

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ в органическом практикуме

**Учебно-методическое пособие
для студентов университетов направления
04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01
«Фундаментальная и прикладная химия»**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ в органическом практикуме

**Учебно-методическое пособие
для студентов университетов направления
04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01
«Фундаментальная и прикладная химия»**

Томск
2018

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией
химического факультета

Протокол № 44 от 16.10.2017 г.

Председатель МК ХФ В.В. Хасанов

Пособие предназначено для использования в учебном процессе при подготовке по курсу «Органическая химия» студентов химических специальностей университетов, направления подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». Пособие представляет собой сборник вопросов по реакциям алкилирования и ацилирования органических соединений по атомам углерода, азота и кислорода, широко применяемых в промышленности при получении большой группы химических соединений. Пособие предназначено для промежуточного контроля знаний студента в процессе обучения, как самостоятельно, так и преподавателем, охватывает многие аспекты реакций алкилирования и ацилирования, включая задачи по реакционной способности, направлению реакций и основным закономерностям их протекания.

СОСТАВИТЕЛИ:

Куряева Т.Т.

Макарычева А.И.

Хасанов В.В.

Методические указания для студентов и преподавателей по использованию пособия в процессе обучения

Реакции алкилирования и ацилирования являются важнейшим инструментом по превращению ароматических углеводородов, а также спиртов, фенолов и аминов в производные бензола (алкил- и ацил-бензолы), сложные эфиры, амиды и другие классы органических соединений, которые не могут быть получены другими способами, а также для получения полупродуктов при синтезе более сложных соединений.

Ацилирование часто используют для защиты активной amino- или гидроксильной группы. Кроме защитных функций ацильные группы выполняют и роль регулятора химической активности молекулы, снижая электронодонорный эффект аминогруппы. Трудно переоценить роль защитного (временного) ацилирования в процессах синтеза соединений.

Усвоение материала предусматривает четкое понимание студентами сути реакций алкилирования и ацилирования, их общих черт и различий, закономерностей и путей дальнейшего превращения ацильных и алкильных производных.

Несмотря на то, что задачи имеют варианты ответов, при их решении требуется обосновать выбранные варианты ответов пояснениями в виде схем реакций и механизмов их протекания, а также их обоснованием, исходя из строения и реакционной способности, как ароматических соединений, так и спиртов, аминов и фенолов.

БИЛЕТ №1

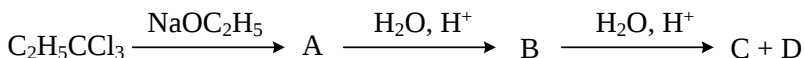
1. Какой ряд соответствует падению активности соединений в реакциях электрофильного ацилирования:

- 1.1. бензол > нитробензол > толуол > хлорбензол;
- 1.2. хлорбензол > нитробензол > бензол > толуол;
- 1.3. толуол > бензол > хлорбензол > нитробензол;
- 1.4. толуол > бензол > нитробензол > хлорбензол;
- 1.5. нитробензол > хлорбензол > бензол > толуол?

2. Бензол взаимодействует с уксусной кислотой в присутствии хлористого алюминия с образованием ацетофенона. Какое количество хлористого алюминия требуется для проведения реакции:

- 2.1. 1 моль AlCl_3 на 1 моль уксусной кислоты;
- 2.2. 2 моль AlCl_3 ;
- 2.3. 3 моль AlCl_3 ;
- 2.4. 4 моль AlCl_3 ;
- 2.5. 5 моль AlCl_3 ?

3. Расшифруйте схему превращений:



Какое соединение является сложным эфиром:

- 3.1. А;
- 3.2. В;
- 3.3. С?

Какое соединение является ортоэфиром:

- 3.4. А;
- 3.5. В;
- 3.6. С?

Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Каким путем можно получить эфир $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$:

- 4.1. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{H}^+)$;
- 4.2. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{OH}^-)$;
- 4.3. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{H}^+)$;
- 4.4. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} (\text{OH}^-)$;
- 4.5. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{I} (\text{OH}^-)$;
- 4.6. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ONa} + \text{CH}_3\text{Cl}$?

Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Действием каких реагентов на *n*-аминофенол можно получить парацетомол (*n*-N-ацетаминифенол):

- 5.1. CH_3COOH , AlCl_3 ;
- 5.2. CH_3COCl , AlCl_3 ;
- 5.3. CH_3COCl ;
- 5.4. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$;
- 5.5. CH_3COOH ?

БИЛЕТ №2

1. Почему бензойная кислота, нитробензол, бензонитрил, ацетофенон и бензальдегид не способны к алкилированию, а хлорбензол алкилируется в 10 раз труднее бензола (по механизму Фриделя-Крафтса):

- 1.1. разные механизмы реакций;
- 1.2. данные заместители дестабилизируют σ -комплекс;
- 1.3. низкая электрофильная активность атакующих частиц;
- 1.4. алкилирование идет только в ароматических системах с заместителями I рода;
- 1.5. алкилирование идет в ароматических системах с заместителями II рода?

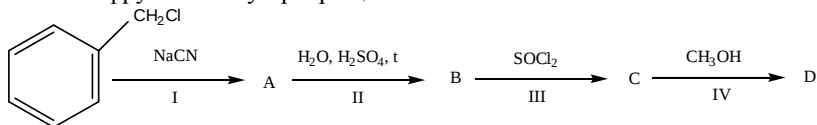
2. Укажите соединения, алкилирующие спирты и фенолы по способу Вильямсона:

- 2.1. C_2H_5ONa ; 2.2. $(CH_3)_2SO_4$; 2.3. C_2H_5Cl ;
2.4. $C_6H_5SO_2OCH_3$; 2.5. CH_3COCl ; 2.6. C_6H_5Cl ;
2.7. CH_3COCl ; 2.8. $ClCH_2COOH$?

3. В чем состоят преимущества реакций ацилирования ароматических соединений по сравнению с реакциями алкилирования:

- 3.1. мягкие условия протекания; 3.3. отсутствие ди- и полизамещения;
3.2. необратимость; 3.4. значимость получаемых продуктов; 3.5. региоспецифичность?

4. Расшифруйте схему превращений:



Назовите стадии ацилирования:

- 4.1. I; 4.2. II; 4.3. III; 4.4. IV.

5. С какими из следующих реагентов будет взаимодействовать бензойная кислота по карбоксильной группе:

- 5.1. KOH ; 5.2. NH_3 , t; 5.3. HNO_3 , (H_2SO_4) ;
5.4. CH_3Cl ; 5.5. PCl_5 ; 5.6. C_3H_7OH ; H_2SO_4 .

БИЛЕТ №3

1. Назовите правильный ряд активности бромпроизводных в реакции Фриделя-Крафтса:

- 1.1. $\text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} > (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} > (\text{CH}_3)_3\text{CBr} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$;
1.2. $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} > (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$;
1.3. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br} > (\text{CH}_3)_3\text{CBr} > (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{Br}$;
1.4. $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} > (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_2=\text{CHBr}$?

2. Действием каких реагентов можно получить *n*-изопропилтолуол из толуола:

- 2.1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{BF}_3 + \text{HF}$; 2.2. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NaOH}$;
2.3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$; 2.4. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$;
2.5. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$; 2.6. $\text{CHCl}=\text{CHCH}_3 + \text{AlCl}_3$?

3. Укажите условия, наиболее благоприятные для получения простых эфиров из спиртов:

- 3.1. нагревание до 160–180 °С;
3.2. увеличение концентрации H_2SO_4 ;
3.3. нагревание до 130–140 °С;
3.4. уменьшение концентрации H_2SO_4 ;
3.5. увеличение длины углеродной цепи спирта;
3.6. наличие разветвленной углеродной цепи.

4. Расшифруйте схему превращений:



Что в итоге получится из анилина:

- 4.1. 2,6-диацетиланилин; 4.2. 2,4-диацетиланилин;
4.3. N-ацетиланилин; 4.4. 4-ацетиланилин;
4.5. N-ацетил-4-ацетиланилин.

5. Ацетамид можно получить способом:

- 5.1. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$; 5.2. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{NH}_3$;
5.3. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{NH}_3$ (избыток); 5.4. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NH}_3$;
5.5. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NH}_3$ (избыток).

Поясните выбранный вариант.

БИЛЕТ №4

1. Укажите правильный ряд активности алкилгалогенидов в реакции Фриделя-Крафтса:

1.1. $RI > RBr > RCl > RF$; 1.2. $RF > RCl > RBr > RI$;

1.3. $RCl > RBr > RI > RF$; 1.4. $RCl > RBr > RF > RI$?

Какова причина их разной активности?

2. Укажите реагенты О-алкилирующие спирты и фенолы по способу Вильямсона:

2.1. $(CH_3)_3CONa$;

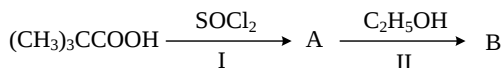
2.2. CH_3CH_2Cl ;

2.3. $C_6H_5CH_2Br$;

2.4. C_6H_5Br ;

2.5. $CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$.

3. Расшифруйте схему превращений:



Назовите стадию ацилирования:

3.1. I; 3.2. II.

Как изменится скорость реакции II, если триметилуксусную кислоту заменить уксусной:

3.3. увеличится; 3.4. уменьшится; 3.5. останется без изменения.

4. При взаимодействии бензойной кислоты с этанолом в кислой среде образовался сложный эфир.

а) Если исходный спирт содержит O^{18} , то где он будет обнаружен:

4.1. в эфире; 4.2. в H_2O .

б) Если O^{18} содержится в сложном эфире, то какой кислород будет изотопом:

4.3. «алкильный»; 4.4. «ацильный»?

5. Назовите продукт реакции $(C_2H_5)_3CBr + CH_3OH \rightarrow$:

5.1. 3-метокси-3-этилпентан; 5.2. 3-метил-3-этоксипентан;

Какой механизм можно предложить для данной реакции:

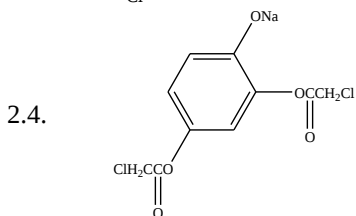
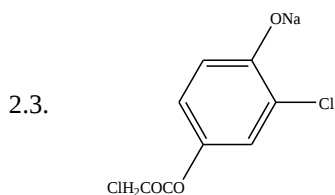
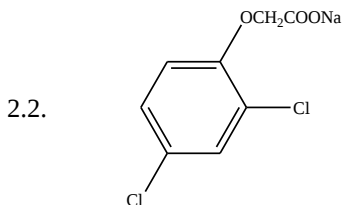
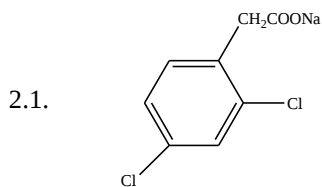
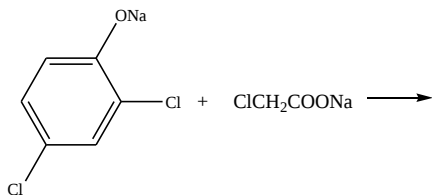
5.3. S_N2 ; 5.4. S_N1 ; 5.5. $E1$; 5.6. $E2$?

БИЛЕТ №5

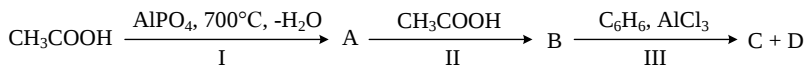
1. Какие реагенты могут алкилировать бензол:

- 1.1. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{FeCl}_3$;
- 1.2. $\text{CHCl}=\text{CHCH}_3 + \text{FeCl}_3$;
- 1.3. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{H}_3\text{PO}_4$;
- 1.4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HF}$;
- 1.5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$;
- 1.6. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} + \text{AlCl}_3$;
- 1.7. циклогенсен + H_3PO_4 ?

2. Найдите продукт, образующийся в реакции:



3. Расшифруйте схему превращений:



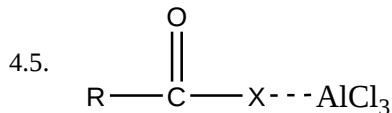
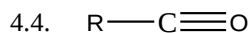
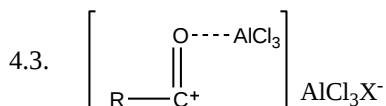
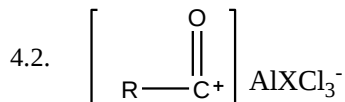
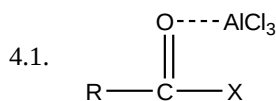
Какая стадия является реакцией ацилирования:

- 3.1. I;
- 3.2. II;
- 3.3. III?

Какой продукт будет ангидридом кислоты:

- 3.4. A;
- 3.5. B;
- 3.6. C;
- 3.7. D?

4. Какая частица играет роль электрофильного реагента в реакции ацилирования Фриделя-Крафтса:



5. Для какой кислоты в реакции с метиловым спиртом скорость этерификации наибольшая:

- 5.1. уксусная;
- 5.2. муравьиная;
- 5.3. изомасляная;
- 5.4. пропионовая;
- 5.5. триметилуксусная.

Ответ поясните.

БИЛЕТ №6

1. Какой ряд активности алкилбромидов в реакции Фриделя-Крафтса является правильным:

- 1.1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$;
- 1.2. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$;
- 1.3. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$;
- 1.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$?

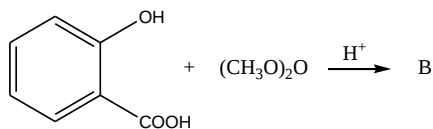
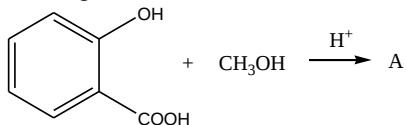
2. Расшифруйте схему превращений:



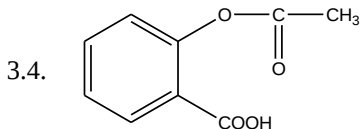
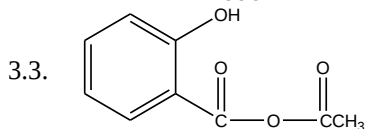
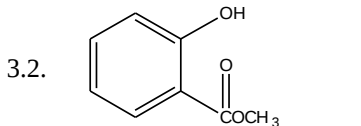
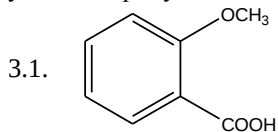
Назовите вещества А, В, С:

- 2.1. уксусная кислота;
- 2.2. уксусный ангидрид;
- 2.3. ацетофенон;
- 2.4. дицетилбензол.

3. Для реакций:



укажите продукты А и В:

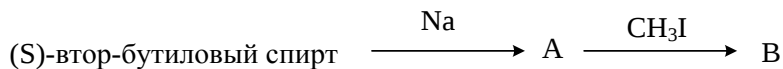


Какой формуле соответствует лекарственное средство «ацетилсалициловая кислота»?

4. Какими реагентами можно ацилировать метиламин:

- 4.1. уксусная кислота;
- 4.2. бромуксусная кислота;
- 4.3. метиловый эфир бензолсульфокислоты;
- 4.4. уксусный ангидрид;
- 4.5. хлорангидрид уксусной кислоты?

5. Укажите конфигурацию продукта (В), полученного в превращении:



- 5.1. (S);
- 5.2. (R);
- 5.3. рацемат;

При этом реализуется механизм:

- 5.4. $\text{S}_{\text{N}}1$;
- 5.5. $\text{S}_{\text{N}}2$.

БИЛЕТ №7

1. Найдите правильный ряд активности катализаторов Фриделя-Крафтса в реакции ацилирования:

- 1.1. $\text{BF}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3$;
- 1.2. $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{SnCl}_4$;
- 1.3. $\text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{BF}_3 > \text{SnCl}_4$;
- 1.4. $\text{AlCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{BF}_3$.

2. Укажите реагенты, О-алкилирующие спирты и фенолы:

- 2.1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$;
- 2.2. CH_2N_2 ;
- 2.3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$;
- 2.4. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3$;
- 2.5. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$.

3. Укажите наиболее вероятный продукт моноалкилирования бензола н-бутилхлоридом (AlCl_3):

- 3.1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 3.2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
- 3.3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$;
- 3.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$?

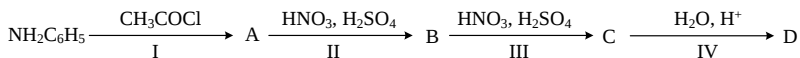
4. Расположите в ряд по легкости ацилирования бензойной кислотой (бензоилирования) спиртов: метанол (1), пропанол-2 (2); трет-пентильовый спирт (3); бутанол-2 (4):

- 4.1. $1 > 2 > 4 > 3$;
- 4.2. $3 > 4 > 2 > 1$;
- 4.3. $1 > 4 > 2 > 3$;

Для каких спиртов этот метод получения сложных эфиров непригоден:

- 4.4. первичных;
- 4.5. вторичных;
- 4.6. третичных?

5. Расшифруйте схему превращений:



На какой стадии осуществляется ацилирование:

- 5.1. I;
- 5.2. II;
- 5.3. III;
- 5.4. IV;
- 5.5. изменение ориентации при нитровании;
- 5.6. изменение донорных свойств аминогрупп;
- 5.7. защита аминогрупп?

БИЛЕТ №8

1. Найдите правильный ряд активности спиртов в реакции этерификации уксусной кислоты:

- 1.1. этанол > метанол > пропанол-1 > бутанол-1;
- 1.2. метанол > этанол > пропанол-1 > бутанол-1;
- 1.3. бутанол-1 > пропанол-1 > этанол > метанол;
- 1.4. пропанол-1 > бутанол-1 > метанол > этанол;
- 1.5. метанол > бутанол-1 > пропанол-1 > этанол;

Поясните выбранный ряд.

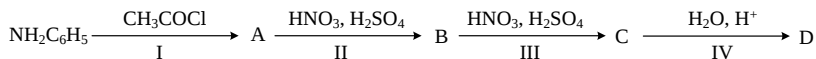
2. В каком случае получится О-ацильное производное фенола:

- 2.1. фенол + хлорангидрид уксусной кислоты;
- 2.2. фенолят натрия + хлорангидрид уксусной кислоты;
- 2.3. фенолят натрия + уксусная кислота;
- 2.4. фенол + уксусный ангидрид;
- 2.5. фенол + кетен (H^+)?

3. Укажите условия, наименее благоприятные для получения простых эфиров и увеличивающие выход алкена:

- 3.1. нагревание до 160–180 °С;
- 3.2. увеличение концентрации H_2SO_4 ;
- 3.3. нагревание до 130–140 °С;
- 3.4. уменьшение концентрации H_2SO_4 ;
- 3.5. увеличение длины углеродной цепи спирта;
- 3.6. наличие разветвленной углеродной цепи.

4. Расшифруйте схему превращений:



Какая стадия является алкилированием:

- 4.1. I; 4.2. II; 4.3. III; 4.4. IV.

Напишите формулу алкилоксониевой соли и продукта алкилирования алкилоксониевой солью.

5. Напишите уравнения реакций ацилирования анилина веществами:

- 5.1. уксусной кислотой (при нагревании); 5.2. ацетилхлоридом;
- 5.3. уксусным ангидридом;

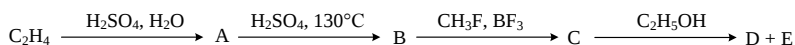
В каком случае скорость реакции наибольшая?

БИЛЕТ №9

1. Почему нельзя ацилировать соединения, содержащие в кольце электроноакцепторные группы:

- 1.1. ацильный катион сильно электрофилен;
- 1.2. ацильный катион слабо электрофилен;
- 1.3. данные заместители дестабилизируют σ -комплекс;
- 1.4. реакции электрофильного замещения идут только в ароматических системах с заместителями I рода;
- 1.5. реакции электрофильного замещения не идут в ароматических системах с заместителями II рода.

2. Расшифруйте схему превращений:



Какое из соединений является алкилоксониевой солью:

- 2.1. A; 2.2. B; 2.3. C; 2.4. D; 2.5. E?

3. Действием каких ацилирующих реагентов на анилин можно получить ацетаниlid:

- 3.1. ангидрид уксусной кислоты;
- 3.2. уксусная кислота при охлаждении;
- 3.3. уксусная кислота при нагревании;
- 3.4. хлорангидрид уксусной кислоты;
- 3.5. ацетат натрия?

В каком случае скорость реакции максимальна?

4. Каким образом можно увеличить выход эфира, образующегося при взаимодействии *m*-толуиловой кислоты и метанола в кислой среде:

- 4.1. избыток метанола;
- 4.2. избыток *m*-толуиловой кислоты;
- 4.3. увеличение температуры реакции;
- 4.4. азеотропная отгонка воды;
- 4.5. увеличение количества катализатора?

Поясните механизм реакции этерификации.

5. При получении анизол с помощью реакции нуклеофильного замещения (O-алкилирование) нужно использовать в качестве субстрата:

- 5.1. CH_3I ; 5.2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$; 5.3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 5.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$?

Использовать в качестве нуклеофила:

- 5.1.; 5.2.; 5.3.; 5.4?

Какой будет уходящая группа:

- 5.5. H_2O ; 5.6. I^- ; 5.7. HO^- ?

БИЛЕТ №10

1. Найдите правильный ряд активности спиртов в реакции этерификации:

- 1.1. пропанол-2 > пропанол-1 > этанол > метанол;
- 1.2. метанол > этанол > пропанол-1 > пропанол-2;
- 1.3. пропанол-2 > пропанол-1 > метанол > этанол;
- 1.4. пропанол-1 > метанол > этанол > пропанол-2;
- 1.5. этанол > пропанол-1 > пропанол-2 > метанол.

2. Каким путем можно получить бензилфениловый эфир:

- 2.1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 2.2. $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$;
- 2.3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH}$;
- 2.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
- 2.5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 2.6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$?

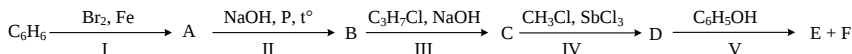
3. Какие экспериментальные данные подтверждают образование промежуточных σ -комплексов в реакциях ацилирования ароматических соединений:

- 3.1. инфракрасные спектры реакционной смеси;
- 3.2. спектры ядерного магнитного резонанса на протонах;
- 3.3. выделение σ -комплексов в индивидуальном виде;
- 3.4. ультрафиолетовые спектры реакционной смеси;
- 3.5. спектры комбинационного рассеяния?

4. Какие реагенты могут ацилировать бензол:

- 4.1. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \text{AlCl}_3$;
- 4.2. $\text{CH}_3\text{COCl} + 2\text{AlCl}_3$;
- 4.3. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$;
- 4.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$;
- 4.5. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{HCl} (\text{HBr}, \text{HI})$?

5. Расшифруйте схему превращений, укажите, на какой стадии происходит образование алкилоксониевой соли:



- 5.1. I; 5.2. II; 5.3. III; 5.4. IV; 5.5. V.

Напишите формулу продукта алкилирования алкилоксониевой солью.

БИЛЕТ №11

1. Каков механизм действия катализаторов в реакции Фриделя-Крафтса:

- 1.1. поляризация молекул реагента;
- 1.2. образование реакционноспособного карбокатиона?

Каким требованиям должны отвечать катализаторы:

- 1.3. быть кислотой Льюиса;
 - 1.4. быть кислотой Бренстеда;
 - 1.5. обладать электрононенасыщенностью?
2. Указать ряд, отражающий относительную реакционную способность ацилирующих агентов:
- 2.1. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COCl} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3$;
 - 2.2. $\text{CH}_3\text{COCl} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > \text{CH}_3\text{COOH}$;
 - 2.3. $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COCl}$;
 - 2.4. $\text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > \text{CH}_3\text{COCl} > \text{CH}_3\text{COOH}$;
 - 2.5. $\text{CH}_3\text{COCl} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > \text{CH}_3\text{COOH}$?

3. Ацилирование бензола ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 приводит к образованию моноацетилбензола. Почему реакция останавливается на получении моноацилпроизводных:

- 3.1. стерические препятствия для второй группы;
- 3.2. $[\text{CH}_3\text{CO}^+][\text{AlCl}_4^-]$ является слабым электрофилом;
- 3.3. ацильная группа дезактивирует молекулу?

4. Какие реагенты могут алкилировать спирты и фенолы:

- 4.1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, H_3PO_4 ;
- 4.2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, NaOH ;
- 4.3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, NaOH ;
- 4.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, AlCl_3 ;
- 4.5. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$?

5. Рассмотрите механизм реакции этерификации бензойной кислоты этиловым спиртом. Как изменится скорость реакции, если бензойную кислоту заменить уксусной:

- 5.1. уменьшится;
- 5.2. увеличится;
- 5.3. не изменится?

Это можно объяснить:

- 5.4. изменением механизма реакции;
- 5.5. увеличением силы кислоты;
- 5.6. уменьшением силы кислоты.

БИЛЕТ №12

1. Укажите правильный ряд активности алкенов в реакции алкилирования бензола:

- 1.1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{RHC}=\text{CH}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$;
- 1.2. $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{RHC}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$;
- 1.3. $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{RHC}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{RHC}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$;
- 1.4. $\text{RHC}=\text{CH}_2 > \text{RHC}=\text{CHR} > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$.

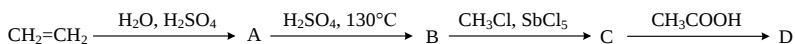
2. Укажите вещества с согласованной ориентацией заместителей в реакции электрофильного замещения:

- 2.1. 2-хлортолуол; 2.2. 3-хлортолуол; 2.3. 4-хлортолуол;
- 2.4. 2,3-дихлортолуол; 2.5. 2,5-дихлортолуол.

3. Какие соединения будут метилировать диазометан:

- 3.1. галогенводороды;
- 3.2. карбоновые кислоты;
- 3.3. алканы;
- 3.4. фенолы;
- 3.5. сульфокислоты?

4. Расшифруйте схему превращений:



Укажите, на какой стадии алкилоксониевая соль выступает в качестве алкилирующего агента:

- 4.1. 1; 4.2. 2; 4.3. 3; 4.4. 4; 4.5. 5?

5. Как влияет ацилирование аминогруппы в анилине на направление и скорость реакций электрофильного замещения:

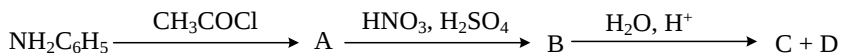
- 5.1. увеличивает скорость реакций;
- 5.2. уменьшает скорость реакций;
- 5.3. скорость реакций не изменяется;
- 5.4. изменяет ориентацию вступления заместителей;
- 5.5. ведет к полиацилированию?

БИЛЕТ №13

1. Какие особенности строения простых эфиров определяют их способность растворяться в холодной концентрированной серной кислоте:

- 1.1. простые эфиры представляют собой полярные соединения;
- 1.2. простые эфиры являются основаниями;
- 1.3. простые эфиры образуют водородные связи с серной кислотой;
- 1.4. простые эфиры представляют собой малополярные соединения;
- 1.5. при растворении в холодной серной кислоте простые эфиры образуют устойчивые соединения?

2. Расшифруйте схему превращений:



Какой продукт образуется по механизму электрофильного замещения:

- 2.1. А; 2.2. В; 2.3. С; 2.4. D;

по механизму нуклеофильного замещения:

- 2.5. А; 2.6. В; 2.7. С; 2.8. D?

3. Какие из перечисленных схем пригодны для получения пропилизопропилового эфира по Вильямсону:

- 3.1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} (\text{OH}^-)$;
- 3.2. $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} (\text{H}^+)$;
- 3.3. $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} (\text{OH}^-)$;
- 3.4. $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} (\text{H}^+)$;
- 3.5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} (\text{H}^+)$;
- 3.6. $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_3\text{H}_7$?

4. Какие реагенты можно использовать для N-алкилирования анилина:

- 4.1. CH_3OH ; 4.2. CH_3I ; 4.3. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$; 4.4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
4.5. CH_3OCH_3 ; 4.6. CH_2N_2 ?

5. Каким из перечисленных методов в реакциях кислот со спиртами можно сместить равновесия в сторону образования сложного эфира:

- 5.1. отгонка воды; 5.2. отгонка сложного эфира; 5.3. избыток одного из реагентов;
5.5. повышение температуры реакции;
5.6. увеличение количества катализатора?

БИЛЕТ №14

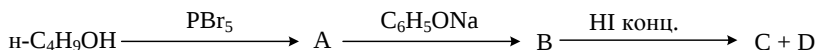
1. Покажите правильный ряд снижения скорости реакции с этанолом (в присутствии H_2SO_4):

- 1.1. бензойная > *o*-толуиловая > 2-изопропил-6-метилбензойная;
1.2. 2-изопропил-6-метилбензойная > *o*-толуиловая > бензойная;
1.3. *o*-толуиловая > бензойная > 2-изопропил-6-метилбензойная;

Скорость реакции определяется:

- 1.4. пространственным влиянием заместителей;
1.5. алкильными заместителями в орто-положении?

2. Расшифруйте схему химических превращений:



Назовите соединения С и D:

- 2.1. 1-йодбутан; 2.2. бутанол-1; 2.3. фенол; 2.4. бромбензол;

Какое соединение будет простым эфиром:

- 2.5. В; 2.6. С; 2.7. D?

3. Алкилирование ароматических углеводородов сопровождается:

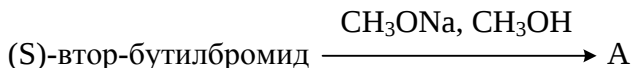
- 3.1. изомеризацией; 3.2. полиалкилированием;
3.3. окислением; 3.4. полимеризацией;

3.5. деалкилированием?

4. Укажите успешные пути получения этилацетата:

- 4.1. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4.2. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2 + \text{CH}_3\text{OH}$;
4.3. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4.4. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
4.5. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$?

5. Укажите конфигурацию продукта (А), получаемого в результате превращения:



- 5.1. (S); 5.2. (R); 5.3. рацемат?

При этом реализуется механизм:

- 5.4. $\text{S}_{\text{N}}1$; 5.5. $\text{S}_{\text{N}}2$.

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 3284 от «4» июля 2018 г. Тираж 50 экз.