1 лист.

Реакции к основным темам курса 10 класса (для запоминания), проф. класс.

- 1. Алканы (предельные, насыщенные). Общая формула C_nH_{2n+2} . М (C_nH_{2n+2})=(14n+2) Γ /моль, σ -связи, SP^3 -гибридизация, <109'28", тетраэдр.
- 1. р.галогенирования (р. замещения по радикальному механизму) проходит на свету:
- $R-H + Br_2 \rightarrow R-Br + HBr$ (галогены только в газообразном состоянии);
- 2. р. нитрования р. Коновалова (р. замещения, радик. мех-зм):

$$R-H + HO - NO_{2(pa36)} \longrightarrow R-NO_2 + H_2O$$

внимание: замещение атомов водорода у третичного атома (—с—) проходит легче, чем у вторичного атома(—с—) и тем более первичного атома (с—).

- 3. р. изомеризации (у C_4H_{10} и следующих) в присутствии *катализатора AlCl*₃: CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 — \longrightarrow CH_3 - CH_3 (CH_3)- CH_3
- 4. <u>крекинг</u> (разрыв связей между атомами углеродов, радик. мех-зм) под действием *температуры и катализатора*:

$$C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$

5. <u>р. элиминирования</u> — образование веществ с кратными связями за счет отрыва атомов или групп атомов: $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 \uparrow + 2H_2 \uparrow$ при **t=500^{\circ}C-1000^{\circ}C**

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2\uparrow + 3H_2\uparrow$$
 при **t=1000 $^{\circ}$ C-1500 $^{\circ}$ C** $2CH_4 \rightarrow 2C + 4H_2\uparrow$ при **t>1500 $^{\circ}$ C** (пиролиз)

- 6. р. ароматизации получение ароматических углеводородов за счёт отрыва атомов водородов в присутствии катализаторов: $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2 \uparrow$
- 7. <u>р. горения (+ $\mathbf{O_2}$)</u> $C_{\pi}H_{2\pi+2} + (3\pi+1)/2O_2 \rightarrow \pi CO_2 \uparrow + (\pi+1) H_2O + Q$ (экзотерм.)
- . р. окисления метана (+[O]) даёт продукты, в зависимости от условий:

$$CH_4$$
 из воздуха \rightarrow CH_3OH \rightarrow $HCHO$ \rightarrow $HCOOH$

- 8. <u>р. Вюрца («удвоение»)</u> $2CH_3Cl + 2Na \rightarrow 2NaCl + C_2H_{6}$, в кислой среде.
- 9. **получение алканов:** а) C+2H₂ \rightarrow CH₄ \uparrow под действием **эл.** *разряда*;
- б) $\mathrm{CH_3}\text{-}\mathrm{COONa} + \mathrm{NaOH} \to \mathrm{CH_4}\uparrow + \mathrm{Na_2CO_3}$ при спекании сухих веществ
- B) $Al_4C_3 + 12HOH \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3\downarrow$; Γ) $Al_4C_3 + 12HCl \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4AlCl_3$.
 - 2. Циклоалканы (предельные). Общая формула C_nH_{2n} . М (C_nH_{2n})= 14п г/моль, σ -связи, SP^3 -гибридизация, <от 60' до 109', цикл.
 - 1. <u>р. присоединения</u> (+ H_2 , + Br_2 ,+HI) у циклов с **3,4 5** атомами углерода $C_3H_6+Br_2=Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br;$
 - 2. <u>р. замещения</u> аналогично алканам (циклы с **6 и** > атомами углерода);
 - 3. <u>р. элиминирования</u> (дегидрирования) $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2 \uparrow (катализ:$ **Ni, t**)
 - 4. р. окисления на примере циклогексана сильным окислителем:

$$C_6H_{12} + 4[O] \rightarrow CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$
 | $CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ (адипиновая кислота)

3. Алкены (непредельные). Общая формула – C_nH_{2n} . М (C_nH_{2n})= 14п г/моль, σ - и π -связи, SP^2 -гибридизация, < 120', треугольник.

- 1.<u>р. присоединение</u> $\mathbf{H_2}$, $\mathbf{H}\Gamma$, Γ_2 и $\mathbf{H_2O}$ (разрыв C=C связи, электрофильный мех-зм)
- а) гидрогалогенирование: $CH_2 = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 CH_2Br$
- в случае несимметричной π -связи по правилу Марковникова ($\underline{\mathbf{H}}$ к $\underline{\mathbf{CH_2}}$):

```
2 лист
          CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3;
                                                           продолжение см. дальше.
<u>б) гидратация</u>:CH_3-C=CH_2 + HOH \rightarrow CH_3-C(OH)-CH_3 (в присутствии минерал кислот)
                      CH<sub>3</sub>
                                                 CH<sub>2</sub>
в) галогенирование (обесцвечивание раствора бромной воды – Вг<sub>2</sub>) – качественная
реакция на кратную связь, как и реакция с раствором КМпО4
CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2 - CH_2Br
<u>г)гидрирование</u>: CH_3-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3 (катализатор – Ni, t)
2.р. замещения (радикальный мех-зм) – замещение атома Н на соседнем с двойной
связью атоме углерода, при t=500^{0}C: CH_{3}-CH=CH_{2}+Cl_{2}\rightarrow ClCH_{2}-CH=CH_{3}+HCl_{3}
3.р. окисления:а) мягкое — холодным раствором KMnO_4(p. Bагнера)
        CH_2 = CH_2 + [O] + H_2O \rightarrow CH_2OH - CH_2OH (упрощенная запись)
      3CH_2 = CH_2 + 2KM\pi O_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH - CH_2OH + 2M\pi O_2 \downarrow + 2KOH
                  б)жесткое – кипящим раствором KMnO_4в кислой среде
          CH_3-CH=CH-CH_3 + 4[O] \rightarrow 2 CH_3-COOH
4.<u>р. полимеризации</u>: пСH_2=СH_2 → ( - СH_2-СH_2 - ) в кислой среде.
5.получение алкенов: a) C_7H_{16} \longrightarrow C_4H_{10} + CH_3 - CH = CH_2 (t, Kat);
б) CH_3-CH_2-CHBr-CH_3 + KOH_{(спирт)} \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3 + KBr + H_2O
в) CH_3-CH-CH_3 \to CH_3-CH=CH_2 + H_2O (t=150^0C, в кислой среде) по правилу Зайцева
         OH
г) CH<sub>2</sub>Br- CHBr-CH<sub>3</sub> + 2K \rightarrow CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub> + 2KBr – синтез Вюрца-Крафтса
д) CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + H2\uparrow в присутствии Kat - Cr_2O_3
```

4. Алкадиены (непредельные). Общая формула – $C_{II}H_{2II-2}$. **М** (C_nH_{2n-2})= (14п-2) г/моль, σ - и 2π -связи, SP^2 -гибридизация.

```
1. р. присоединения:
                                      \rightarrowCH<sub>2</sub>Br-CHBr-CH=CH<sub>2</sub> (присоединение по 1,2)
      CH_2=CH-CH=CH_2+Br_2\rightarrow
                                      \rightarrow CH<sub>2</sub>Br-CH=CH=CH<sub>2</sub>Br (присоединение по 1,4)
2. <u>р. полимеризации</u>: \pi CH_2 = CH - CH = CH_2 - (-CH_2 - CH = CH - CH_2 -) в кислоте
3. диеновый синтез – р. Дильса-Альдера- р.циклизации
    CH_2-CH=CH-CH_2 + CH_2=CH_2 \to C_6H_{10} при нагревании, под давлением.
4. получение алкадиенов:
a) CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2↑ при t, Kat – Cr_2O_3;
```

- б) $2C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+H_2\uparrow+2H_2O$ при **t, Kat Al₂O₃, ZnO** р. Лебедева.

```
5. Алкины (непредельные). Общая формула – C_nH_{2n-2}.
М (C_n H_{2n-2})= (14n-2) \Gamma/моль, \sigma- и 2\pi-связи, SP-гибридизация, линейное строение
                 обладают слабыми кислотными свойствами
```

```
1.р. электрофильного присоединения (медленнее, чем у алкенов) - \mathbf{Br_2}, \mathbf{H_2} и HCl
CH≡CH + Br_2 → CHBr=CHBr, далее CHBr=CHBr+ Br_2 → CHBr_2-CHBr_2
2.р. гидратации – р. Кучерова, в кислой среде, Kat - Hg^{2+}
любой алкин образует кетон CH_3-C \equiv CH + HOH \rightarrow CH_3-C (CH_3)=O,
        только ацетилен СН≡СН + НОН →СН3-СНО - альдегид
3. р. окисления раствором KM\pi O_4: R-C\equivC-R' + 3[O] + HOH \rightarrow R-COOH + R'-COOH
4.<u>р. гидрирования</u> CH_3-C\equiv CH + H_2 \rightarrow CH_3-CH=CH_2, далее CH_3-CH=CH_2+H_2 \rightarrow C_3H_8
```

3 лист

при нагревании, в присутствии катализатора - Pt, Pd

продолжение см дальше

5. слабые кислотные свойства у алкинов с **«концевой» кратной связью**:

2CH≡CH + 2Na \rightarrow 2NaC≡CNa + H₂, с аммиачным раствором оксида серебра CH≡CH + [Ag(NH₃)₂]OH \rightarrow AgC≡CAg + 4NH₃ + 2H₂O

6. <u>р. полимеризации</u>: $CH \equiv CH + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2$, *катализатор – NH₄CL* или р. Зелинского $3CH \equiv CH \rightarrow C_6H_6$, условия – активир-ый уголь (C_{akr} , t = 600°C)

7. a): $CaC_2 + 2HOH \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2\downarrow$; 6) $CaC_2 + 2HCL \rightarrow C_2H_2\uparrow + CaCL_2$;

в) $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 \uparrow + 3H_2$ при $t=1500^{\circ}$ C

6. Арены (непредельные, циклические, ароматические).

Общая формула — C_nH_{2n-6} , M (C_nH_{2n-6})= (14 π -6) Γ /моль, локализованное π -облако, SP^2 -гибридизация, **циклическое** строение



- 1. Р. электрофильного замещения:
- а) <u>галогенирование</u>: $C_6H_6 + CL_2 \rightarrow C_6H_5CL + HCL$, катализатор **ALCL**₃
- б) нитрование: $C_6H_6 + HO NO_2 \rightarrow C_6H_5 NO_2 + H_2O_5$, в присутствии H_2SO_4
- в) алкилирование р. Фриделя-Крафтса удлинение цепи атомов углерода $C_6H_6 + RCl \rightarrow C6H_5 R + HCl$, где $R C_nH_{2n+1}$ (радикалы), *катализатор* **ALCL**₃
- 2. р. присоединения в жёстких условиях свет, катализатор- Ni (присоединение
- H₂) a) $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ \bigcirc 6) $C_6H_6 + 3CL_2 \rightarrow C_6H_6CL_6$ Ha CBETY
- 3. для гомологов бензола:
- а) замещение атомов водорода в цикле $(\kappa amanusamopы \ FeBr_3 \ u \ H_2SO_4)$

 C_6H_5 - $CH_3+Br_2\to \underline{\mathbf{o}}$ - $C_6H_4(Br)CH_3+HBr$ в $\underline{\mathbf{oртo}}$ положении, т.е. 1-бром-2-метилбензол а также $\to \underline{\mathbf{n}}$ - $C_6H_4(Br)CH_3+HBr$ в $\underline{\mathbf{napa}}$ положении, т.е. 1-бром-4-метилбензол

помнить: <u>у гомологов бензола</u> замещение в цикле атомов водорода происходит с равной вероятностью в положении **2**, **4**, **6** относительно имеющегося радикала в присутствии катализаторов $\mathbf{FeBr_3}$ и $\mathbf{H_2SO_4}$.

- б) C_6H_5 - $CH_3 + 3HO NO_2 \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3 + 3H_2O$ 1-метил-2,4,6,-тринитробензол.
- в) <u>присоединение</u> 2 C_6H_5 - CH_3 + $5H_2 \rightarrow 2$ C_6H_{11} - CH_3 или \bigcirc - CH_3 , метилциклогексан.
- г) радикальное замещение в боковую цепь на свету:

$$C_6H_5$$
- $CH_3 + Br_2 \rightarrow C_6H_5$ - $CH_2Br + HBr$

д) окисление кислым раствором КМпО₄

 C_6H_5 - $CH_3+2[O] \rightarrow C_6H$ -COOH - упрощенная запись, полная запись: $5C_6H_5$ - $CH_3+6KM\pi O_4+9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5$ - $COOH+3K_2SO_4+6M\pi SO_4+14H_2O$ электронно-ионный баланс:

$$C_6H_5$$
- $CH_3^0 + 2H_2O^0 - 6e^- \rightarrow C_6H_5$ - $COOH^0 + 6H^+ \mid 5$
 $M\pi O_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow M\pi^{2+} + 4H_2O \mid 6$

4. получение аренов: а) $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2\uparrow$, условия: **t, P**, катализатор — $\mathbf{Cr_2O_3}$

б) $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2\uparrow$, условия: **t,** катализатор – **Pd**

в) $3CH \equiv CH \rightarrow C_6H_6$, условия – активир-ый уголь (C_{akr} , $t=600^{\circ}C$)

г) C_6H_5 -COONa + NaOH $\rightarrow C_6H_6$ + Na₂CO₃ при спекании сухих веществ.

4 лист

Кислородсодержащие соединения.

1. Одноатомные спирты - алканолы (предельные). Общая формула – R-OH или $C_nH_{2n+2}O$, M ($C_nH_{2n+2}O$)= (14n+18) r/моль,

Наличие гидроксогруппы - OH в молекулах спиртов проявляется в <u>слабых кислотных</u> и основных свойств.

- 1. проявляют кислотные свойства (только реакции с щелочными Me), убывающие от первичных к третичным спиртам: $2 C_2H_5OH + 2K \rightarrow 2 C_2H_5OK + H_2\uparrow;$
- 2. <u>слабые основные свойства</u>, возрастающие от первичных к третичным спиртам: $R-OH+HBr \rightarrow R-Br+H_2O$
- 3. <u>р. этерификации</u> взаимодействие с кислотами и образование сложных эфиров: H^+

RCOOH + HOR' \leftrightarrow RCOOR' + H₂O (в кислой среде);

- 4. р. окисления подкисленными растворами $KM\pi O_4$ или $K_2Cr_2O_7$: а) первичные окисляются в 2 стадии до кислот т.к. имеют 2 атома [H] на углероде при OH-группе:
- R CH_2 OH + [O] \rightarrow R CH_2 = O (альдегид); ...+ [O] \rightarrow R COOH (кислота); б) вторичные окисляются до <u>кетонов т.к. имеют 1 атом [H] на углероде при OH-группе:</u>

$$R - CH - OH + [O] \rightarrow R - C = O$$

$$R'$$

$$R'$$

- 5<u>. р. дегидратации</u> в присутствии *раствора* H_2SO_4 (Al₂O₃, H₃PO_{4 конц}) зависит от температуры:
- а) при $t > 150^{\circ}$ C внутримолекулярная (H_2 O отрывается от 1 молекулы):

 $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH (+H_2SO_4) \rightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O$, продукт - <u>алкен</u>

б) при $\mathbf{t} < 150^{\circ}\mathrm{C}$ – межмолекулярная ($\mathrm{H_{2}O}$ отрывается от 2 молекул):

$$CH_3 - CH_2 - OH + CH_3 - CH_2 - OH (+H_2SO_4) \rightarrow CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3 + H_2O$$
, продукт – простой эфир.

Различные классы спиртов дегидратируются при различных условиях:

первичные:
$$CH_2 - CH_2$$
 (конц. H_2SO_{4} при нагревании) $\rightarrow CH_2 = CH_2$ Н ОН

вторичные:
$$CH_2 - CH - CH_3$$
 (конц. H_2SO_4 при подогреве) $\rightarrow CH_2 = CH$
 H
 CH_3
 CH_3
 CH_3

третичные:
$$CH_2 - C - CH_3(_{KOHIL} H_2SO_{4 \text{ на холоде}}) \rightarrow CH_2 = C \\ | H OH CH_3$$

- 6.**Галогенирование:** в присутствии **PCl**₅, **SOCl**₂ или **HCL** $CH_3 CH_2 OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3 CH_2 Cl + SO_2 + HCL$
- 6. **Получение:** а) $CH_3 CH = CH_2 + HOH \rightarrow CH_3 C (CH_3)H OH (из алкенов);$

- б) R Br + NaOH (раствор) $\rightarrow R OH + NaBr$ (щелочной гидролиз галогеналканов);
- в) $R CHO + 2[H] \rightarrow R CH_2 OH$ (из альдегидов);
- г) $C \equiv O + 2H_2$ (t, p, ZnO) \rightarrow CH₃OH (из синтез-газа);
- д) $C_6H_{12}O_6$ (брожение) $\rightarrow C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$. см. продолжение.
- 7. **качественные реакции** на: a) предельные *одноатомные спирты* CuO, t $C_2H_5OH + CuO \rightarrow CH_3 CHO + Cu + H_2O$
- б) предельные **многоатомные спирты** \mathbf{Cu} (\mathbf{OH})₂, свежеприготовленный раствор 2 $\mathbf{CH_2}$ \mathbf{OH} + \mathbf{Cu} (\mathbf{OH})₂ \rightarrow ($\mathbf{CH_2}$ \mathbf{O})₂ \mathbf{Cu} + 2 $\mathbf{H_2O}$ | $\mathbf{CH_2}$ \mathbf{OH} ярко-синий раствор.
 - 2. Ароматические спирты фенолы (циклические, непредельные). Общая формула R-(OH) $_{\rm m}$ или $C_{\rm n}H_{\rm 2n\text{-}6\text{-}m}(OH)_{\rm m}$, $M~(C_{\rm n}H_{\rm 2n\text{-}6\text{-}m}(OH)_{\rm m}) = (14\text{п-}6 + 16\text{m})~\text{г/моль},$ $SP^2 \text{гибридизация}$
- 1. подвижность атома водорода и выраженные кислотные свойства –
- а) реакции с Me: $C_6H_5OH + K \rightarrow C_6H_5OK + 0.5H_2 \uparrow$;
- б) реакции со щелочами: $C_6H_5OH + KOH \rightarrow C_6H_5OK + HOH$;
- в) реакция с р-ром карбоната натрия (фенол в нём растворяется, но в отличие от обычных кислот не образует диоксида углерода):

$$C_6H_5OH(aq) + CO_3^2(aq) \longrightarrow C_6H_5O(aq) + HCO_3(aq)$$

- 2. <u>реакции с хлор-альдегидом</u>: $C_6H_5OH + CH_3CCIO \rightarrow C_6H_5 O C(CH3)O + HCl;$
- 3. р. электрофильного замещения протекают легче, чем у аренов:

$$C_6H_5OH + CH_3 - C = O \longrightarrow C_6H_5 - O - C = O + HC1$$

$$\begin{vmatrix} & & & & \\ & &$$

- а) реакция с раствором бромной воды 1-я качественная реакция на фенолы
- $C_6H_5OH + 3 Br_2 \rightarrow C_6H_2(OH)Br_3 \downarrow + 3HBr 2,4,6 трибромфенол (белая эмульсия)$
- б) реакция нитрования $C_6H_5OH + 3 HO NO_2 \rightarrow C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 3 HOH$ в присутствии H_2SO_4 получается 2,4,6 тринитрофенол,
- в) получение фенолформальдегидной смолы p. поликонденсации
- C_6H_5OH (фенол) + HCHO (формальдегид) $\rightarrow C_6H_4(OH) CH_2OH$ 1-я стадия; $n C_6H_4(OH) CH_2OH$ + $n C_6H_5OH$ $\rightarrow (C_6H_4(OH) CH_2 C_6H_4(OH))_n$ + n HOH.
- 4. реакция с раствором $FeCl_3$ 2-я качественная реакция на фенолы $3 C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow (C_6H_5O-)_3Fe + 3HCl$ (ярко-фиолетовый раствор).
- 4. Получение: а) из каменноугольной смолы;
- β C_6H_5 Br + KOH → C_6H_5 OH + KBr
- B) $C_6H_5 CH(CH_3)_2 + 2[O] \rightarrow C_6H_5 OH + (CH_3)_2CO$.
 - 3. Альдегиды. Общая формула R-C = О или C_nH_{2n} О. M_r (C_nH_{2n} О) =(14 π +16) H SP^2 – гибридизация
- 1. Реакции нуклеофильного присоединения:

а)
$$R - CHO + HCN \xrightarrow{-KCN} \to R - CH(OH) - C \equiv N;$$

б) $R - CHO + R'OH \xrightarrow{-H^+} \to R - CH - OH \xrightarrow{-R'OH} \to R - CH - OR' + H_2O$
 OR' (полуацеталь) OR' (ацеталь);
см. дальше

в)
$$R-CHO+NaHSO_3$$
 (:S $-ONa) \to R-CH-S-ONa$ OH OH $R-CHO+H_2-LiAlH_4 \to R-CH_2-OH$

Внимание: водород легко присоединяется по связи C=C и очень трудно — по связи C=O. **LiAlH**₄ восстанавливает связи C=O до C-OH, не затрагивая связь C=C.

 $CH_3 - C - H + H - O - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH - O - CH_3$, **LiAlH**₄ - алюмогидрид лития.

- 2. <u>Окисление:</u> легко окисляются в кислоты качественные реакции на альдегиды реакции «серебряного» и «медного» зеркала
- а) R CHO + $2 [Aq(NH_3)_2]OH \rightarrow R COO NH_4 + 2Aq \downarrow + 2NH_3 \uparrow + H_2O$: реактив $[Aq(NH_3)_2]OH реактив Толленса$
- 6) $R CHO + 2Cu(OH)_2 \rightarrow R COOH + Cu_2O \downarrow + 2H_2O$:

реактив Си(ОН)2 – реактив Фелинга

или упрощённо - $R - CHO + [O] \rightarrow R - COOH$

- 3. Получение: a) из спиртов $R-CH_2-OH+CuO-^t \rightarrow R-CHO+H_2O+Cu$
- б) из дигалогензамещённых алканов:

 $R - CHCl_2 + 2 NaOH \rightarrow R - CHO + 2 NaCl + H_2O$

4. Кетоны. Общая формула – R-C = О или
$$C_nH_{2n}$$
 О. M_r (C_nH_{2n} О) =(14 π +16) R SP^2 – гибридизация

- 1. Химические свойства отличаются от свойств альдегидов:
- а) **менее активны** в <u>реакциях нуклеофильного присоединения, чем альдегиды</u> (с цианидом водорода в присутствии цианида калия)

$$R - C = O + HCN \xrightarrow{-KCN} R - C (OH) - C \equiv N;$$

$$R$$

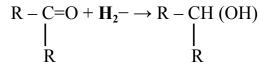
$$R$$

б) присоединение **реактива Гриньяра** – R – MqBr с образованием третичного спирта

$$R - C = O + R - MqBr \xrightarrow{-2HCl} R - C (OH) - R + MqCl_2 + HBr$$

$$\begin{vmatrix} & & & \\ & &$$

в) гидрирование кетонов с образованием вторичных спиртов



- г) окисление с трудом, не взаимодействуют с соединениями серебра и меди
- 2. <u>Иодоформный тест</u> если карбонильная группа связана со 2-ым атомом углерода от конца углеродной цепи (со щелочным раствором иода)

 $CH_3 - CO - R + I_2 \xrightarrow{OH-} R - COO^-(aq) + CHI_3(тв)$, жёлтый осадок, такой же, как и для $CH_3 - CH$ (OH)R.

- 1. Диссоциируют, т.е. являются донором катиона водорода слабые электролиты, самая сильная из них муравьиная НСООН
- $R-COOH \leftrightarrow R-COO^- + H^+$, сл-но, характерны свойства, типичные для кислот взаимодействие с Me, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот.
- 2. р.замещения группы OH на хлор, взаимодействие с хлоридом P(V)

 $R - COOH + PCl_5 \rightarrow R - C = O + POCl_3 + HCl$

- 3.межмолекулярная дегидратация в присутствии P₂O₅ или HPO₃
- $R COOH + H O CO R P2O5 \rightarrow R CO O CO R + H_2O$ (ангидрид к-ты),
- 4. р. этерификации образование сложных эфиров в присутствии H_2SO_4

 $R - COOH + H - OR' - \frac{H2SO4}{} \rightarrow R - CO - OR' + H_2O$

остаток кислоты ↓ остаток спирта

5. получение амидов в реакциях с раствором аммиака, при нагревании

 $\begin{array}{ccc} R-C=O+NH_3 \stackrel{t}{\longrightarrow} R-C=O+H_2O \\ & & | \\ OH & NH_2 \end{array}$

- 6. р. замещения атома водорода у <u> α </u>-атома (C) на атом брома, в присутствии $P_{\kappa p}$ $CH_3 CH_2 COOH + Br_2 {}^{P\kappa p} \rightarrow CH_3 CHBr COOH + HBr;$
- 7. **р.** дегидратации и гидрирование, в присутствии $LiAlH_4$ (см. «альдегиды»)

 $R - C = O + 2 H_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}}_4 \rightarrow R - CH_2OH + H_2O$ т.е. восстановление до спиртов.

8.Внимание: муравьиная кислота – самая сильная из органических кислот и сильный восстановитель,

отсюда следует:

- a) HCOOH ${}^{H_2SO_4} \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$;
- б) **р.** «зеркала» HCOOH + 2 [Ag(NH₃)₂]OH $-^{t}$ → 2 Ag \downarrow + (NH₄)₂CO₃ + 2NH₃ + H₂O или упрощенно HCOOH + Ag₂O $-^{t}$ → 2Ag \downarrow + CO₂↑ + H₂O;
- B) HCOOH + $Cl_2 \rightarrow CO_2 \uparrow + 2HCl$
- 9. **Получение**: а) из спиртов (окисление, т.е. + [O])
- $R CH_2 OH + [O] \rightarrow R CHO$ (альдегид) и дальше + $[O] \rightarrow R COOH$ (кислота);
- б) из альдегидов р. «серебряного и медного зеркала»

8 лист.

 $R - CHO + [Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t} Ag \downarrow + R - COONH_4 + H_2O + NH_3$

б) из реактива Гриньяра (R - MgBr) — р. элиминирования и гидратации (последовательное взаимодействие с \mathbf{CO}_2 и $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$):

 $R-MgBr+CO_2 \rightarrow R-COO-MgBr......+H_2O \rightarrow R-COOH+Mg$ (OH) Br

в) из трихлорзамещенного алкана (последовательное замещение атомов хлора на группы ОН из щелочей и дегидратация)

$$R - C (Cl)_3 + 2 NaOH \rightarrow 3NaCl + R - C(OH)_3.... \rightarrow R - COOH + H_2O$$

 $R - C (OH)_3$ – трёхатомный спирт – вещество очень слабое и нестабильное.

продолжение см. дальше

6. Сложные эфиры карбоновых кислот. Общая формула – R-C = O | O R'
$$M_r (C_n H_{2n+1} COO)(C_n H_{2n+1})' = (14n+46)$$

1. р. гидролиза: а) кислотного $CH_3COOCH_3 + HOH^{-H+} \rightarrow CH_3COOH + HOCH_3$ (спирт)

б) щелочного $CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$ р. гидролиза с H_2O идёт медленно, её катализируют (ускоряют) кислоты и щёлочи 2. р. восстановления, в присутствии $LiAlH_4$ с образованием 2-х спиртов: $R - COO - R' + 4 [H^+] \stackrel{LiAlH}{\longrightarrow} R - CH_2 - OH + R'OH$ (аналогично альдегидам); 3. Получение: а) р. этерификации $R - COOH + HOR' - {}^{H_2SO_4} \leftrightarrow R - COO - R' + H_2O$ особенность: медленная реакция, обратимая, с низким выходом.

б) **р. ацилирования** спирта хлоридом кислоты $CH_3COCl + HOCH_2CH_3 \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + HCl$ (р. быстрая, хороший выход).

Хлорангидриды и ангидриды кислот

Эти два вида производных карбоновых кислот химически очень активны.

<u>Хлорангидриды даже более активны, чем ангидриды</u>, и более летучи, что делает обращение с ними очень трудным. Они вступают в быструю реакцию на холоде с водой, аммиаком и с их производными, спиртами и аминами. В каждом случае атом водорода реагирующей молекулы замещается ацильной группой — это реакции ацилирования, а хлорангидриды и ангидриды кислот-ацилирующие агенты.

С хлорангидридами:

а) вода:	CH ₃ COCl + HOH	→ CH ₃ CO – OH	(кислота)	+ HCl;
б) спирт:	$CH_3COC1 + HOCH_2CH_3$	\rightarrow CH ₃ CO $-$ OCH ₂ CH ₃	(эфир)	+ HCl;
в) аммиак:	$CH_3COC1 + 2H-NH_2$	\rightarrow CH ₃ CO – NH ₂	(амид)	$+ NH_4Cl;$
г) амин:	CH ₃ COCl + HNHCH ₃	\rightarrow CH ₃ CO – NHCH ₃	(замещ. амид) + HCl;	
	\uparrow			
этот атом водорода замещается на ацильную группу.				

С ангидридами кислот:

а) вода: $CH_3COOOCCH_3 + HOH$ $\rightarrow CH_3CO - OH$ + CH_3COOH ; 6) спирт: $CH_3COOOCCH_3 + HOCH_2CH_3$ $\rightarrow CH_3CO - OCH_2CH_3$ + CH_3COOH ; в) аммиак: $CH_3COOOCCH_3 + H-NH_2$ $\rightarrow CH_3CO - NH_2$ + CH_3COOH ; $\rightarrow CH_3COOH$; $\rightarrow CH_3COOH$ 3 + CH_3COOH 4 - CH_3COOH 5 - CH_3COOH 6 - CH_3COOH 6 - CH_3COOH 6 - CH_3COOH 9 - CH

7. Углеводы. Общая формула – Cn (H_2O) m. Mr = 12n + 18m.

```
1. Глюкоза — альдегидоспирт CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO, т.е. имеет р. «зеркала»
CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO + 2 [Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t} CH_2OH - (CHOH)_4 - COO - NH_4 +
3NH_3 + H_2O + 2 Ag \downarrow
2. р. восстановления до многоатомных спиртов:
CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO + 2[H] \rightarrow CH_2OH - (CHOH)_4 - CH_2OH
                                                                             (сорбит);
3. синее окрашивание с Си(ОН)2, как у многоатомных спиртов;
4. р. межмолекулярной дегидратации со спиртами:
                                                            \rightarrow простые эфиры;
5. р. этерификации с альдегидами
                                                            \rightarrow сложные эфиры;
6. брожение: C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-\text{дрожжи}} 2 C_2H_5OH + 2 CO_2\uparrow
                                                              - спиртовое брожение;
              C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2 CH_3 - CH (OH) - COOH
                                                              - молочнокислое брожение.
 8. Азотсодержащие соединения – амины.
                                                           Общая формула – R- NH<sub>2</sub>,
R - NH - R или N(R)_3.
                                M_r (R-NH_2) = (14\pi+17)
1. Амины обладают основными свойствами, поэтому, как основания,
а) реагируют с водой:
                              R-N:H_2+H_2O \leftrightarrow [R-NH_3]^+OH^-
б) реагируют с кислотами: R-N:H_2+H^{\delta+}Cl^{\delta-} \leftrightarrow [R-NH_3]^+Cl^{-}
2. Реакция горения: 4 C_2H_5 + N:H_2 + 15O_2 \rightarrow 8CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 14H_2O.
3. Р. нитрирования (с HO – NO) проходит по-разному:
а) у первичных аминов:
R-NH_2+HO-NO(NaNO_2+HCl) \rightarrow R-OH+N_2\uparrow+NaCl+H_2O;
б) у вторичных аминов:
R_2 - NH + HO - NO (NaNO_2 + HCl) \rightarrow R_2N - N=O + NaCl + H_2O.
4. Анилин – ароматический амин с формулой C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - NH<sub>2</sub>
в реакции нитрирования:
C_6H_5 - NH_2 + HO - NO (NaNO_2 + HCl) \rightarrow [C6H_5 - N = N]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O;
5. Качественная реакция на анилин – реакция с раствором брома:
C_6H_5 - NH_2 + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3NH_2 \downarrow + 3 HBr
6. Получение аминов:
a) NH_3 + CH_3Cl \xrightarrow{-t} CH_3 - NH_2 + HCl;
б) R - NO_2 + 4 [H] \stackrel{\text{LiAlH}}{\longrightarrow} R - NH_2 + 2H_2O
7. Получение анилина:
) C_6H_5 - NO_2 + 6 [H] \xrightarrow{Fe + HCl} C_6H_5 - NH_2 + 2H_2O
                   9. Азотсодержащие соединения – аминокислоты
                     ...β
                             α
 Общая формула – R – СН - СООН
                                                M_r (к-ты) = (14\pi+75)
                             NH_2
1. Аминокислоты обладают амфотерными свойствами, поэтому реагируют:
                     H_2N - CH_2 - COOH + HCl
                                                     \rightarrow Cl [NH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> - COOH];
а) с кислотами
                     H_2N - CH_2 - COOH + NaOH \rightarrow NH_2 - CH_2 - COONa + H_2O.
б) с щелочами
2. Р. этерификации – взаимодействие со спиртами:
H_2N - CH_2 - COOH + C_2H_5OH - H_2N - CH_2 - COO - C_2H_5 + H_2O
3. Р. поликонденсации - взаимодействие кислот между собой с образованием
пептидов:
                                                                 пептидная связь
H_2N - CH_2 - COOH + H - N - CH_2 - COOH \rightarrow H_2N - CH_2 - CO - N - CH_2 - COOH
                                 Дипептид
                            Η
                                                                         Η
```

4. Получение: α- аминокислоты из α-хлорзамещенных карбоновых кислот

$$\begin{array}{c} R-CH-COOH+\textbf{2} \; H_3N \rightarrow R-CH-COOH+NH_4 \; Cl \\ & | \\ & Cl \end{array}$$

Окислительно – восстановительные реакции в органической химии.

А. Углеводороды.

- 3. $CH_2 = CH CH_2 CH_3 + KM\pi O_4 + H_2SO_4 \rightarrow HCOOH + CH_3COOH + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
- 4. $CH \equiv CH + KM\pi O_4 + H_2O \rightarrow H_2C_2O_4 + MnO_2 + KOH$
- $5.~C_6H_5-CH_3+KM\pi O_4+H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5COOH+MnSO_4+K_2SO_4+H_2O$

6.