**Закономерности протекания органических реакций**

**№1**. При хлорировании (галогенировании) алканов замещение атомов водорода происходит при атоме углерода, у которого меньше H (менее гидратированного):

 CH3 СH3

 | |

CH3 – CH2 – CH – CH3 + Cl2 → CH3 – CH2 – C – CH3 + HCl

 |

 Cl

[Со свободным **F2** взрыв, далее **Cl2**, **Br2** скорость снижается. Соотношение между скоростями замещения 1:3:4 при первичном, вторичном и третичном атоме углерода]

**№2**. Малые циклы ***неустойчивы*** и склонны к разрыву по реакциям присоединения:

 H2C CH2 CH2 – CH2 – CH2

 + Br2 → | |

 Br Br

 CH2

Обычные циклы ***очень устойчивы*** и вступают в реакции замещения:

 Br

 AlBr3

 + Br2 + HBr

 t

**№3**. Монобромзамещенное в **алкен**:

CH3 – CH2 – CHBr – CH3 + KOH(спирт.) → СH3 – CH = CH – CH3 + KBr + H2O

[при образовании алкенов (двойной связи) из вторичных спиртов или галогенпроизводных водород отщепляется **от** **менее** гидрированного атома углерода (**правило Зайцева**)]

Монозамещенное в **алкан**:

2CH3 – CH2Cl + 2Na → CH3 – CH2 – CH2 – CH3 + 2NaCl (**реакция Вюрца** – реакция получения симметричных гомологов (четных) алканов из галогеналканов при их сплавлении с натрием)

2CH3 - CHCl – CH3 + 2Na → CH3 – CH(CH3) – CH(CH3) – CH3 + 2NaCl

Монозамещенное в **спирт**:

CH3-CHBr-CH2-CH3 +KOH(водн) → CH3-CH(OH)-CH2-CH3 + KBr

C2H5Cl + NaOH → C2H5OH + NaCl

Дизамещенное в **алкен**:

H2C – CH - CH2 – CH3 + Mg → H2C = CH – CH2 – CH3 + MgBr2

 | |

 Br Br

CH2Br - CH2Br + Zn → H2C = CH2 + ZnBr2

Дизамещенное в **цикл**:

СH2 – CH2 – CH2 + Zn → CH2 – CH2 + ZnBr2

 | | \ /

 Br Br CH2

Дизамещенное в **алкин**:

CH2 – CH2 + 2KOH(спирт.) → HC≡CH + 2KBr + 2H2O (**реакция Савича**)

 | |

Br Br

CH3 – CHCl - CH2Cl + KOH(спирт.) → H3C-C≡CH + 2KCl + 2H2O

Дизамещенное в **спирт**:

CH2 – CH2 + 2NaOH(водн) → CH2 – CH2 + 2NaCl + 2H2O

 | | | |

Cl Cl OH OH

Дизамещенное в **альдегид**:

 Cl O

 / //

CH3 – CH + 2KOH(спирт.) → CH3 – C + 2KCl + H2O

 \ \

 Cl H

**№4**. **Правило Марковникова**: при присоединении галогенводородов (воды) к несимметричным алкенам по месту двойной связи, водород присоединяется к более гидрированному атому углерода, а галоген (гидроксид – анион) присоединяется **к менее** гидрированному атому углерода.

*Современная формулировка*: при присоединении полярных молекул к несимметричным алкенам по месту двойной связи *электроположительная* частица присоединяется **к более** гидрированному атому углерода, а *электроотрицательная* частица – **к менее** гидрированному атому углерода:

CH2 = CH – CH3 + HCl → CH3 – CH – CH3.

 |

 Cl

 H2O2

H3C – CH = CH2 + HBr H3C – CH2 – CH2

 |

 Br

(**ПРОТИВ** **правила МАРКОВНИКОВА в присутствии следов перекиси**)

**№5**. При монохлорировании получается одно монохлорпроизводное в случае, если молекула симметрична (одинаковое расположение радикалов):

 CH3 CH3 CH3 CH2Cl

 | | | |

СH3 – С – C – CH3 + Cl2 → H3C – C – C – CH3 + HCl

 | | | |

 CH3 CH3 CH3 CH3

 500˚

CH2 = CH – CH3 + Cl2 → CH2 = CH – CH2 – Cl

**№6**. Если молекула органического вещества содержит функциональную группу электроактивную, то влияние ее может быть против правила Марковникова:

 O O

 // //

СH2 = CH – C + HCl → CH2 – CH2 - C

 \ | \

 OH Cl OH

 **агрессия**

**№7**. При окислении ***первичных*** спиртов образуются альдегиды, при окислении ***вторичных*** – кетоны:

 O

 //

CH3-CH2-OH + CuO → CH3 – C + Cu + H2O

 перв.спирт \

 H

 альдегид

CH3 – CH – CH3 + CuO → CH3 – C – CH3 + Cu + H2O

 | ||

 OH O

 втор.спирт кетон

**№8**. Реакция замещения против правил присоединения:

 hν или 500˚С

СH3 – CH = CH2 + Cl2 CH2 – C = CH2 + HCl (свободно – радикальный разрыв σ) |

 Cl

**№9**. Падение старшинства:

 O O

 // // \

- С > - C > C = O > -OH > -NH2 > -NO2

 \ \ /

 OH H

Карбокси- -оксо -оксо -гидроксо -амино -нитро

кислота альдегид кетон спирт амин

>F > Cl > Br > J

**№10**. **Реакции при тройной связи**:

С аммиачным раствором оксида серебра(I) алкин дает дизамещенную соль серебра:

HC≡CH + 2Ag(NH3)2OH → AgC≡CAg + 4NH3 + 2H2O

Атом углерода у тройной связи при реакции с натрием замещается на него:

2HC≡C-CH3 + 2Na → 2Na-C≡C-CH3 + H2

***Реакция димеризации ацетилена – «сшивание» двух молекул:***

 димеризация

2HC≡CH CH2 = CH – C ≡ CH винилацетилен

 Hg2+

HC≡CH + H2O CH3COH р . **Кучерова**

Na – C ≡ C – Na + 2CH3Cl → CH3 – C ≡ C – CH3 + 2NaCl

HC ≡ C – CH3 + CuCl → HCl + CuC ≡ C – CH3 (пропиленид меди)

**№11. Реакции по бензолу и фенолу:**

C6H6 + 3H2 → C6H12 гидрирование бензола

 C = O

 O

 O – CH3 + 2NaOH → C6H5ONa + CH3COONa + H2O

 Щелочной гидролиз **эфира бензойной кислоты**

2C6H5OH + 2Na → 2C6H5ONa + H2

 O OH

 O2 ||

C6H6 + CH2 = CH – CH3 → CH2 – CH – CH3 → H3C – C – CH3+

O O

C6H5OH + Zn → C6H6 + ZnO (**перегонка фенола с цинковой пылью)**

 t

C6H5COONa + KOH → C6H6 + KNaCO3

 hν

CH3 – CH - CH3 + Cl2 → CH3 – CCl – CH3 + HCl (**действие кванта света при**

 **хлорировании гомологов бензола)**

 O

O

 Cl HO OH

 | / /

CH3 – CH – CH3 СH3 – C = CH2 CH3 – C – CH2

 KMnO4

 O

 O

O

 + KOH(спирт) →

 H2O

C6H5CCl3 + 4KOH → C6H5COOK + 3KCl + 3H2O

 С ≡ С – СH3 COOH

 O

 O

 + K2Cr2O7 + 4H2SO4 → Cr2(SO4)3 + K2SO4 + + CH3COOH + 3H2O

 Cl Cl

ортохлорфенилпропин ортохлорбензойная к-та

 Cl ONa

 O + 2NaOH → O + NaCl + H2O

 C = O C = O

 | OH | Cl

 O

O

 **+** PCl5→  **+** POCl3 + HCl

**№12. Реакции по спиртам**:

C2H5OH + CuO → CH3COH + Cu + H2O (**реакция «медного зеркала»)**

C2H5Cl + NaOH → C2H5OH + NaCl

**Реакция спирта с альдегидом:**

 O O – C2H5

 // /

СH3 – CH2 – OH + CH3 – C → CH3 – CH

 \ \

 H OH

 **дегидратация**

CH3 – CH2 – CH – CH3 CH3 – CH = CH – CH3 + H2O

 | **окисление**

 OH CH3 – CH2 – C – CH3

 ||

 O

CH3 – CH2OH + PCl5 → CH3 – CH2Cl + POCl3 + HCl

 t, kt

2C2H5OH → CH2 = CH – CH = CH2 + 2H2O + H2 (**реакция Лебедева**

**№13. Реакции по альдегидам, кетонам и карбоновым кислотам:**

CH3COH + 2**Cu(OH)2** → CH3COOH + Cu2O + 2H2O

 Cl

 |

CH3 – C – CH3 + PCl5 → CH3 – C – CH3 + POCl3

 || |

 O Cl

CH3 – C – CH3+ 2HJ → J2↓ + CH3 – CH – CH3

 || сильный |

 O в-ль OH

 0 +6 +2 +3

3R – CH – R’ + K2Cr2O7 + 4H2SO4 → 3R – C – R’ + Cr2(SO4)3 + K2SO4 + 7H2O

 | ||

 OH O

 O O

 // //

CH3 – C + 2Ag[(NH3)2]OH → CH3 – C + 2Ag + 3NH3 + H2O

 \ **реактив** \

 H **Толленса** ONH4

HCOOH + **2Ag(NH3)2OH** → 2Ag + CO2 + 4NH3 + 2H2O

HCOOH + 2**Cu(OH)2** → CO2 + Cu2O + 3H2O

 (сплав)

NaOH + CO → HCOONa

**№14. Реакции со сложными эфирами, углеводами, аминами, аминокислотами и белками**

Гидролизу подвергаются сложные эфиры, жиры, углеводы и белки.

C6H12O6 + 2HJ → J2 + C6H14 + H2O

глюкоза гексан

CH2(NH2)COOH + NaOH → CH2(NH2)COONa + H2O

C6H4(CH3)NO2 + 6KMnO4 + 9H2SO4 → 5C6H4(COOH)NO2 + 6MnSO4 + 3K2SO4 + 14H2O

CH3 – NH2 + HNO2 → CH3 – OH + N2 + H2O

 O O

 // //

 C C

 O

 O

 \ + PCl5 → O \ + POCl3 + HCl

 OH Cl

 NO2 NO2

**№15**. **KMnO4 в органической химии!**

В зависимости от среды продукты окисления непредельных углеводородов:

[**H2O**]: 3C2H4 + 2KMnO4 + 4H2O → 3CH2 – CH2 + 2MnO2 + 2KOH

 | |

 OH OH

(реакция ***Вагнера*** с образованием диолов (гликолей))

 O O

 \\ //

3C2H2 + 8KMnO4 + 4H2O → 3 C - C + 8KOH + 8MnO2

 / \

 HO OH

3СH3 – CH = CH2 + 2KMnO4 + 4H2O → 3CH3 – CH – CH2 + 2MnO2 + 2KOH

 | |

 OH OH

[**в соли**]: 3C2H2 + 8KMnO4 → 3KOOC – COOK + 8MnO2 + 2KOH + 2H2O

3R - C≡CH + 8KMnO4 → 8MnO2 + 3R – COOK + 2K2CO3 + CO2 + H2O

3HOOC – COOH + 2KMnO4 → 5CO2 + K2CO3 + 2MnO2 + 3H2O

3CH3COH + 2KMnO4 → 2CH3COOK + CH3COOH + 2MnO2 + H2O

 O

 //

3C2H5OH + 4KMnO4 → 3CH3 – C + 4MnO2 + KOH + 4H2O

 \

 OK

[**H+**]: C2H2 + 2KMnO4 + H2SO4 → 2CO2 + K2SO4 + 2MnSO4 + 4H2O

 CH3 O

 / //

O

5 + 6KMnO4 + 9H2SO4 → 5C6H5C + 3K2SO4 + 6MnSO4 + 14H2O

 \

 OH

5CH3OH + 6KMnO4 + 9H2SO4 → 5CO2 + 6MnSO4 + 3K2SO4 + 19H2O

C2H5 – CH = CH2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 → C2H5COOH + CO2 + 2MnSO4 + K2SO4 + 4H2O

5C6H5-C2H5 + 12KMnO4 + 18H2SO4 → 5C6H5COOH + 5CO2 + 12MnSO4 + 6K2SO4 + 28H2O

C6H5-CH=CH2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 → C6H5COOH + CO2 + K2SO4 + 2MnSO4 + 4H2O

5HCOH + 4KMnO4 + 6H2SO4 → 5CO2 + 2K2SO4 + 4MnSO4 + 11H2O

C6H4(CH3)NO2 + 6KMnO4 + 9H2SO4 → 5C6H4(COOH)NO2 + 6MnSO4 + 3K2SO4 + 14H2O

 С ≡ С – СH3 COOH

 O

 O

 + K2Cr2O7 + 4H2SO4 → Cr2(SO4)3 + K2SO4 + + CH3COOH + 3H2O

 Cl Cl

ортохлорфенил- ортохлор-

 пропин бензойная кислота

**[OH-]:** CH3 – CH = CH2 + 10KMnO4 + 13KOH → CH3COOH + 10K2MnO4 + K2CO3 + 8H2O

CH3 – CH = CH – C2H5 + 6KMnO4 + 10KOH → CH3COOK + C2H5COOK + 6K2MnO4 +6H2O

При окислении бензола – разрушение кольца; если при кольце есть заместитель, то сначала окисляется он:

 O2 O O O O O O

 \\ / \ // \\ / \ //

 V2O5, 400˚C С С + C - C

 бензол \ /

 HС=СH

 малеиновый щавелевый

 ангидрид ангидрид

 C = O

 O2 / \

С6H4(CH3)2 C6H4 O

 V2O5, 500˚ \ / (Фталевый ангидрид)

 C = O

**№16. Окисление алкенов в зависимости от условий:**

|  |  |
| --- | --- |
| в **жестких** условиях | в **мягких** условиях |
|  [O]H2C=CH2 CH2 – CH2 \ / O CH3 – C=OCH2 – CH2 \ | | HOH OH |  O O KMnO4 // //CH3-CH=CH-CH2-CH3 CH3- C + C2H5-C  \ \ H HCH3 – C = O + CH3 – CH2 – C = O \ \ H H |

***В зависимости от числа атомов водорода типы протекания реакций:***

|  |  |
| --- | --- |
| R2C=CR2 → 2R2C = O | R – HС = CH – R → 2R – C = O  \ R |
| 2R2C = C – H → R – С = O + R – C = O  \ \ \  R R OH кетоны | R – CH = CH2 → R - C = O + CO2 \ OH |
| R2C = CH2 → 2R2C = O + CO2 | CH2 = CH2 → 2CO2 |

[Один атом водорода превращается в кислоту, два – в CO2, радикал – в кетоны]

№17. Сплавление со щелочью калия/натрия:

H3C – C = O + KOH → CH4 + K2CO3

 \

 OK t

 C = O + KOH → + K2CO3

 O

 /

 O

 OK

 O = C – (CH2)2 – C = O + 2NaOH → C2H6 + 2Na2CO3

 / \

NaO ONa

**18.**

H3C – C ≡ C – CH3 + H2O → H3C – CH2 – C – CH3

 ||

 O

 CCl3 C = O

 | t / \

 O

 O

 + 4KOH (водн.) → OK + 3KCl + 2H2O

H – C = O + H3PO4 → H – C = O + KH2PO4

 \ \

 OK OH

H3C – CH – CH3 OH O

 | | ||

 O

 O

 + O2 → + H3C – C – CH3 (окисление аренов)

H2C = CH – CH = CH2 + Br2 → H2C – CH = CH – CH2

 | |

 Br Br

H2C = CH – CH = CH2 + 2Br2(изб.) → H2C – CH – CH – CH2

 | | | |

 Br Br Br Br

19.

CO + NaOH → H – C = O

 \

 ONa

H – C = O + H2SO4 → H – C = O + NaHSO4

 \ \

 ONa OH

20. R – CH – C = O + HNO2 → R - CH – C = O + N2 + 2H2O

 | \ | \

 NH2 OH OH OH

21. Взаимодействия неорганических соединений с органическими:

PCl3 + 2H2O → HPO2 + 3HCl

PCl5 + 4H2O → H3PO4 + 5HCl

H3C – C = O + PCl5 → H3C – C = O + POCl3 + HCl

 \

 OH

CH3 – CH2OH + PCl5 → CH3 – CH2Cl + POCl3 + HCl

 t, kt

 Cl

 |

CH3 – C – CH3 + PCl5 → CH – CH2 – CH3 + POCl3

 || |

 O Cl

 C = O C = O

 | OH | Cl

 O

O

 **+** PCl5→  **+** POCl3 + HCl

H3C – C = O + H2O → CH3 – C = O + HCl

 \ \

 Cl OH

H3C – C = O + NH3 → H3C – C = O + HCl

 \ \

 Cl NH2

 P2O5

H3C – C = O H3C – C ≡ N + H2O

 \

 NH2

22. Увеличение цепи за счет взаимодействия с цианидами:

H2C – CH2 H2C – CH2

 | | + 2KCN → | |

 Cl Cl N≡C C≡N

 O O

H2C – CH2 \\ //

 | | + 4H2O + 2HCl → C – CH2 – CH2 - C

N≡C C≡N / \

 HO OH

**23. Органические вещества, не вступающие в реакцию:**

C2H5OH + NaOH ≠

 O

+ Na2CO3 ≠