

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФИО: Смирнов Сергей Николаевич

Должность: врио ректора

Дата подписания: 05.09.2022 08:28:51

Уникальный программный ключ:

69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»



Утверждаю:

Руководитель ООП

Ворончихина Л.И.

28 апреля 2021г.

Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Интермедиаты 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 обобщение, систематизация и углубление знаний обучающихся по строению и реакционной способности основных классов органических соединений, классификации реакций и реагентов в органической химии, типах, способах образования и реакционной способности важнейших промежуточных частиц.

Задачи освоения дисциплины:

- рассмотрение основных подходов и направлений в познании механизмов реакций, изучении строения и устойчивости важнейших интермедиатов;
- выявление роли строения органических соединений, эффектов среды и других факторов на направление протекания реакции, тип и стабильность промежуточных частиц;
- развитие практических навыков планирования и осуществления синтеза органических соединений;
- формирование у обучающихся основ профессионального мышления и безопасной работы при синтезе и анализе органических соединений.

Освоение дисциплины позволит студентам грамотно подойти к решению проблем, связанных с планированием и проведением синтеза различных соединений, их выделением, очисткой, анализом и идентификацией при выполнении магистерской диссертации и в последующей практической деятельности.

Лекционному курсу сопутствуют лабораторные работы 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 «Интермедиаты органических реакций» входит в Элективные дисциплины 4 обязательной части Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

Содержательно в ней рассматриваются способы установления типов промежуточных частиц, механизмов органических реакций, важнейшие механизмы реакций, влияние различных факторов на образование определённых интермедиатов, протекание и скорость реакций, а также совершенствуются способности магистрантов к самостоятельному профессиональному мышлению. В процессе лабораторных занятий обучающиеся 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 основы для выполнения магистерской диссертации.

3. Объем дисциплины 4 зачетных единиц, 144 академических часа, в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции - 15 часов, лабораторные работы - 45 часов, в т. ч. лабораторная практическая подготовка – 45 часов;
самостоятельная работа: 57, контроль - 27.

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</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. ОПК-1.2 Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения</p>

баз профессионального назначения.	данных	задач в избранной области химии или смежных наук.
ОПК-2 анализировать, интерпретировать обобщать экспериментальных расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.	Способен и результаты и	ОПК-2.1 Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и 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 и семестр прохождения:

экзамен во 2-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. Основные направления и пути научных исследований при установлении механизмов органических реакций.	2	2	-	-	-
Тема 1. Структура, реакционная способность и механизмы реакций Связи атома углерода. Распределение электронной плотности в органических молекулах. Строение и реакционная способность. Количественный учет полярных влияний заместителей. Константы заместителей. Классификация органических реакций. Классификация реагентов. Общая схема протекания реакций. Энергетика, кинетика	22	4	2	12	4

и исследование механизмов реакций. Идентификация продуктов реакции.					
Тема 2. Радикалы Алкильные радикалы; строение и основные способы генерирования. Обнаружение и установление строения свободных радикалов. Спектры ЭПР. Спин-ловушки. σ - и π -Радикалы. Основные радикал-радикальные реакции: рекомбинация, диспропорционирование. Окисление и восстановление свободных радикалов. Реакции свободных радикалов с молекулами. Цепной механизм и его ключевые стадии. Стабильные радикалы трифенилметанового ряда. Бирадикалы и их роль в фотохимических реакциях. Радикальное замещение. Радикальные реакции присоединения. Радикальная цепная полимеризация. Перегруппировки.	23	2	6	12	3
Тема 3. Карбены и нитрены Конфигурационные взаимодействия в карбенах. Синглетные и триплетные карбены, их геометрия, различимость по тесту Скелла. Строение метилена и диформметилена. Способы генерации карбенов: α -элиминирование, фото- и термораспад кетенов и диазоалканов, диазиридинов и других соединений. Реакции карбенов: присоединение к кратным связям, внедрение по связи C-H, перегруппировки, димеризация.	23	2	6	12	3
Тема 4. Карбокатионы Карбониевые и карбениевые ионы. Генерация <i>трет</i> -бутильного катиона в суперкислых средах. Факторы, влияющие на стабильность карбониевых ионов. Аллильные, бензильные и полиарилметильные катионы. Катион тропилия и его свойства. Шкала стабильности карбониевых ионов pK_R^+ . Объяснение стабилизирующего эффекта метильной, фенильной и циклопропильной групп, галогенов, кислород-, азот- и серусодержащих заместителей. Аренииевые ионы как интермедиаты в электрофильном ароматическом замещении. Бромониевые ионы. Основные реакции карбониевых ионов: присоединение нуклеофилов, отщепление протона, перегруппировку. Неклассические карбокатионы.	28	1	10	12	5

Норборнильный катион, его строение и перегруппировки.					
Тема 5. Карбанионы Свободные карбанионы в газовой фазе. Их исследование методами ион-циклотронного резонанса и масс-спектрометрии высокого давления. Получение карбанионов в растворах в суперосновных средах. σ - и π -Карбанионы. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Контактные и сольватноразделенные ионные пары. СН-Кислоты. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Амбидентные анионы. Факторы, определяющие направление алкилирования енолят-ионов по углероду или кислороду.	16	1	8	2	5
Тема 6. Ароматические ион-радикалы Генерирование катион-радикалов (КР) и анион-радикалов (АР): химическое, фотохимическое, электрохимическое. Реакции КР: диспропорционирование, присоединение нуклеофилов, отщепление протона. Реакции АР: с донорами протонов, диспропорционирование, отщепление нуклеофугной группы. Комплексы с переносом заряда (КПЗ), их роль в химии. Ион-радикальные соли. Теория КПЗ. SET-Механизм в органических реакциях и его обнаружение методом ХПЯ. Примеры таких реакций. Одноэлектронный сдвиг. Механизм электрофильных перегруппировок к электроноизбыточному центру как одноэлектронный сдвиг.	15	1	6	4	4
Тема 7. Редкие интермедиаты Напряженные углеводороды. Тетраэдран, (1,1,1)пропеллан, циклопропен и его реакция с атомарным углеродом. Фуллерены. Циклические аллены; примеры реакций с их участием. 1,2-Циклогептадиен и бицикло[3.2.1]октатриен-2,3,6. Циклические ацетилены. Аценафтин. Арины и гетарины. Методы генерирования. Механизм отщепления-присоединения в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Циклобутадиен и его свойства.	15	2	7	3	3
ИТОГО	144	15	45	27	57

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем	Вид занятия	Образовательные технологии
Введение. Предмет и задачи курса. Общие представления о реакционной способности органических соединений. Основные направления и пути научных исследований при установлении механизмов органических реакций.	Лекция	Традиционные (фронтальная лекция)
Тема 1. Структура, реакционная способность и механизмы реакций Связи атома углерода. Распределение электронной плотности в органических молекулах. Строение и реакционная способность. Количественный учет полярных влияний заместителей. Константы заместителей. Классификация органических реакций. Классификация реагентов. Общая схема протекания реакций. Энергетика, кинетика и исследование механизмов реакций. Идентификация продуктов реакции.	Лекция Лабораторные работы	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач) Цифровые (показ презентаций) Групповая работа
Тема 2. Радикалы Алкильные радикалы; строение и основные способы генерирования. Обнаружение и установление строения свободных радикалов. Спектры ЭПР. Спин-ловушки. σ - и π -Радикалы. Основные радикал-радикальные реакции: рекомбинация, диспропорционирование. Окисление и восстановление свободных радикалов. Реакции свободных радикалов с молекулами. Цепной механизм и его ключевые стадии. Стабильные радикалы трифенилметанового ряда. Бирадикалы и их роль в фотохимических реакциях. Радикальное замещение. Радикальные реакции присоединения. Радикальная цепная полимеризация. Перегруппировки.	Лекция Лабораторные работы	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач) Цифровые (показ презентаций) Технология проблемного обучения Групповая работа
Тема 3. Карбены и нитрены Конфигурационные взаимодействия в карбенах. Синглетные и триплетные карбены, их геометрия, различимость по тесту Скелла. Строение метилена и диформетилена. Способы генерации карбенов: α -элиминирование, фото- и термораспад кетенов и диазоалканов, диазиридинов и других соединений.	Лекция	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач) Цифровые (показ презентаций)

<p>Реакции карбенов: присоединение к кратным связям, внедрение по связи С-Н, перегруппировки, димеризация.</p>	<p>Лабораторные работы</p>	<p>Групповая работа</p>
<p>Тема 4. Карбокатионы Карбониевые и карбениевые ионы. Генерация <i>трет</i>-бутильного катиона в суперкислых средах. Факторы, влияющие на стабильность карбониевых ионов. Аллильные, бензильные и полиарилметильные катионы. Катион тропилия и его свойства. Шкала стабильности карбониевых ионов pK_R^+. Объяснение стабилизирующего эффекта метильной, фенильной и циклопропильной групп, галогенов, кислород-, азот- и серусодержащих заместителей. Арениевые ионы как интермедиаты в электрофильном ароматическом замещении. Бромониевые ионы. Основные реакции карбониевых ионов: присоединение нуклеофилов, отщепление протона, перегруппировку. Неклассические карбокатионы. Норборнильный катион, его строение и перегруппировки.</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</p> <p>Групповая работа</p>
<p>Тема 5. Карбанионы Свободные карбанионы в газовой фазе. Их исследование методами ион-циклотронного резонанса и масс-спектрометрии высокого давления. Получение карбанионов в растворах в суперосновных средах. σ- и π-Карбанионы. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Контактные и сольватноразделенные ионные пары. СН-Кислоты. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Амбидентные анионы. Факторы, определяющие направление алкилирования енолят-ионов по углероду или кислороду.</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</p> <p>Групповая работа</p>
<p>Тема 6. Ароматические ион-радикалы Генерирование катион-радикалов (КР) и анион-радикалов (АР): химическое, фотохимическое, электрохимическое. Реакции КР: диспропорционирование, присоединение нуклеофилов, отщепление протона. Реакции АР: с донорами протонов, диспропорционирование, отщепление нуклеофугной группы.</p>	<p>Лекция</p> <p>Лабораторные работы</p>	<p>Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач)</p> <p>Цифровые (показ презентаций)</p> <p>Групповая работа</p>

<p>Комплексы с переносом заряда (КПЗ), их роль в химии. Ион-радикальные соли. Теория КПЗ. SET-Механизм в органических реакциях и его обнаружение методом ХПЯ. Примеры таких реакций. Одноэлектронный сдвиг. Механизм электрофильных перегруппировок к электроноизбыточному центру как одноэлектронный сдвиг.</p>		
<p>Тема 7. Редкие интермедиаты Напряженные углеводороды. Тетраэдран, (1,1,1)пропеллан, циклопропен и его реакция с атомарным углеродом. Фуллерены. Циклические аллены; примеры реакций с их участием. 1,2-Циклогептадиен и бицикло[3.2.1]октатриен-2,3,6. Циклические ацетилены. Аценафтин. Арины и гетарины. Методы генерирования. Механизм отщепления-присоединения в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Циклобутатиен и его свойства.</p>	<p>Лекция</p> <p>Лабораторные работы</p>	<p>Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач)</p> <p>Цифровые (показ презентаций)</p> <p>Групповая работа</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-1.1	<p>I. Для синтеза 4-<i>N</i>-метиламино-4'-цианоазобензола необходимо использовать:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>N</i>-метиланилин и хлорид <i>n</i>-цианофенилдиазония, рН=5; 2. <i>N</i>-метиланилин и хлорид <i>n</i>-цианофенилдиазония, рН=9; 3. цианобензол и хлорид <i>N</i>-метиламинофенилдиазония, рН=5; 4. цианобензол и хлорид <i>N</i>-метиламинофенилдиазония, рН=9. <p>II. Выберите ряд, в котором соединения расположены в порядке увеличения карбонильной активности:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. НСНО, СН₃СН₂СНО, СН₃СОСН₃, СН₃СН₂СОСН₃; 	<p>Три тестовых задания с выбором одного правильного решения. Три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл.</p> <p>1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p>

	<p>2. CH_3COCH_3, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, HCHO;</p> <p>3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, CH_3COCH_3, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, HCHO;</p> <p>4. CH_3COCH_3, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, HCHO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.</p> <p>III. Согласованная ориентация заместителей проявляется в соединении</p> <p>1. 4-нитробензойная кислота;</p> <p>2. 1-амино-3-цианобензол;</p> <p>3. 2-нитрофенол;</p> <p>4. 3-бромбензальдегид.</p>	
<p>ОПК-2.1</p>	<p>I. Установите соответствие между взаимодействующими веществами и типом возникающей в процессе реакции промежуточной частицы. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца.</p> <p>Вещества:</p> <p>1. ацетон и этилат калия;</p> <p>2. пропен и сероводород в присутствии H_2O_2;</p> <p>3. толуол и этанол, H_2SO_4;</p> <p>4. бромид фенилдиазония и анилин.</p> <p>Тип промежуточной частицы:</p> <p>А. свободный радикал;</p> <p>Б. карбокатион;</p> <p>В. карбоанион;</p> <p>Г. интермедиат не образуется, т.к. это синхронный механизм.</p> <p>II. В порядке уменьшения скорости электрофильного замещения расположены соединения в ряду</p> <p>1. толуол, нитробензол, бензойная кислота;</p> <p>2. нитробензол, толуол, бензойная кислота;</p> <p>3. толуол, бензойная кислота, нитробензол;</p> <p>4. бензойная кислота, нитробензол, толуол.</p> <p>III. Установите соответствие между процессом и его наиболее вероятным продуктом. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца.</p> <p>Процесс:</p> <p>1. свободнорадикальное бромирование пропана;</p> <p>2. свободнорадикальное гидробромирование пропена;</p> <p>3. свободнорадикальное бромирование пропена;</p> <p>4. электрофильное гидробромирование пропена.</p> <p>Продукт:</p> <p>А. 2-бромпропен;</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»</p> <p>3 балла – «4»</p> <p>4 балла – «5»</p> <p>Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 1 балл.</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»</p> <p>3 балла – «4»</p> <p>4 балла – «5»</p>

	<p>Б. 1,2-дибромпропан; В. 1-бромпропен; Г. 3-бромпропен; Д. 1-бромпропан; Е. 2-бромпропан.</p>	
ОПК-1.2	<p>I. Через образование карбокатионов протекает взаимодействие между следующими веществами. Выберите три правильных ответа. А. бромбензол и бромид этилмагния; Б. бромбензол и нитрующая смесь; В. пропен и бромоводород; Г. пропин и вода, HgSO₄; Д. пропин и этилат калия в этаноле; Е. бромэтан и аммиак в среде ацетона.</p> <p>II. Выберите три утверждения, характеризующие карбанионы. А. образуются в результате гетеролитического разрыва связей; Б. образуются в результате гомолитического разрыва связей; В. источником их образования являются С–Н-кислоты; Г. электроноакцепторные заместители стабилизируют карбанионы; Д. электронодонорные заместители стабилизируют карбанионы; Е. являются электрофильными реагентами.</p> <p>III. Наиболее вероятным интермедиатом в реакции электрофильного присоединения бромоводорода к 2-метилбутену-1 является:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{+}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ 2) $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 3) $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 4) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ 	<p>Правильно выбраны три ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p> <p>Правильно выбраны три ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»</p> <p>Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 1 балл.</p>

<p>ОПК-2.2</p>	<p>I. Установите соответствие между химическим процессом и необходимым оборудованием. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца.</p> <p>Процесс:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. экстракция; 2. перегонка в вакууме; 3. перегонка при атмосферном давлении; 4. высушивание. <p>Оборудование:</p> <ol style="list-style-type: none"> A. эксикатор; B. прибор Сокслета; V. колба Кляйзена; Г. колба Вюрца; Д. ареометр; E. колба Эрленмейера. <p>II. Роторный испаритель используют для:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. фракционной перегонки; 2. экстракции; 3. охлаждения; 4. упаривания жидкости в вакууме . <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. Установите соответствие между реагентами и механизмом реакции. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца.</p> <p>Реагенты:</p> <ol style="list-style-type: none"> 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. <p>Механизм реакции:</p> <ol style="list-style-type: none"> A. нуклеофильное замещение; B. нуклеофильное присоединение; V. электрофильное замещение; Г. электрофильное рприсоединение; Д. свободнорадикальное замещение; E. элиминирование. <p>III. Реакция азосочетания это:</p> <ol style="list-style-type: none"> 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; 	<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>

	4. реакция нуклеофильного замещения дезактивированного ароматического соединения с катионом арилдиазония.	
ОПК-1.2	<p>I. Легковоспламеняющимися жидкостями являются все соединения ряда:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ацетон, глицерин, диэтиловый эфир; 2. гексан, петролейный эфир, уксусная кислота; 3. этилацетат, ацетон, диэтиловый эфир; 4. глицерин, диоксан, тетрахлорметан. <p>Выберите один правильный ответ.</p> <p>II. Наименее токсичным веществом является:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ацетонитрил; 2. анилин; 3. бензол; 4. этилацетат. <p>Выберите один правильный ответ.</p> <p>III. Колба Кляйзена используется при проведении процесса:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. экстракция; 2. фильтрование; 3. перегонка при атмосферном давлении; 4. перегонка в вакууме. <p>Выберите один правильный ответ.</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.</p> <p>1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5»</p>

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.
2. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991.
3. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. М.: Мир, 2001.

4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
5. Гаврилова Г.В., Ворончихина Л.И. Избранные главы органической химии. Карбанионы и карбокатионы в органическом синтезе: Учеб. пособие. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2001.
6. Практикум по органической химии./Под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. М.: Высш. шк., 1989.
7. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972.
8. Пальм В. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974.
9. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических молекул. М.: Мир, 1974.
10. Костиков Р.Р., Беспалов В.Е. Основы теоретической органической химии. Л.: Химия, 1982.
11. Рейнгард В., Хофман В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.
12. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987–1988. Т. 1–4.
13. Керри Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981.
14. 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/наука_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

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. 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.

3. 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: $F > Cl > Br > I$?

4. 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.

5. 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?

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ ДЛЯ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

ЧАСТЬ А. Тестовые задания с выбором одного правильного ответа

При выполнении заданий этой части в бланке ответов №1 под номером выполняемого Вами задания (А1–А8) поставьте цифру, которая соответствует номеру выбранного вами ответа.

А1. В порядке уменьшения стабильности частицы расположены в ряду:

- 1) $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}$
- 2) $(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}$ $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$
- 3) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}$ $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$
- 4) $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$ $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$

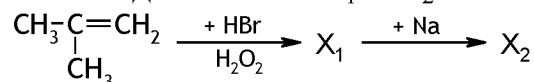
А2. Наиболее вероятным интермедиатом в реакции электрофильного присоединения бромоводорода к 2-метилбутену-1 является

- 1) $\text{CH}_3-\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
 |
 CH_3
- 2) $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 |
 CH_3
- 3) $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 |
 CH_3
- 4) $\text{CH}_3-\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
 |
 CH_3

А3. Наиболее вероятным продуктом электрофильного гидробромирования изопрена при $t=+80^\circ\text{C}$ является

- 1) 3-бром-2-метилбутен-1
- 2) 4-бром-3-метилбутен-1
- 3) 1-бром-2-метилбутен-2
- 4) 1-бром-3-метилбутен-2

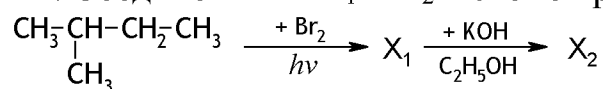
А4. Соединениями X_1 и X_2 в схеме превращений



являются соответственно

- 1) 2-бром-2-метилпропан и октан
- 2) 1-бром-2-метилпропан и 2,5-диметилгексан
- 3) 2-бром-2-метилпропан и 2,2,3,3-тетраметилбутан
- 4) 1-бром-2-метилпропан и октан

А5. Соединениями X_1 и X_2 в схеме превращений



являются соответственно

- 1) 2-бром-2-метилбутан и 2-метилбутен-1
- 2) 2-бром -2-метилбутан и 2-метилбутен-2
- 3) 1-бром-2-метилбутан и 2-метилбутен-1
- 4) 2-бром-3-метилбутан и 2-метилбутен-2

А6. Наиболее вероятным интермедиатом в реакции радикального присоединения бромоводорода к 2-метилбутену-1 является

- 1) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{H-CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H-CH}_3$

А7. В порядке увеличения скорости электрофильного бромирования расположены соединения в ряду

- 1) толуол, бромбензол, бензальдегид
- 2) бензальдегид, фенол, толуол
- 3) бромбензол, бензальдегид, толуол
- 4) бензальдегид, толуол, фенол

А8. Наиболее вероятным продуктом электрофильного гидробромирования изопрена при $t=+80^\circ\text{C}$ является

- 1) 3-бром-2-метилбутен-1
- 2) 4-бром-3-метилбутен-1
- 3) 1-бром-2-метилбутен-2
- 4) 1-бром-3-метилбутен-2

А9. Согласованная ориентация заместителей проявляется в соединении

- 1) 4-нитробензойная кислота
- 2) 1-амино-3-цианобензол
- 3) 2-нитрофенол
- 4) 3-бромбензальдегид

А10. Ряд, в котором реагенты расположены в порядке увеличения нуклеофильности

- 1) H_2O ; HO^- ; CH_3O^- ; S^{2-}
- 2) S^{2-} ; CH_3O^- ; HO^- ; H_2O
- 3) H_2O ; CH_3O^- ; HO^- ; S^{2-}
- 4) HO^- ; CH_3O^- ; S^{2-} ; H_2O

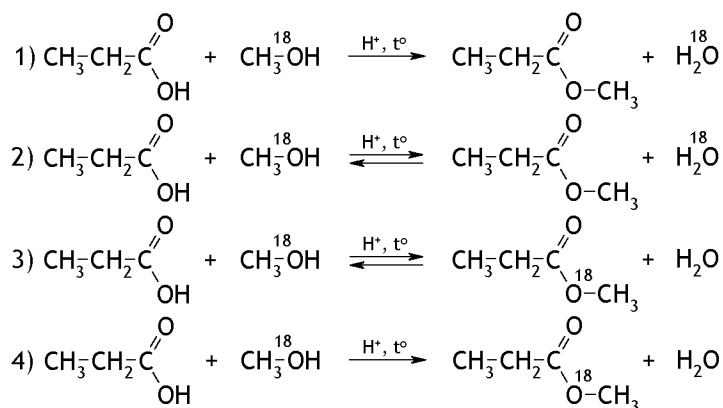
А11. Выберите ряд, в котором соединения расположены в порядке увеличения карбонильной активности:

- 1) HCHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
- 2) CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, HCHO

3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, HCHO

4) CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, HCHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

A12. Выберите вариант, в котором правильно записана схема реакции этерификации:



ЧАСТЬ В. Задания с кратким ответом

В заданиях В1–В2 на установление соответствия запишите в таблицу буквы выбранных Вами ответов, а затем получившуюся последовательность букв перенесите в бланк ответов №1. (Буквы в ответе могут повторяться)

В1. Установите соответствие между превращением и его механизмом.

ПРЕВРАЩЕНИЕ	МЕХАНИЗМ
1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4}$	А) A_E
2) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}}$	Б) A_N
3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{ROOR}}$	В) A_R
4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$	Г) S_E
	Д) S_N
	Е) S_R

1	2	3	4

В2. Установите соответствие между процессом и его наиболее вероятным продуктом.

ПРОЦЕСС	ПРОДУКТ
1) свободнорадикальное бромирование пропана	А) 2-бромпропен
2) свободнорадикальное гидробромирование пропена	Б) 1,2-дибромпропан
3) свободнорадикальное бромирование пропена	В) 1-бромпропен
4) электрофильное гидробромирование пропена	Г) 3-бромпропен
	Д) 1-бромпропан

1	2	3	4

Ответом к заданию В3 является последовательность букв. Запишите выбранные буквы в алфавитном порядке в бланк ответов №1.

В3. Для реакций, протекающих по мономолекулярному механизму нуклеофильного замещения, характерно:

- А) скорость реакции определяется концентрацией субстрата и концентрацией реагента
- Б) скорость реакции определяется только концентрацией субстрата
- В) наличие полярного апротонного растворителя
- Г) наличие полярного протонного растворителя
- Д) наличие неполярного апротонного растворителя
- Е) Вальденовское обращение
- Ж) это синхронный одностадийный процесс
- З) образование устойчивого интермедиата на скоростьлимитирующей стадии

**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
Механизмы гомолитических и	1. Получение и обнаружение свободных радикалов	Конспект
	2. Аутоокисление	

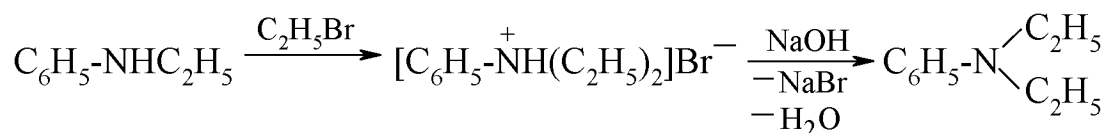
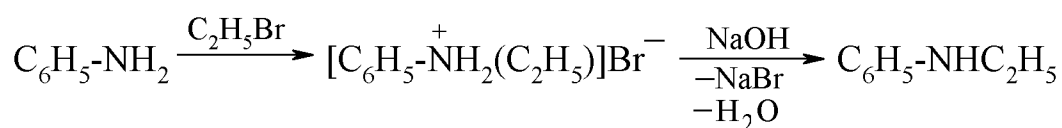
согласованных реакций		
II модуль		
Механизмы гетеролитических реакций	1. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения	Конспект, опрос, решение задач
	2. Влияние растворителей на механизм реакций нуклеофильного замещения	Конспект, опрос
	3. Термические реакции отщепления, родственные пиролизу сложных эфиров	Конспект, опрос
	4. Реакции нуклеофильного присоединения по кратным связям	Конспект, опрос
Карбены и нитрены	1. Получение и обнаружение свободных радикалов	Конспект
	2. Реакции карбенов	Конспект
Ароматические ион-радикалы	1. Комплексы с переносом заряда, их роль в химии.	Конспект, опрос

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторная работа

«Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода»

Синтез диэтиланилина



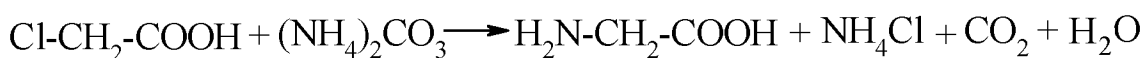
Реактивы: анилин свежеперегнанный 9,8 мл; бромэтан 21 мл; гидроксид натрия 13,3 г.

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°C и -38,8°C; $T_{кип}$ 215,5°C; ρ^{20}_4 0,9351 г/см³.

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 аминоксусной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Выход 6 г.

Для очистки аминоксусную кислоту 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 аминоксусной кислоты (глицина) 5,5 г.

Аминоксусная кислота (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

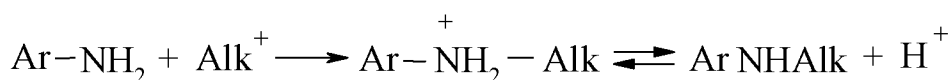
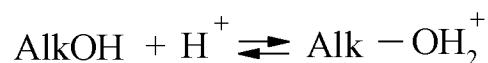
«Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду»

Алкилирование

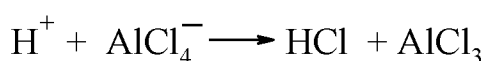
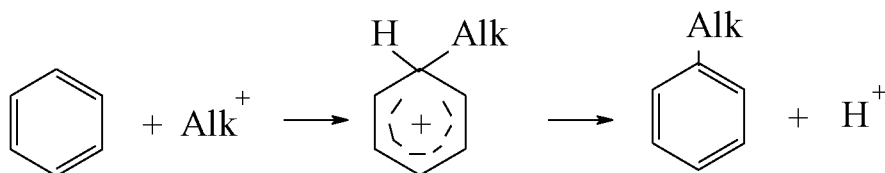
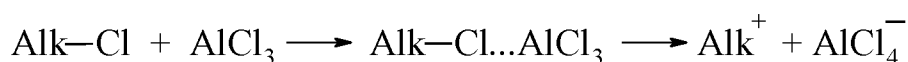
Реакциями алкилирования называют реакции, включающие замену атома водорода органического соединения алкильным радикалом. В зависимости от того, при каком атоме в молекуле происходит замещение водорода, различают N-, O- и C-алкилирование.

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 C-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.

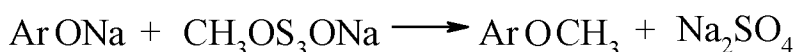
Значительное влияние на ход реакции оказывает соотношение амина и кислоты, которое может меняться от 20:1 до 1:1. Хлороводород вводят в реакцию в виде гидрохлорида амина. При использовании серной кислоты ее количество составляет 0,05–0,3 моль на моль амина. Выделяющуюся в процессе реакции воду удаляют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



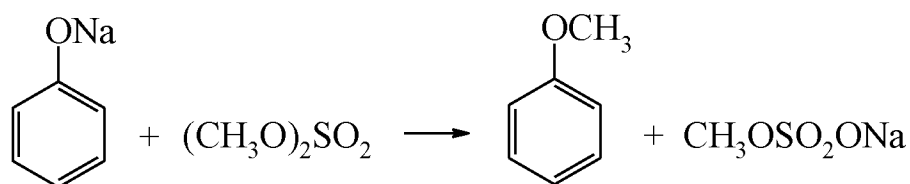
Перспективными алкилирующими агентами, особенно для фенолов, оказались галогеналкилы. В этом случае всего для реакции использовать феноляты натрия или калия.

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 анизола



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. Свободные радикалы. Методы генерирования. Устойчивость. Реакции свободных радикалов.
4. Цепной механизм, его стадии. Радикальное замещение. Радикальные реакции присоединения. Радикальная цепная полимеризация. Перегруппировки.
5. Карбены. Синглетные и триплетные карбены, их геометрия. Строение метилена и дифторметилена. Способы генерации карбенов.
6. Реакции карбенов. Реакции полимеризации, внедрения по кратным связям, внедрения, перегруппировки.
7. Нитрены и ионы нитрения. Примеры реакций с их участием.
8. Карбокатионы. Строение, стабильность карбокатионов. Способы генерирования.
9. Реакции с участием карбокатионов. Мономолекулярное нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.
10. Электрофильное замещение в ароматическом ряду.
11. Реакции электрофильного присоединения по кратным связям.
12. Карбанионы. Получение карбанионов в растворах в суперосновных средах. σ - и π -Карбанионы. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Реакции карбанионов.
13. Генерирование катион-радикалов (КР) и анион-радикалов (АР): химическое, фотохимическое, электрохимическое. Реакции КР: диспропорционирование, присоединение нуклеофилов, отщепление протона. Реакции АР: с донорами протонов, диспропорционирование, отщепление нуклеофугной группы.
14. Арины. Строение, способы получения. Реакции аринов. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

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