные нуклеофильные процессы. Бимолекулярное нуклеофильное замещение.
9. Реакции нуклеофильного отщепления. Карбанионный механизм. Бимолекулярный механизм.
10. Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Двухстадийный механизм процесса.
11. Нуклеофильное замещение в неактивированных ароматических системах. Ион-радикальный механизм процесса.
12. Диссоциативные гомолитические процессы. Реакции термоллиза органических соединений.
13. Синхронные гомолитические процессы. Реакции свободнорадикального замещения в алифатическом ряду.
14. Реакции свободнорадикального присоединения. Обратимость реакций. Влияние структуры субстрата на направление и скорость присоединения. Стереохимия.

VII. Материально-техническое обеспечение

1. Доска, столы, стулья
2. Переносная мультимедийная установка.

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Добавлены новые пособия в основной список литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета