

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

Кафедра химических технологий имени проф. А. А. Хархарова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Составитель:
А. П. Михайловская

Санкт-Петербург
2023

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1

Вариант контрольной работы определяется последней цифрой номера зачетной книжки. Например:

Номер зачетной книжки 1 6 2 8 1 3 **5** - вариант 5;

Номер зачетной книжки 1 6 2 8 1 4 **0** - вариант 10.

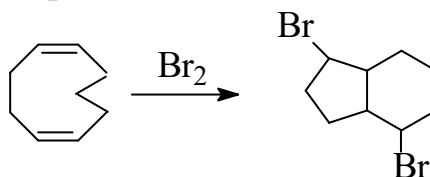
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Михайловская, А. П. Теоретические основы технологии органических и неорганических веществ. Механизмы органических реакций [Электронный ресурс]: учебное пособие / А. П. Михайловская. – СПб.: СПбГУПТД, 2022. – 89 с. – Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=202202, по паролю.
2. Теоретические основы технологии органических веществ. Основные понятия [Электронный ресурс]: методические указания / Сост. А. П. Михайловская. – СПб.: СПбГУПТД, 2020. – 39 с. – Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=202002, по паролю.
3. Темникова, Т. И. Курс теоретических основ органической химии. – М.: Химия, 1968. – 1008 с.
4. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб: Химиздат, 2017. – 943 с.

Вариант 1

1. Расположите алкилбромиды в ряд в соответствии с их реакционной способностью: бромистый неопентил, бромистый изопропил, бромистый *трет.* бутил, бромистый этил.
2. Нарисуйте три проекции Ньюмана по связи C₂–C₃ в (*R,R*)-2-бром-3-метилпентане. Приведите структуру продукта, который образуется при обработке этого соединения сильным основанием.
3. Рассмотрите реакцию взаимодействия HBr с пропиленом как реакцию A_E: изобразите механизм реакции через образование интермедиата; приведите схематично график изменения энергии системы (профиль реакции); выразите скорость реакции через концентрацию веществ.
4. Какие конформации и какое элиминирование (*син*-, *анти*-) дает *транс*-децен-5, а какие *цис*-децен-5?
5. Приведите продукты гидролиза 3-бромбутена-2 в условиях реакций S_N1 и S_N2, изобразив строение промежуточных частиц.

6. Известно, что трансаннулярные реакции характерны для соединений со средним размером цикла. Так, при бромировании 1,5-циклононадиена образуется бициклический дибромид:

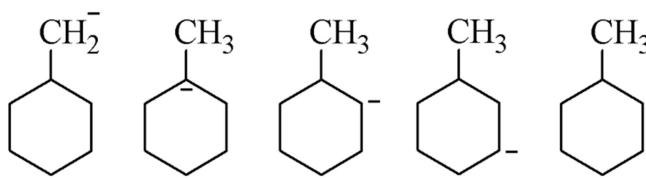


Предложите механизм образования 1,4-дибромоктагидро-1H-индена.

7. Предложите механизм реакции получения йодоформа из ацетона. Объясните, почему скорость реакции галогенирования ацетона не зависит от концентрации галогена.

Вариант 2

1. Какой карбанион является самым стабильным?



2. (*S*)-Бутан-2-ол медленно рацемизируется в разбавленной кислоте. Предложите механизм рацемизации.

3. Рассмотрите реакцию гидратации изобутилена как реакцию A_E : изобразите механизм реакции через образование интермедиата; приведите схематично график изменения энергии системы (профиль реакции); выразите скорость реакции через концентрацию веществ.

4. При дегидратации 3,3-диметил-2,2-бутанола 85%-й H_3PO_4 при 100 °C обнаружено три алкена: 2,3-диметил-2-бутен, 2,3-диметил-1-бутен и 3,3-диметил-1-бутен. Объясните почему, представив механизм реакции через образование интермедиата и 1,2-миграцию алкильной группы.

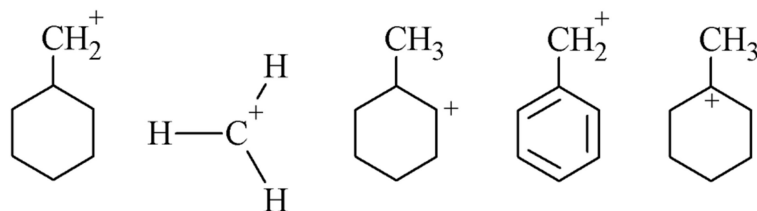
5. Напишите стадии инициирования и роста цепи реакций хлорирования пропилена и пропана, протекающих под действием УФ света. В каждом случае укажите механизм реакции, разрыв связи.

6. Предложите механизм реакции дегидратации *трет*-пентилового спирта, объясните образование изомеров. Схематично покажите роль серной кислоты в этой реакции. Какие еще водоотнимающие агенты можно использовать в реакции дегидратации гидроксисоединений?

7. Возможны ли для реакции получения фенола из хлорбензола (действие водного раствора щелочи при 400 °C) механизмы S_N1 и S_N2 , аналогичные механизмам реакций нуклеофильного замещения в алифатическом ряду?

Вариант 3

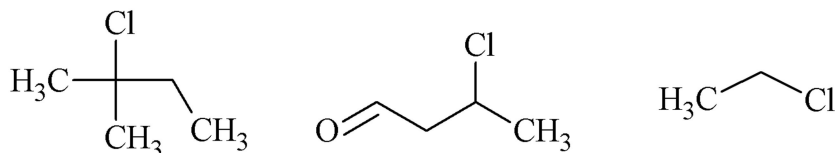
1. Расположите карбокатионы в ряд в соответствии с их стабильностью:



2. В результате каталитического гидрирования хирального углеводорода C_6H_{12} образуется ахиральный продукт C_6H_{14} . Какова структура исходного углеводорода?

3. Рассмотрите реакцию взаимодействия HCl с изобутиленом как реакцию A_E : изобразите механизм реакции через образование интермедиата; приведите схематично график изменения энергии системы (профиль реакции); выразите скорость реакции через концентрации веществ.

4. Сравните реакции дегидрогалогенирования следующих веществ:



Для каждого субстрата предложите наиболее вероятный механизм реакции ($E1$, $E1cB$, $E2$) и строение промежуточной частицы. Выделите стадию, которая определяет молекулярность реакции.

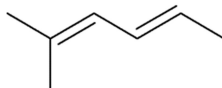
5. Радикальное хлорирование (*S*)-2-метил-1-хлорбутана дает смесь соединений: 2-метил-1,2-дихлорбутан и 2-метил-1,3-дихлорбутан. Приведите стереохимические формулы полученных соединений.

6. Покажите механизм превращения бензилового спирта в метилциклопентен-1.

7. Сравните реакции сульфирования и сульфатирования с точки зрения строения субстратов и продуктов реакций.

Вариант 4

1. Напишите структуру наиболее стабильного радикала, образующегося в результате отщепления атома водорода от соединения:

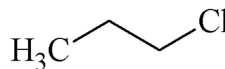
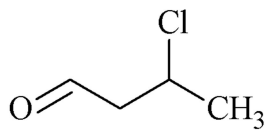
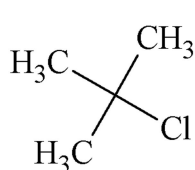


2. Приведите формулы всех изомеров с молекулярной массой C_6H_{12} , которые содержат циклобутановое кольцо. Укажите: 1) *цис*- и *транс*-изомеры, 2) хиральные соединения, 3) ахиральные соединения, 4) *мезо*-соединения, 5) энантиомеры, 6) диастереомеры.

3. Рассмотрите реакцию взаимодействия HCl с пропеном как реакцию A_E : изобразите механизм реакции через образование интермедиата; приведите

схематично график изменения энергии системы (профиль реакции); выразите скорость реакции через концентрацию веществ.

4. Сравните реакции дегидрогалогенирования следующих веществ:



Для каждого субстрата предложите наиболее вероятный механизм реакции (E1, E1cB, E2) и строение промежуточной частицы. Выделите стадию, которая определяет молекулярность реакции.

5. Гидролиз 2-бром-3-метилбутана и 2-бром-3,3-диметилбутана в условиях механизмов S_N1 и S_N2 приводит к получению изомеров. Приведите условия и механизмы реакций.

6. Почему в присутствии катализатора реакция присоединения малеинового ангидрида к антрацену протекает быстрее? Приведите другие реакции Дильса-Альдера с участием малеинового ангидрида.

7. Приведите примеры получения сложных эфиров с помощью реакций нуклеофильного ацилирования (реакция Черттэуэя, метод Айнхорна, способ Кляйзена) и амидов карбоновых кислот (метод Шоттена-Баумана).

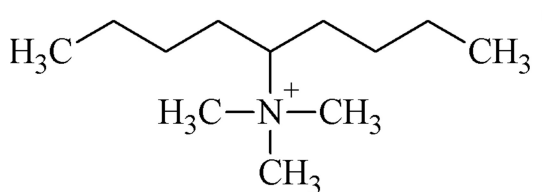
Вариант 5

1. Расположите соединения в порядке увеличения легкости их диссоциации на свободные радикалы: 2,2,3,3-тетраметилбутан; 2,2-диметил-3,3,3-трифенилпропан; гексафенилэтан; дифенил.

2. 1,2,3,4,5,6-Гексахлорциклогексан имеет восемь *цис, транс*-изомеров. Используя плоское строение циклогексанового кольца, напишите все эти изомеры. Укажите среди них хиральные и *мезо*-изомеры.

3. Напишите 1,2- и 1,4-аддукты реакции взаимодействия 3-метил-2-циклогексенона с метилмагнийбромидом.

4. С помощью формул Ньюмана объясните явление *син-, анти-*дихотомии и образование *цис-* и *транс*-децена-5 при элиминировании соединения:



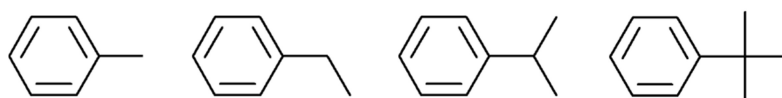
5. Напишите стадии инициирования и роста цепи реакций хлорирования изобутилена и изобутана, протекающих под действием УФ света. В каждом случае укажите механизм реакции, разрыв связи.

6. Приведите примеры электрофильного ацилирования (реакции Фриделя-Крафтса, Гаттермана-Коха, Реймера-Тимана, Кольбе-Шмитта) через образование σ -комплекса.

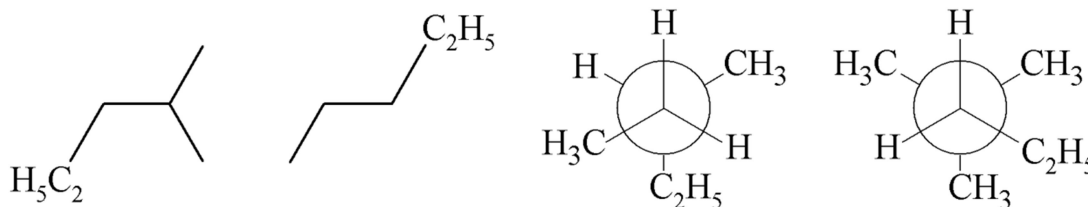
7. В результате реакции *n*-хлортолуола с амидом натрия в жидком аммиаке образуются изомерные толуидины: *m*-аминотолуол (62 %) и *p*-аминотолуол (38 %). Объясните это явление.

Вариант 6

1. Расположите соединения в ряд по увеличению реакционной способности в реакции радикального бромирования:

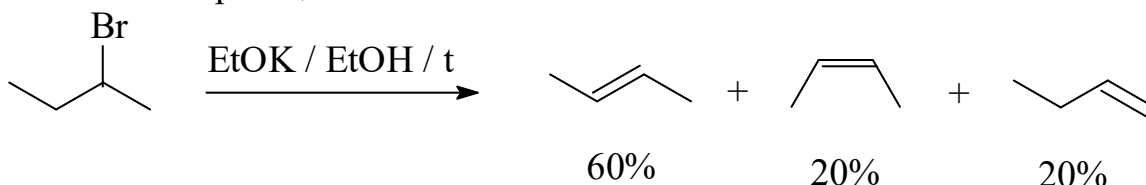


2. Назовите по номенклатуре IUPAC соединения:



3. Покажите механизмы реакций акролеина: а) гидратация; б) гидрогалогенирование.

4. При дегидрогалогенировании бромистого *втор.*-бутила образуется три алкена согласно реакции:



Объясните их образование, почему *транс*-продукта больше, чем *цис*-изомера?

5. Напишите структуру наиболее стабильных аренииевых ионов, образующихся в S_E реакциях хлорирования толуола и сульфирования хлорбензола. Приведите механизм реакции в обобщенном виде.

6. Какие реакции называют реакциями ацилирования? Какие реагенты используются в реакциях ацилирования?

7. Напишите реакции органического синтеза на основе пентаацетата D-глюкозы (получение ацетогалогенозы, фенольного глюкозида, глюкаля, глюкозена и глюкозана).

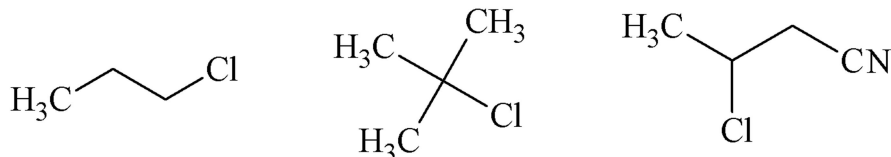
Вариант 7

1. Какое соединение – циклогепта-1,4-диен и цикlopента-1,3-диен – имеет бóльшую СН-кислотность? Ответ аргументируйте.

2. (*R,R*)-2-Бром-3-метилпентан изобразите проекциями Ньюмана по связи C₂–C₃ (три варианта). Какой продукт образуется при обработке этого соединения сильным основанием.

3. Напишите механизм реакции присоединения через строение интермедиата: этилмагниййодида к пропанал., гидразина к ацетону, д) синильной кислоты к 2-пентеналю, этанола к ацетальдегиду.

4. Сравните реакции дегидрогалогенирования следующих веществ:



Для каждого субстрата предложите наиболее вероятный механизм реакции (E1, E1cB, E2) и строение промежуточной частицы. Выделите стадию, которая определяет молекулярность реакции.

5. Напишите стадии инициирования и роста цепи реакций хлорирования этилена и этана, протекающих под действием УФ света. В каждом случае укажите механизм реакции, разрыв связи.

6. Приведите продукты элиминирования хлористого *трет.*бутила, их примерное соотношение и механизмы образования в зависимости от условий реакции: а) H₂O/EtOH/60 °C; б) EtOH; в) EtOK/EtOH.

7. Покажите механизм реакции сульфатирования высшего спирта, проиллюстрировав роль серной кислоты как реагента и как катализатора. Какие еще сульфатирующие агенты можно использовать для получения детергентов из высших спиртов?

Вариант 8

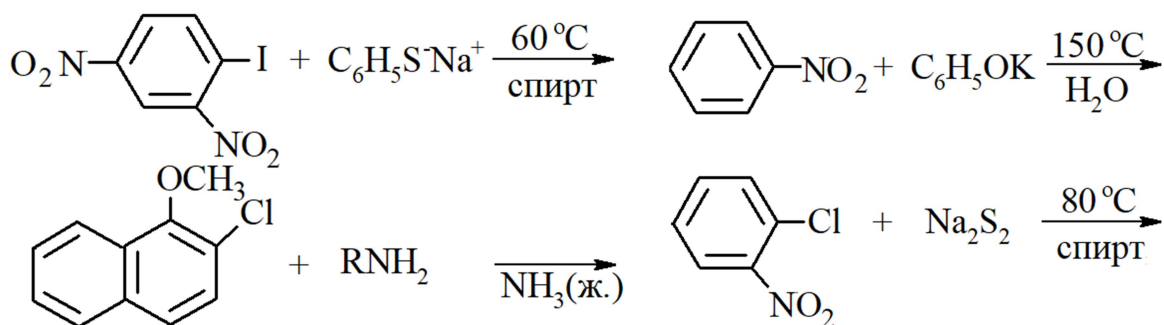
1. Для частицы C₅H₁₁ предложите структуры наиболее устойчивых частиц: карбокатиона, карбаниона, карборадикала.

2. Напишите для (*S*) и (*R*)-2-йодбутана клиновидные проекции и проекции Фишера.

3. Покажите цепной механизм свободно-радикального присоединения брома к изобутилену в присутствии бензоилпероксида и изопропилового спирта к этилену.

4. Какие карбены образуются при действии *n*.-BuLi в среде эфира на: хлороформ, хлористый метилен, бензальбромид, бромистый бензил. Напишите уравнения реакций.

5. Напишите продукты реакций:



6. Напишите реакции антрацена за счет *мезо*-углеродных атомов: окисление, восстановление, фотодимеризация. Охарактеризуйте поведение антрацена в реакциях с электрофильными реагентами (^+Cl , $^+\text{NO}_2$, $^+\text{SO}_3\text{H}$).

7. Реакции метилирования D-глюкозы. Проиллюстрируйте применение метода метилирования для определения пиранозного и фуранозного характера цикла моносахаридов.

Вариант 9

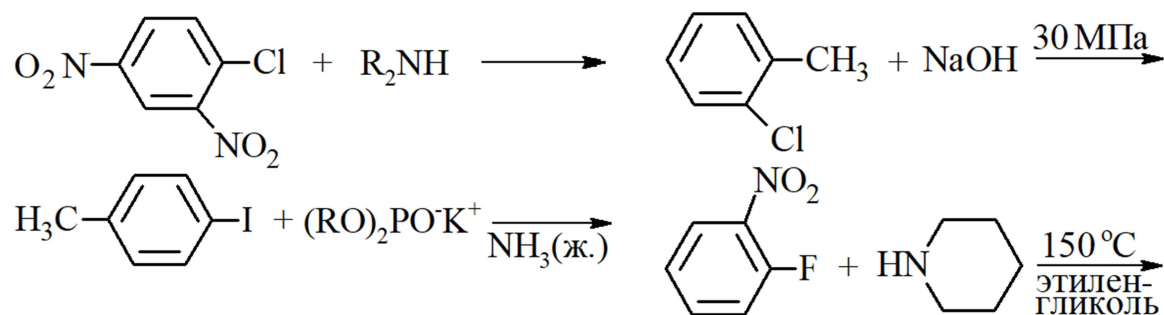
1. Для частицы C_4H_9 предложите структуры наиболее устойчивых частиц: карбокатиона, карбаниона, карборадикала.

2. Напишите четыре пространственных изомера 2-бром-2,4-гексадиена.

3. Напишите продукт реакции бромирования этилена с учетом конкурирующего действия растворителя: а) NaNO_3 , б) CH_3OH , в) NaCl .

4. Для *транс*-1-метил-4-этилциклогексана нарисуйте возможные кресловидные конформации и выберите более стабильный конформер. Отметьте аксиальные или экваториальные заместители.

5. Напишите продукты реакций:



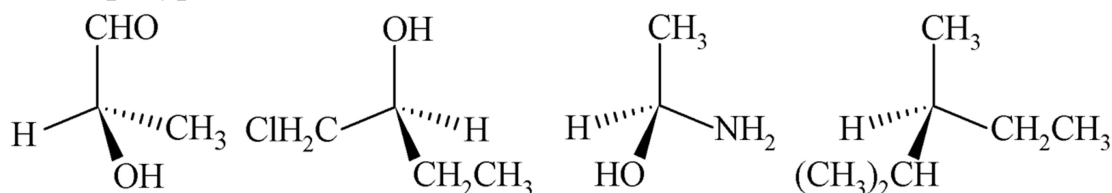
6. Предложите механизм реакции получения йодоформа из этанола.

7. Существование пиранозных и фуранозных циклов. Изобразите кресловидную конформацию пираноз, аксиальное и экваториальное расположение заместителей (на примере D-глюкопиранозы).

Вариант 10

1. Для частицы C_3H_7 предложите структуры наиболее устойчивых частиц: карбокатиона, карбаниона, карборадикала.

2. Назовите соединения по номенклатуре IUPAC с определением стереоконфигурации:



3. При бромировании циклогексена преимущественно образуется *транс*-1,2-дидромциклогексан, а при бромировании стирола – *цис*-1,2-дибромфенилэтан. Рассмотрев механизмы реакций, объясните почему.

4. Какой алкен образуется при пиролизе сложного эфира уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$? Напишите уравнение реакции.

5. Напишите структуру наиболее стабильных аренииевых ионов, образующихся в S_E реакциях нитрования фенола и хлорирования нитробензола. Приведите механизмы реакций в обобщенном виде.

6. Объясните причины повышенной активности α -водородных атомов альдегидов и кетонов. Напишите реакции карбонильных соединений с участием α -водородных атомов.

7. Объясните явление мутаротации, опишите обратимое взаимное превращение α, β -изомеров альдозы в растворе. Какой изомер D-глюкозы (α - или β -) получается в условиях выполненного Вами синтеза, каковы условия для получения его аномера?

ВОПРОСЫ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

1. Механизм электрофильного присоединения галогеноводородов к алкенам. Правило В.В. Марковникова.
2. Механизм электрофильного присоединения галогенов к алкенам.
3. Механизм электрофильного присоединения воды к алкенам.
4. Механизм радикального присоединения Cl_2 и SO_2Cl_2 к алкенам.
5. Механизм радикального присоединения HBr и CCl_4 к алкенам.
6. Механизм радикального присоединения ROH и RCHO к алкенам.
7. Примеры реакций нулеофильного присоединения к алкенам.
8. Реакционная способность карбонильной группы в реакциях присоединения.
9. Механизм нуклеофильного присоединения HCN , NH_2OH , H_2O , PCl_5 к альдегидам и кетонам.
10. Альдольная конденсация (механизмы в зависимости от pH среды).
11. Гидролиз азометинов.
12. Реакции присоединения к сопряженным алкадиенам.
13. Реакции Дильса-Альдера в органическом синтезе.
14. Реакции присоединения к сопряженным непредельным альдегидам и кетонам.
15. Реакции присоединения к эпоксидам.
16. Классификация реакций элиминирования по относительному расположению атомов углерода, от которых происходит отщепление.
17. Общая характеристика реакций E1 , E1cB , E2 (механизм и скорость реакции).
18. E1 -элиминирование.
19. E1cB -элиминирование.
20. E2 -элиминирование.
21. Элиминирование третичных аминов из гидроксидов тетраалкиламмония (правило Гофмана).
22. Механизмы E1 и E2 в сравнении.
23. Факторы, влияющие на выход продуктов реакции элиминирования.
24. Заторможенная и заслоненная конформации при E2 -элиминировании.
25. *анти*-Элиминирование производных циклогексана.
26. Теория напряженности в циклах. Содержание энергии циклоалканов
27. Стереохимия E2 -элиминирования галогеналкилов (*син*-, *анти*-дихотомия).
28. Стереохимия E2 -элиминирования соединений с двумя хиральными центрами.
29. Применение реакций элиминирования в органическом синтезе.

30. Радикальное элиминирование.
31. Классификация S_N реакций в алифатическом ряду по зарядному признаку.
32. Общая характеристика механизмов S_N1 и S_N2 (механизм, профиль, скорость реакции).
33. Рацемизация и вальденовское обращение.
34. Влияние растворителя на скорость S_N2 реакций.
35. Межфазный катализ на примере S_N реакций.
36. Ионизация субстрата при S_N1 реакциях.
37. Аллильное и внутримолекулярное нуклеофильное замещение.
38. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.
39. Классификация электрофилов в S_E реакциях в ароматическом ряду.
40. Строение σ - и π -комплексов в реакциях $S_E(\text{Ar})$.
41. Ориентирующее действие заместителей в ароматическом кольце с точки зрения строения аренииевого иона.
42. Реакции электрофильного замещения в алифатическом ряду. Сходство и отличие реакций S_E с реакциями S_N .
43. Нуклеофильное содействие в реакциях S_E .
44. Электрофильное и нуклеофильное ацилирование.
45. Реакции радикального замещения в алифатическом ряду.
46. Реакции перегруппировки: общие понятия, классификация по природе мигрирующей группы.
47. Сигматропные перегруппировки: механизм реакций, примеры [1,3]-, [1,5]-, [1,7]-, [3,3]-сигматропных перегруппировок.
48. Хелотропные реакции.
49. Прототропные перегруппировки с участием трехуглеродных систем с двойной связью.
50. Прототропные перегруппировки с участием трехуглеродных систем с тройной связью.
51. Прототропные перегруппировки с участием метиленазометиновых систем.
52. Кето-енольные и ендиольные таутомерные превращения.
53. Имино-енаминные и амидо-имидольные таутомерные превращения.
54. Нитрозо-оксимные и кольчато-цепные таутомерные превращения.
55. Перегруппировки, протекающие с 1,2-алкильной миграцией: реакции Вагнера-Меервейна и пинаколиновая перегруппировка.
56. Реакции перегруппировки, протекающие с расширением или сужением цикла: реакции Демьянова (дезаминирование циклических аминов), Фаворского (получение циклических кислот из α -галогенкетон).
57. Перегруппировка Бекмана (анти- и син-конформации оксимов).
58. Получение первичных аминов реакцией Гофмана.

59. Реакции перегруппировки, сопровождающиеся изменением атомного состава: примеры.

60. Реакции перегруппировки, сопровождающиеся сохранением атомного состава: примеры.