**Контрольная работа № 2**

**Галогенопроизводные, спирты, фенолы, амины, альдегиды, кетоны**

\*- Назвать все образующиеся продукты реакций.

***1. Получите изомерные бромистые пропилы и пропанолы.***

***Для бромистого н-пропила написать следующие реакции: 1) НОН, t°; 2) NH3; 3) KCN; 4) КОН/спирт, t°; 5) Mg (эфир).***

***На примере н-пропанола напишите следующие реакции: 1) HBr; 2) PCl5; 3) SOCl2; 4) Na; 5) Cu, 2500C, 6) H2SO4, 1400C; 7) H2SO4, 1700C.***

Бромистый пропил С3H7Br изомеры:

CH3 – CH2 –CH2

|

Br 1-бромпропан (бромистого н-пропила)

CH3 – CH –CH3

|

Br 2-бромпропан

***Получение***

***1-бромпропана***

Галогенирование пропана на свету:

Свет

CH3 – CH2 –CH3  + Br2 -----------> CH2 – CH2 –CH3 + HBr

|

Br 1-бромпропан

***2-бромпропана***

Взаимодейатвие пропена с бромоводородом (реакция происходит по правилу Марковникова)

CH3 – CH2 = CH2  + HBr ----> CH3 – CH –CH3

|

Br 2-бромпропан

***Свойства бромистого н-пропила***

1) НОН, t°

***t0C***

CH3 – CH2 –CH2  + HOH ------> CH3 – CH2 –CH2  +HBr

| |

Br OH

Пропанол-1

2) NH3

CH3 – CH2 –CH2  + NH3 ------> CH3 – CH2 –CH2

| |

Br NH3Br

Пропилаамоний бромид

3) KCN

CH3 – CH2 –CH2  + KCN ------> CH3 – CH2 –CH2  +KBr

| |

Br CN

Нитрилбутановой кислоты

4) КОН/спирт, t°

[cпирт]

CH3 – CH2 –CH2  + KOH ----------> CH3 – CH = CH2 +KBr + H2O

| пропен

Br

5)Mg (эфир)

Эфир

безводный

CH3 – CH2 –CH2 + Mg --------------> CH3 – CH2 –CH2 – Mg – Br

| пропилмагнийбромид

Br

***Свойства н-пропанола:***

1) HBr

CH3 – CH2 –CH2  + HBr ------> CH3 – CH2 –CH2  +H2O

| |

OH Br

1-бромпропан

2) PCl5

CH3 – CH2 –CH2  + PCl5 ------> CH3 – CH2 –CH2  + POCl3  + HCl

| |

OH Cl

1-хлорпропан

3) SOCl2

CH3 – CH2 –CH2  + SOCl2 ------> CH3 – CH2 –CH2  + SO2  + HCl

| |

OH Cl

1-хлорпропан

4) Na

2 CH3 – CH2 –CH2  + 2 Na ----> 2 CH3 – CH2 –CH2  +H2

| |

OH ONa

Пропилат натрия

5) Cu, 2500C

Медь окисляется 2Сu + O2 => 2CuO

O

//

CH3 – CH2 –CH2  + CuO ------> CH3 – CH2 –C + Cu↓ + H2O

| \

OH H

пропаналь

6) H2SO4, 1400C

При данной температуре происходит межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простого эфира :

[H2SO4], t=1400C

CH3 – CH2 –CH2 – OH + HO – CH2 – CH2 – CH3  -------------------->

-H2O

CH3 – CH2 –CH2 – O – CH2 – CH2 – CH3  дипропиловый эфир

7) H2SO4, 1700C.

При данной температуре происходит внутримолекулярная дегидратация спирта с образованием алкена :

[H2SO4], t=1400C

CH3 – CH2 –CH2  ------------------------> CH3 – CH = CH2  + H2O

| пропен

OH

***2. Привести методы синтеза этиленгликоля и глицерина, а затем написать для них следующие реакции: 1) Na, 2) КОН; 3) РС15; 4) Cu(OH)2.***

***Этиленгликоль:***

*Синтез:*

1. Дихлоралкан с водным раствором щелочи

CH2 – CH2 + 2KOH 🡪 CH2 – CH2 + 2KCl

| | | |

Cl Cl OH OH

1,2-дихлорэтан этиленгликоль ( этандиол-1,2)

1. В промышленном масштабе этиленгликоль получают главным образом гидратацией окиси этилена:

Н2С – СН2 H2OСН2ОН – СН2ОН

О

***Взаимодействие этиленгликоля с :***

1) Na

Взаимоедействует с активными металлами с образованием соли и водорода ( проявляет слабые кислотные свойства)

CH2 – CH2 + 2Na 🡪 CH2 – CH2 + H2

| | | |

OH OH ONa ONa этандиолят натрия

2) КОН

В отличии от одноатомных спиртов взаимодействует с щелочами.

CH2 – CH2 + 2KOH 🡪 CH2 – CH2 + H2O

| | | |

OH OH OK OK этандиолят калия

3) РС15

CH2 –CH2  + 2 PCl5 ------> CH2 –CH2  + 2 POCl3  + 2 HCl

|| | |

OH OH Cl Cl

1,2-дихлорэтан

4) Cu(OH)2. Качественная реакция на многоатомные спирты

При действии щелочи на сульфат меди (II) образуется голубой осадок гидроксида меди (II). Этот осадок не растворяется в спирте, но очень легко на холоде растворяется в этиленгликоле вследствие образования комплексного гликолята меди, образуется ярко-фиолетовый раствор

Н

‌ |

СН2ОН СН2 - О О – СН2

2 + Cu (OH)2→‌‌ Cu + 2 H2O

СН2ОН СН2 - О О – СН2

‌ |

Н

***ГЛИЦЕРИН***

*Синтез:*

трихлоралкан с водным раствором щелочи

CH2 – CH – CH2 + 2KOH 🡪 CH2 – CH – CH2 + 2KCl

| | | | | |

Cl Cl Cl OH OH ОН

1,2,3-трихлорпропан глицерин ( пропантриол-1,2,3)

***Взаимодействие глицерина с :***

Реакции происходят точно так же как и с этиленгликолем.

***1) Na***

2 CH2 – CH – CH2 + 6Na 🡪 2 CH2 – CH– CH2 + 3 H2

| | | | | |

OH OH OH ONa ONa ONa пропантриолят натрия

***2) КОН***

CH2 – CH – CH2 + 3KOH 🡪 CH2 – CH– CH2 + 3 H2O

| | | | | |

OH OH OH OK OK OK пропантриолят калия

***3) РС15***

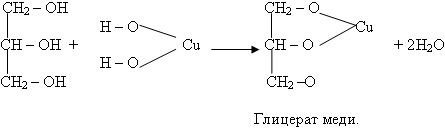
CH2 – CH – CH2 + 3PCl5 🡪 CH2 – CH– CH2 + 3 POCl3  + 3 HCl

| | | | | |

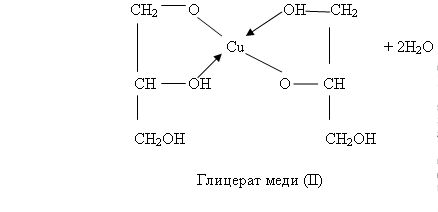
OH OH OH Cl Cl Cl 1,2,3-трихлорпропан

***4) Cu(OH)2***

Качественная реакция на многоатомные спирты. Образуется ярко-фиолетовый раствор



Уравнение дано в упрощенном виде, одновременно образуются и соединения более сложного состава.



***3. Получить фенол и анилин двумя способами и описать их свойства по функциональным группам (3 реакции) и ароматическому ядру (галоидирование, нитрование, сульфирование).***

ФЕНОЛ

OH

|

Или C6H5―OH

1. Получение из галогенбензолов. При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением получают фенолят натрия

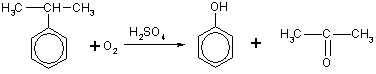
С6Н5―Сl + 2NaOH   →  C6H5―ONa + NaCl + Н2О

При дальнейшей обработке фенолята натрия кислотой образуется фенол:

C6H5―ONa  + HCl 🡪 C6H5―OH + NaCl

Фенол

2. При каталитическом окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха образуются фенол и ацетон:



***Свойства фенола по функциональной группе (-OH)***

1) Фенол реагирует с щелочными металлами:

2С6Н5ОН + 2Na  →  2C6H5ONa + H2↑

Фенолят натрия

2)Фенол реагирует с гидроксидами щелочных металлов.

С6Н5ОН + NaOH   → C6H5ONa + Н2О

3)  Образование сложных эфиров. В отличие от спиртов, фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них карбоновых кислот; для этого используются хлорангидриды кислот:

С6Н5ОН + СН3―CO―Cl → С6Н5―О―СО―СН3 + HCl.

Хлорангидрид метиловый эфир

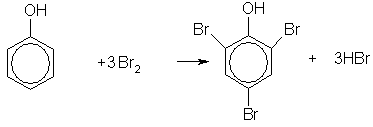
Уксусной кислоты бензойной кислоты

***Свойства фенола по ароматическому ядру***

-ОН группа является ориентантом I рода, поэтому в молекуле фенола увеличивается реакционная способность бензольного кольца в орто- и пара-положениях (при галогенировании, нитровании, поликонденсации и т.д.)

***- галоидирование***

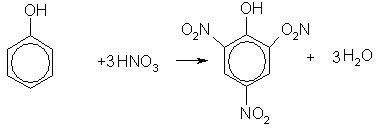
При действии бромной воды на фенол три атома водорода замещаются на бром, и образуется осадок 2,4,6-трибромфенола желтого цвета



Это — качественная реакция на фенол.

***-нитрование***

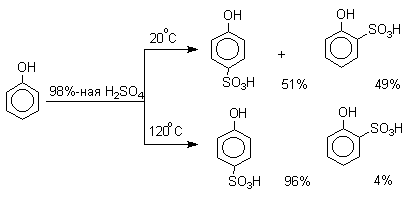
При нитровании фенола концентрированной азотной кислотой три атома водорода замещаются на нитрогруппу, и образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



***-сульфирование***

(сульфонирование), введение сульфо-группы SO2OH в [молекулу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) органического соединения

Моносульфирование фенола серной кислотой приводит к образованию смеси орто- и пара-изомеров гидроксибензолсульфоксилоты. При 20оС в реакционной смеси содержится 49% орто-изомера и 51% пара-изомера, тогда как при 120оС доля пара-изомера возрастает до 96%.



***АНИЛИН***

NH2

|

Или C6H5―NH2

***Получение***

1)В промышленности анилин получают в две стадии. На первой стадии бензол [нитруется](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5) смесью концентрированной азотной и серной кислот при температуре 50—60 °C, в результате образуется [нитробензол](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%B5%D0%BD%D0%B7%D0%BE%D0%BB).

[H2SO4]

С6Н6   + HONO2    ----------->  C6H5―NO2  + Н2О

нитробензол

На втором этапе нитробензол [гидрируют](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5) при температуре 200—300 °C в присутствии[катализаторов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80):

C6H5―NO2 + 3H2 🡪 C6H5―NH2 + 2H2O

2) второй способ получение анилина из бензойной кислоты

Бензойную кислоту получают пу­тем окисления толуола в присутствии солей ко­бальта

Бензойную кислоту получают по известной технологии пу­тем жидкофазного окисления толуола в присутствии солей ко­бальта

Для синтеза анилина на бензойную кислоту действуют вод­ным раствором  аммиака в присутствии оксида двухвалентной меди при 215—220 °С и 3, 5—4, 2 МПа. Суммарно процесс протекает по уравнению:

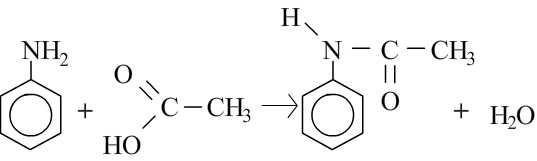
Для синтеза анилина на бензойную кислоту действуют вод­ным раствором  аммиака в присутствии оксида двухвалентной меди

***Свойства анилина по функциональной группе (-NH2)***

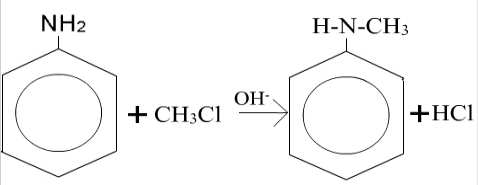
1) Анилин реагирует с сильными кислотами, образуя соли фениламмония C6H5NH3+

С6Н5NН2 + HCl → С6Н5NН3Сl.

2)взаимодействие с карбоновыми кислотами :



3)Алкилирование

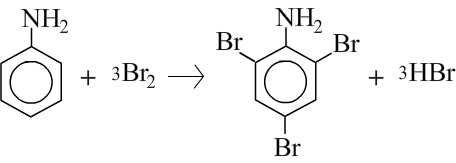


***Свойства анилина по ароматическому ядру***

***Галоидирование***

***Взаимодействие с бромной водой ( качественная реакция на фенол)***

Образуется белый осадок 2,4,7-трибромфенол



***Нитрование***

С концентрированной азотной кислотой анилин реагирует со взрывом, поэтому непосредственное нитрование осуществить не удается.

Схематично:

NH2 NH2

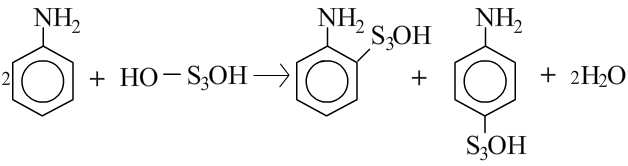
| |

+ HNO3 🡪 + H2O

NO2 п-аминоанилин

***Сульфирование***

При сульфировании образуется смесь изомеров орто и пара сульфаниловой кислоты



***4. Получить этиламин и написать для него реакции: 1) НВr; 2) СН3Вr; 3) HNO2; 4) (СН3СО)2О.***

Получение:

- нагревание хлорэтана с аммиаком

С2H5-Cl + NH3 -> С2H5-NH2  + HCl

Взаимодействие этиламина с :

***1) НВr***

С2H5-NH2  + HBr 🡪 С2H5- NH3Br бромид этилаамония

***2) СН3Вr.*** ***Присоединение галогеналкилов .***

В результате образуется вторичный амин.

С2H5-NH2  + СН3Вr 🡪 С2H5-NH - СН3 + HВr

метилэтиламин

***3) HNO2***

Первичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют первичные спирты

С2H5-NH2  + HNO2 🡪 С2H5- OH + N2 + H2O

этанол

***4) (СН3СО)2О -*** [***Ацилирование***](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%86%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5)***.***

При нагревании с  [ангидридами](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B3%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%B4%D1%8B_%D0%BA%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D1%85_%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82) карбоновых кислот   первичные амины ацилируются с образованием N-замещенных [амидов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BC%D0%B8%D0%B4%D1%8B), соединений с фрагментом -С(О)N и соответствующей карбоновой кислоты

O O

// //

С2H5-NH2  + (СН3СО)2О 🡪 CH3 – C + CH3 – C

\ \

NH – C2H5  OH

***5. Получите пропаналь, ацетон и метилэтилкетон окислением  
 (дегидрированием) соответствующих спиртов и по реакции  
Кучерова; кетоны - пиролизом соответствующих солей кальция.  
Для пропаналя напишите реакции со следующими соединениями: 1) HCN/OH- 2) NH2-NH-C6H5; 3)CH3CH2MgBr, далее H2O/H+; 4) СН3СН2ОН/H+; 5) Ag(NH3)2OH; 6) NaHSO3; 7) Cl2/OH-; 8) РС15; 9) NH2ОН.***

***Написать реакции альдольной и кротоновой конденсации для пропаналя и ацетона.***

Реакция Кучерова - метод гидратации ацетиленовых соединений с образованием карбонильных соединений. При гидратации ацетилена образуется ацетальдегид, в случае замещенных ацетиленов — главным образом кетоны

Окисление спиртов - Первичные окисляются до альдегидов, вторичные только до кетонов, третичные не окисляются вовсе

***Пропаналь:***

О

//

CH3 – CH2 – C или CH3 – CH2 – COH

\

Н

Окисление первичного спирта

t0C

CH3 – CH2 – CH2 +CuO ----> CH3 – CH2 – COH + Cu + H2O

|

ОН пропанол-1 пропаналь

***Ацетон :***

О

||

CH3 – C – CH3 (диметилкетон)

*Реакция Кучерова*

О

[Hg2+] ||

CH3 – C ≡ CH + H2O CH3 – C – CH3

Пропин диметилкетон

*Окисление вторичного спирта*

О

t0C ||

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

| диметилкетон

OH

Пропанол-2

***Метилэтилкетон***

О

||

CH3 – C – CH2 – CH3

*Реакция Кучерова*

О

[Hg2+] ||

CH3 – C ≡ C– CH3 + H2O CH3 – C – CH2 – CH3

Бутин-2

*Окисление вторичного спирта*

О

t0C ||

CH3 – CH – CH2 – CH3 +CuO -------> CH3 – C – CH2 – CH3 + Cu + H2O

|

OH

бутанол-2

пропаналь взаимодействует:

***1) HCN/OH-***

альдегиды реагируют с синильной кислотой HCN, образуя гидроксинитрилы – соединения, содержащие у одного атома углерода ОН- и CN-группу: >C(OH)C≡N

Реакция примечательна тем, что позволяет увеличивать углеродную цепь (возникает новая связь С-С).

CH3 – CH2 – COH + HCN -----> CH3 – CH2 – CH – C ≡ N

|

OH

***2) NH2-NH-C6H5 фенилгидразин***

N- NH-C6H5

//

CH3 – CH2 – COH + NH2-NH-C6H5 --> CH3 – CH2 – C + H2O

\

Н

фенилгидразонпропаналя

***3)CH3CH2MgBr, далее H2O/H+***

CH3 – CH2 – COH

Реакция альдегидов с [магний](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9C%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B8%D0%B9%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D1%81%D0%BE%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F&action=edit&redlink=1)[органическими соединениями](http://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9B%D0%B8%D1%82%D0%B8%D0%B9%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D1%81%D0%BE%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F&action=edit&redlink=1) приводит к образованию вторичных спиртов

. CH3 – CH2 – COH + CH3CH2MgBr 🡪 CH3 – CH2 – CH - CH2CH3

|

O-MgBr

[H+]

CH3 – CH2 – CH - CH2CH3  + H2O -------> CH3 – CH2 – CH - CH2CH3

| -MgBrOH |

O-MgBr OH пентанол-2

***4) СН3СН2ОН/H+ этиловый спирт***

При взаимодействии со спиртами альдегиды образуют полуацетали – соединения, содержащие одновременно алкокси- и гидрокси-группу у одного атома углерода: >C(OH)OR. Полуацетали могут далее реагировать с еще одной молекулой спирта, образуя полные ацетали – соединения, где у одного атома углерода находятся одновременно две RО-группы: >C(OR)2. Реакцию катализируют кислоты и основания

[H+]

CH3–CH2–COH + СН3СН2ОН 🡪 CH3–CH2–C-O- СН2СН3 +H2O

/ \

H OH полуацеталь

[H+]

CH3–CH2–C- O- СН2СН3 + СН3СН2ОН 🡪 CH3–CH2–C-O- СН2СН3

/ \ / \

H OH полуацеталь H O- СН2СН3

ацеталь

***5) Ag(NH3)2OH*** аммиачный раствор оксида серебра

реакция серебряного зеркала, качественная реакция на альдегиды. Образуется соответствующая карбоновая кислота.

CH3–CH2- COH +2Ag(NH3)2OH 🡪 CH3–CH2–COOH +2Ag + 4NH3 + H2O

Пропановая кислота

***6) NaHSO3 гидросульфит натрия***

При взаимодействии альдегидов с гидросульфитом натрия образуются бисульфитные производные

CH3 – CH2 – COH + NaHSO3 -----> CH3 – CH2 – CH – SO3Na

|

OH

Гидросульфитное производное пропаналя

***7) Cl2/OH-***

В щелочной среде галогены легко замещают водороды у соседнего атома углерода карбонильной группы

[OH-]

CH3 – CH2 – COH + 2Cl2 ------> CH3 – CCl2 – COH + 2HCl

***8) РС15***

Атом кислорода в молекуле альдегида может быть замещен на галоген при действии галогенидов фосфора PCl5

CH3 – CH2 —СН = О + PCl5 🡪 CH3—CH2—CHCl2 + POCl3

***9) NH2ОН гидроксиламин***

N- OH

//

CH3 – CH2 – COH + NH2ОН --> CH3 – CH2 – C + H2O

\

Н

Оксим пропаналя

***Написать реакции альдольной и кротоновой конденсации для пропаналя и ацетона.***

 Для альдегидов и кетонов возможна конденсация, проходящая между двумя молекулами одного и того же соединения. При такой конденсации альдегидов двойная связь одной из молекул раскрывается, образуется соединение, содержащее одновременно альдегидную и ОН-группу, называемое альдолем (альдегидоспирт). Протекающую конденсацию называют, соответственно, альдольной, эту реакцию катализируют основания

***ПРОПАНАЛЬ***

альдольная конденсация

О O OH O

// // катализатор | //

CH3 – CH2 – C + CH3 – CH2 – C ------------------> CH3 – CH2 – CH – CH – C + H2O

\ \ | \

Н H CH3  H

альдоль

Полученный альдоль может далее конденсироваться с образованием двойной связи С=С и выделением конденсационной воды. В итоге получается ненасыщенный альдегид (кротоновой альдегид). Такую конденсацию называют кротоновой по названию первого соединения в ряду ненасыщенных альдегидов.

кротоновая конденсация

OH O O

| // [H+] //

CH3 – CH2 – CH – CH – C ----> CH3 – CH2 – CH = C – C + H2O

| \ | \

CH3  H CH3  H кротоновый альдегид

***АЦЕТОН***

Кетоны также способны участвовать в альдольной конденсации, а вторая стадия – кротоновая конденсация, для них затруднена

