

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**И. П. Антоневиц**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ**

Тексты лекций для студентов специальностей  
*1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины»,  
1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля  
качества продукции», 11-48 02 01 «Биотехнология»,  
1-57 01 03 «Биоэкология», 1-57 01 01 «Охрана окружающей  
среды и рациональное использование природных ресурсов»,  
1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ,  
материалов и изделий», 1-48 01 01 «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2014

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я7

A72

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Белорусского государственного университета *С. М. Лецев;*

кандидат химических наук, доцент кафедры биохимии и биофизики

Международного государственного экологического университета

им. А. Д. Сахарова *А. Н. Пырко*

**Антоневич, И. П.**

A72 Органическая химия. Спирты, фенолы. Простые эфиры. Альдегиды и кетоны : тексты лекций / И. П. Антоневич. – Минск : БГТУ, 2014. – 148 с.

Настоящее издание призвано оказать помощь студентам и преподавателям в организации как аудиторной, так и самостоятельной, индивидуальной проработки теоретического материала при изучении курса «Органическая химия». Данное пособие составлено в соответствии с типовой программой для студентов химических специальностей, для которых предусмотрено значительное количество лекционных часов по указанным темам дисциплины.

При рассмотрении каждого класса соединений затрагивается широкий круг вопросов: нахождение в природе, физические и химические свойства, сравнение реакционной способности, характеристика основных представителей, их применение и влияние на окружающую среду. Учебный материал оснащен цветными иллюстрациями: электронными формулами, стереохимическими шаростержневыми моделями, которые помогают наглядно представить пространственное строение молекул или их реакционных центров.

УДК 547(075.8)

ББК 24.2я7

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2014

© Антоневич И. П., 2014

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Основой подготовки современных высококвалифицированных специалистов является качественное освоение прежде всего теоретического материала, доступного студентам на лекциях с использованием и проработкой на практических, лабораторных занятиях, а также при самостоятельной работе обучающихся в ходе выполнения индивидуальных домашних заданий. Таким образом, подготовка издания текстов лекций охватывает организацию всех видов занятий. Оно призвано облегчить работу как преподавателю, так и студентам при изучении теоретического материала дисциплины, повысить качество образования, разнообразить формы и методы обучения, а также использовать современные цифровые носители информации.

В подготовке современных химиков-технологов одну из ключевых позиций занимает органическая химия, которая является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, обеспечивающей развитие химического мышления будущих специалистов. При этом роль органической химии обусловлена как широким использованием органических соединений в технике, медицине, быту, так и требованиями современных технологий, экологическими проблемами, связанными производством и применением этих веществ.

Электронное издание в настоящее время является наиболее современным и востребованным благодаря наличию у студентов ноутбуков, нетбуков, планшетов и т. д.

Тексты лекций подготовлены в соответствии с общеобразовательными стандартами, типовой программой и охватывают материал по важнейшим классам кислородсодержащих органических соединений в объеме, предусмотренном для студентов химических специальностей. Издание включает следующие темы: «Спирты и фенолы», «Простые эфиры», «Альдегиды и кетоны», изложение которых реализуется в традиционном порядке: 1) классификация, номенклатура, изомерия; 2) способы получения; 3) физические свойства, строение, характеристика реакционной способности; 4) химические свойства; 5) важнейшие представители данного класса соединений, их применение, получение или нахождение в природе, влияние на окружающую среду. При этом использование системного подхода, строгая логическая последовательность в изложении материала облегчат студентам его освоение.

# СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

## § 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

### 1. Классификация и номенклатура

Спирты – производные алифатических и циклических углеводов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную (-ОН) группу, связанную с С-атомом в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

В фенолах гидроксильная группа непосредственно связана с углеродным атомом ароматического кольца, то есть с С-атомом в  $sp^2$ -гибридном состоянии:  $Ar-OH$ .

В енолах ОН-группа связана с С-атомом в  $sp^2$ -гибридном состоянии двойной связи:  $>C=C-OH$ .

Соединения, у которых ОН-группа находится у атома углерода в  $sp$ -гибридном состоянии, не известны.

Все гидроксилсодержащие соединения классифицируют:

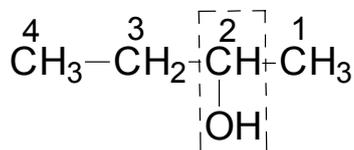
- 1) по типу гибридизации С-атома, связанного с ОН-группой;
- 2) строению УВ остатка;
- 3) положению ОН-группы у первичного, вторичного или третичного атома углерода;
- 4) количеству ОН-групп;
- 5) относительному расположению двух и более гидроксильных групп и т. д.

Таким образом, различают следующие классы гидроксилсодержащих соединений.

**1.1. Соединения, содержащие связь  $Csp^3-OH$** , которые в свою очередь далее классифицируют:

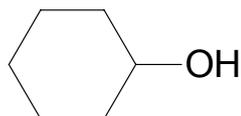
1.1.1. По строению углеводородного остатка:

а) алканолаы;



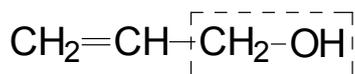
бутан-2-ол  
метилэтилкарбинол  
вторбутиловый спирт

б) циклоалканолаы;



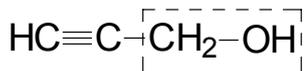
циклогексан-2-ол  
циклогексильный спирт

в) ненасыщенные спирты:  
– алкенолы и циклоалкенолы;



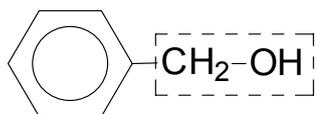
проп-2-ен-1-ол  
винилкарбинол  
аллиловый спирт

– алкинолы;

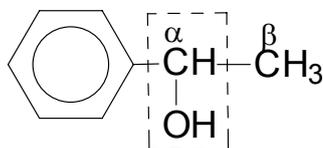


проп-2-ин-1-ол  
пропаргиловый спирт

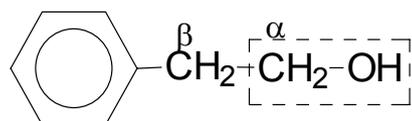
– жирноароматические спирты.



фенилметанол  
фенилкарбинол  
бензиловый спирт

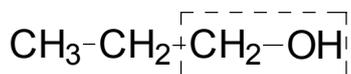


1-фенилэтан-1-ол  
метилфенилкарбинол  
 $\alpha$ -фенилэтиловый спирт

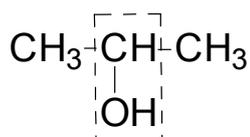


2-фенилэтан-1-ол  
бензилкарбинол  
 $\beta$ -фенилэтиловый спирт

1.1.2. По положению OH-группы различают: первичные, вторичные, третичные спирты.



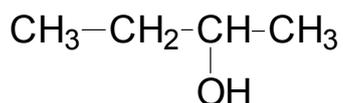
**первичный**  
пропан-1-ол  
этилкарбинол  
пропиловый спирт



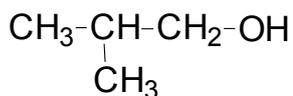
**вторичный**  
пропан-2-ол  
диметилкарбинол  
изопропиловый спирт



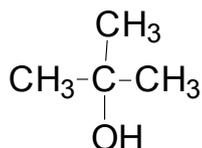
**первичный**  
бутан-1-ол  
бутиловый спирт



**вторичный**  
бутан-2-ол  
вторбутиловый спирт



**первичный**  
2-метилпропан-1-ол  
изобутиловый спирт



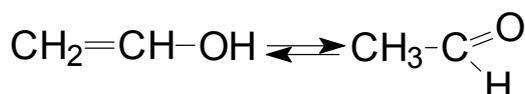
**третичный**  
2-метилпропан-2-ол  
третбутиловый спирт

## 1.2. Соединения, содержащие связь $\text{Csp}^2\text{-OH}$ .

### 1.2.1. Енолы.

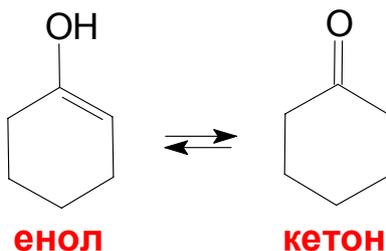
Правило **Эльтекова – Эрленмейера**: соединения, у которых  $\text{OH}$ -группа находится при  $\text{C}$ -атоме, образующем кратную связь, неустойчивы и изомеризируются в соответствующие альдегиды или кетоны. Правило распространяется на простейшие соединения.

Так, виниловый спирт неустойчив, быстро изомеризируется в уксусный альдегид (кето-енольная таутомерия).

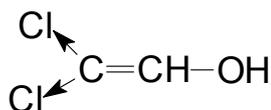


**Енол, неустойчив**

Аналогично равновесие между циклогекс-1-енолом и циклогексаноном сдвинуто в сторону последнего, поскольку енолы в соответствии с правилом **Эльтекова-Эрленмейера** неустойчивы.

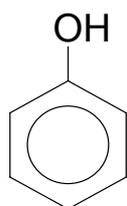


Наличие электроноакцепторных заместителей, особенно нескольких, повышает устойчивость енола.

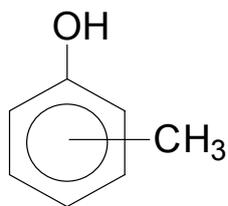


2,2-дихлорэтен-1-ол

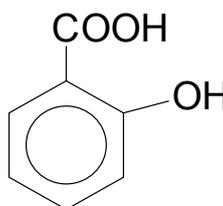
1.2.2. Фенолы можно рассматривать как енолы, стабилизированные за счет образования ароматической  $\pi, \pi$ -сопряженной системы.



фенол



о-  
м-  
п- крезол



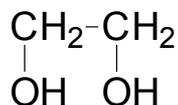
о-гидрокси-  
бензойная  
кислота  
салицило-  
вая кислота

**1.3. По количеству OH-групп различают:**

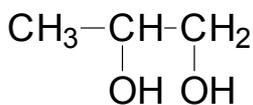
1.3.1. Одно-, двух-, трехатомные ... многоатомные спирты:

а) одноатомные спирты (см. выше);

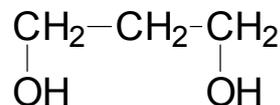
б) двухатомные спирты (гликоли, диолы);



этан-1,2-диол  
этиленгликоль

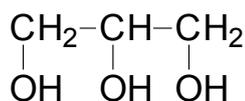


пропан-1,2-диол  
пропиленгликоль



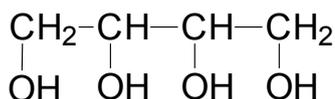
пропан-1,3-диол

в) трехатомные спирты;



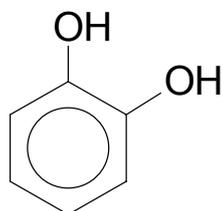
пропан-1,2,3-триол  
глицерин

г) многоатомные спирты.

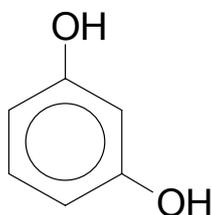


бутан-1,2,3,4-тетраол (эритрит)

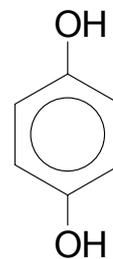
1.3.2. Многоатомные фенолы.



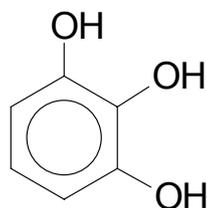
1,2-дигидрокси-  
бензол, пирокатехин



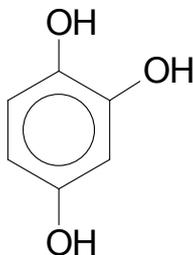
1,3-  
дигидроксибензол  
резорцин



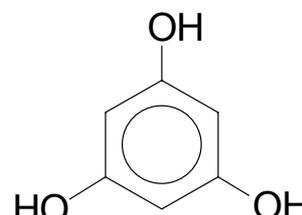
1,4-  
дигидроксибензол  
гидрохинон



1,2,3-тригидрокси-  
бензол, пирогаллол



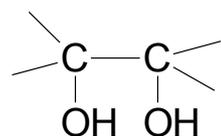
1,2,4-тригидрокси-  
бензол



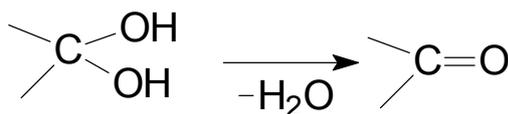
1,3,5-тригидрокси-  
бензол, флороглюцин

## 2. Изомерия

**2.1. Структурная изомерия** спиртов может быть обусловлена: 1) положением OH-группы; 2) изомерией углеродного скелета; 3) межклассовыми структурными изомерами спиртов являются простые эфиры. Для двухатомных спиртов по относительному расположению OH-групп различают: а) *вицинальный*; и б) *геминальный*, причем последний неустойчив и самопроизвольно подвергается дегидратации с образованием соответствующего карбонильного соединения.

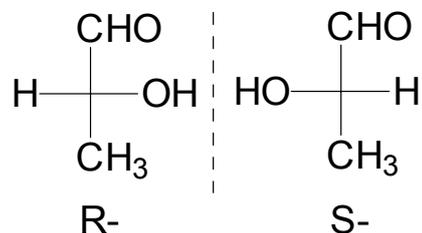
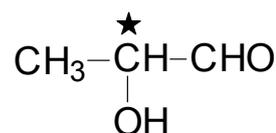


вицинальный

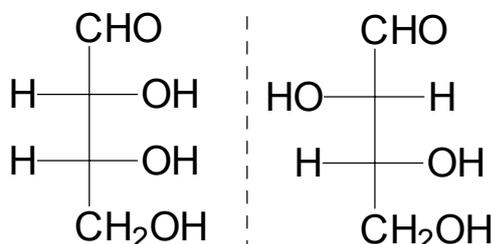
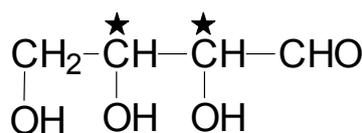


геминальный

**2.2. Пространственная или стереоизомерия** обусловлена различным расположением заместителей в пространстве. Для соединений с одним и более хиральными центрами возможна *энантиомерия* и *диастереомерия* (см. тему «Сtereoизомерия органических соединений»).

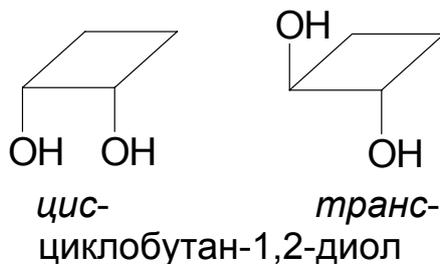


2-гидроксипропаналь  
энантиомеры



D-эритроза D-треоза  
диастереомеры

Для циклических соединений, особенно с малыми циклами, различают стереоизомеры с *цис*- и *транс*-расположением гидроксильных групп.

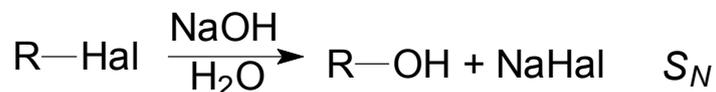


цис-  
циклобутан-1,2-диол

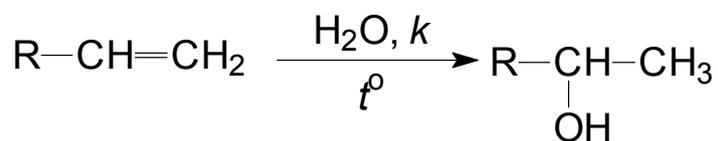
## § 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ

### 1. Лабораторные методы

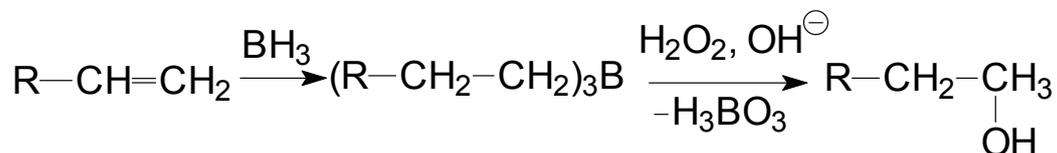
**1.1. Гидролиз галогенопроизводных** обычно проводят в присутствии щелочи (щелочной гидролиз). Реакция идет по  $S_N1$  или  $S_N2$  механизму (см. тему «Галогенопроизводные углеводов»).



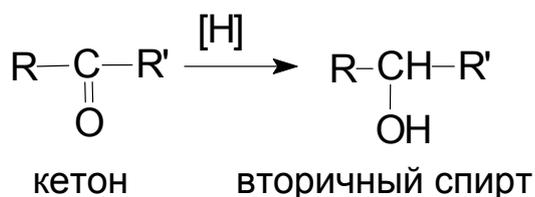
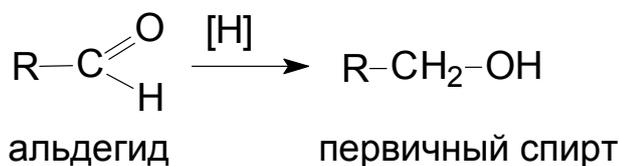
**1.2. Гидратация алкенов** протекает в присутствии кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) или гетерогенных катализаторов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при повышенной температуре (см. тему «Непредельные углеводороды»). В соответствии с правилом Марковникова в результате реакции преимущественно образуется вторичный или третичный спирт.



**1.3. Окислительное гидроборирование алкенов** позволяет получить первичные спирты (см. тему «Непредельные углеводороды»).

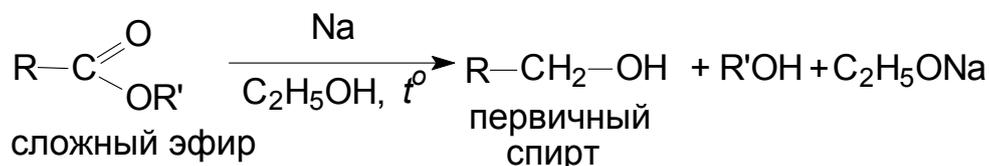


**1.4. Восстановление альдегидов и кетонов** под действием различных восстановителей ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{H}_2/\text{Ni}$ ,  $t^\circ$ ,  $p$ ) приводит к образованию соответствующих спиртов.

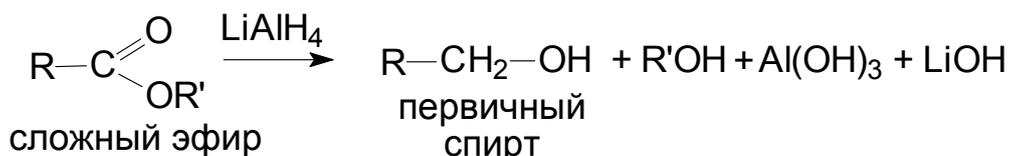


### 1.5. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот.

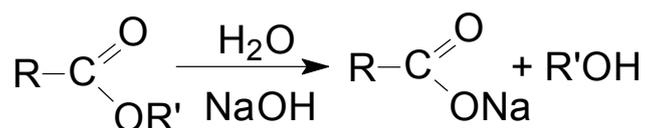
1. Метод Буво-Блана. Реакция идет под действием металлического натрия в спирте.



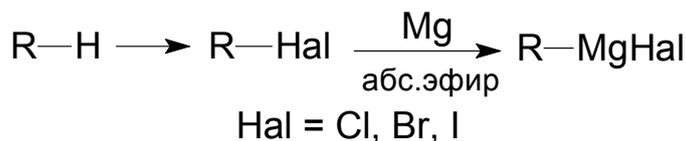
2. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот алюмогидридом лития обычно проводят в абсолютном эфире.



### 1.6. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот.



1.7. Синтезы с использованием металлоорганических соединений. Наиболее распространены реактивы *Гриньяра*, которые сначала получают из соответствующих галогеналканов.

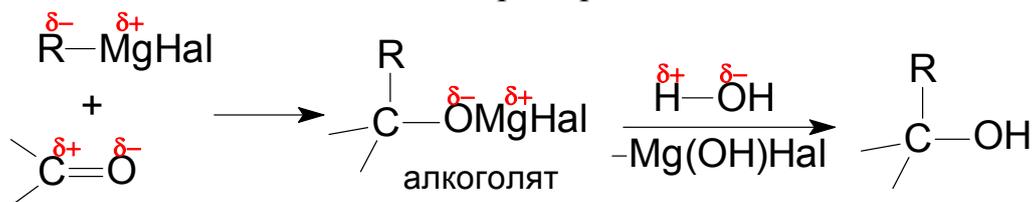


#### Гриньяр (Grignard) Франсуа Огюст Виктор

(06.05.1871, Шербур – 13.12.1935, Лион)

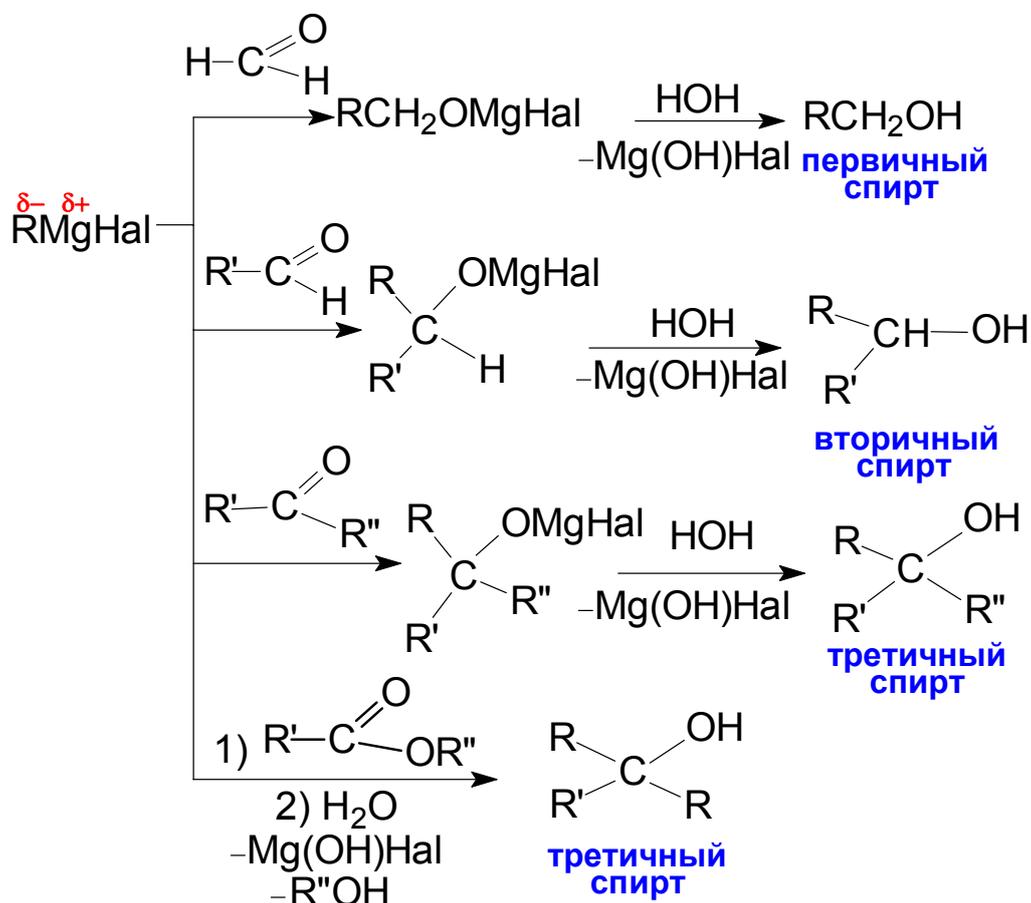
Французский химик-органик, член Парижской АН (1926 г.). Преподаватель, а затем профессор университета в Нанси (с 1909 г.). В 1900 г. совместно со своим учителем Ф. Барбье получил раствор эфиратов смешанных магниевых-галогенорганических соединений и применил их для синтеза многих классов органических соединений. Вскоре новый метод широко вошел в химическую практику (см. Гриньяра реакция). Много внимания Гриньяр уделил разработке номенклатуры органических соединений. В 1912 г. вместе с Полем Сабатье (1854–1941 гг.) получил Нобелевскую премию в области химии за то, что открыл и исследовал реактивы Гриньяра.

Реакция Гриньяра – это взаимодействие алкилмагнийгалогенидов с альдегидами или кетонами, которая протекает по схеме.



При этом в качестве карбонильного соединения следует использовать для получения:

- а) первичного спирта – формальдегид;
- б) вторичного спирта – соответствующий альдегид;
- в) третичные спирты можно получить в результате взаимодействия реактивов Гриньяра с кетонами или со сложными эфирами карбоновых кислот.



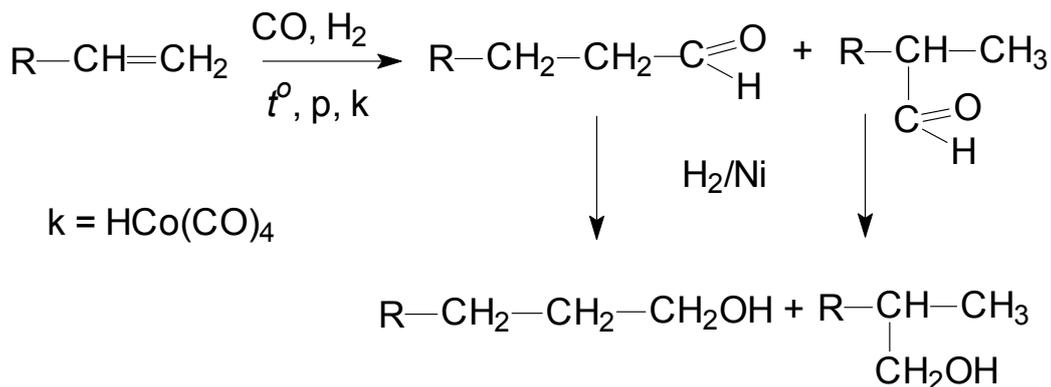
Взаимодействие реактивов Гриньяра с эпоксидами (оксиранами), например, с этиленоксидом, также приводит к образованию спиртов, которые в свою очередь содержат большее число С-атомов.



## 2. Промышленные методы получения спиртов

**2.1. Оксосинтез** (см. тему «Непредельные углеводороды»). В результате взаимодействия алкенов с оксидом углерода при повышенной температуре и давлении в присутствии катализаторов образуются альдегиды, восстановление которых приводит к образованию соответствующих спиртов, в основном с нормальным строением углеродной цепи.

Этот метод имеет промышленное значение.

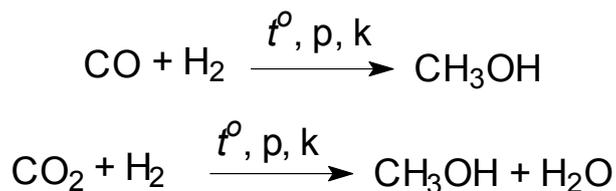


$$t^\circ = 100\text{--}180^\circ\text{C}, p = 10\text{--}53 \text{ МПа}, k = \text{HCo(CO)}_4, \text{Ni(CO)}_6, \text{Rh(CO)}_6.$$

### 2.2. Синтез метанола.

1. Сухая перегонка древесины (нагревание без доступа воздуха). Древесный спирт – устаревшее тривиальное название метанола, поскольку этим способом метанол впервые был получен из древесины.

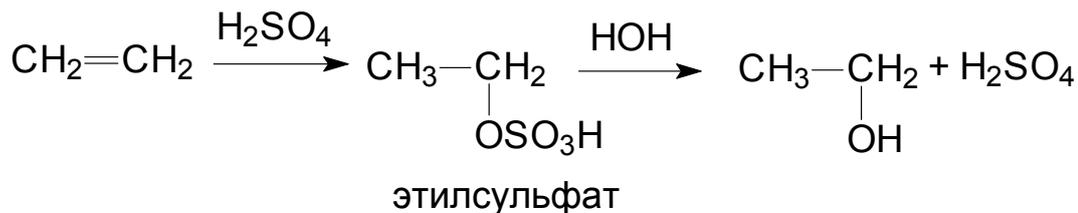
2. Гидрирование оксида или диоксида углерода (синтез-газа).



$$t^\circ = 200\text{--}300^\circ\text{C}, p = 50\text{--}150 \text{ атм}, k = \text{оксиды Zn, Cr, Al и др.}$$

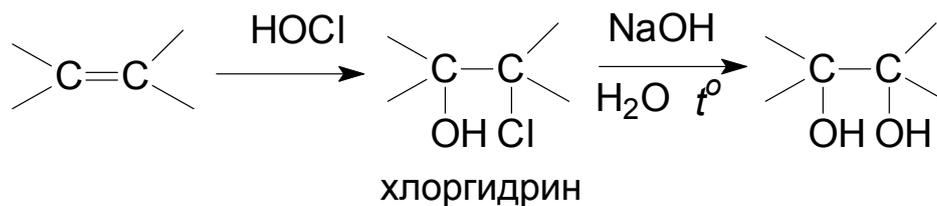
### 2.3. Синтез этанола.

1. Сернокислый метод.



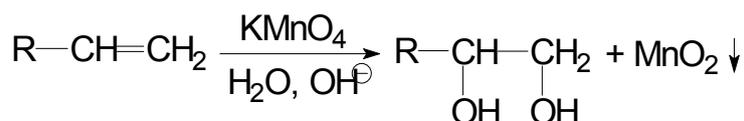


### 3.3. Гидролиз хлор- или бромгидринов.

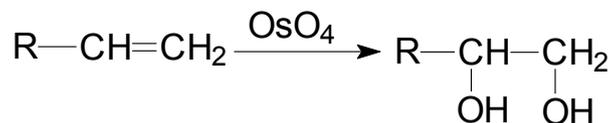


3.4. *Цис-гидроксилирование алкенов* возможно несколькими методами (см. тему «Непредельные углеводороды»).

– реакция Вагнера;

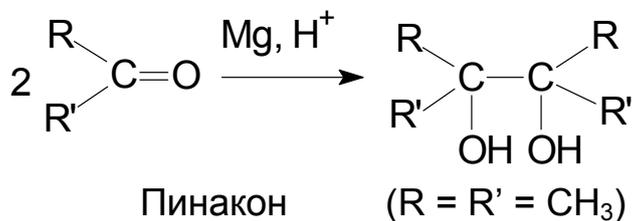


– гидрокселирование тетраоксидом осмия.



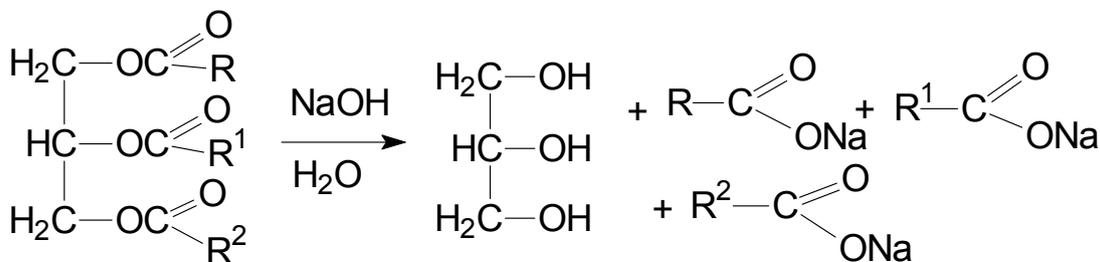
### 3.5. Синтез пинаконов восстановлением кетонов.

**Пинаконы** – это диолы, у которых две гидроксильные группы находятся у двух соседних третичных атомов углерода.

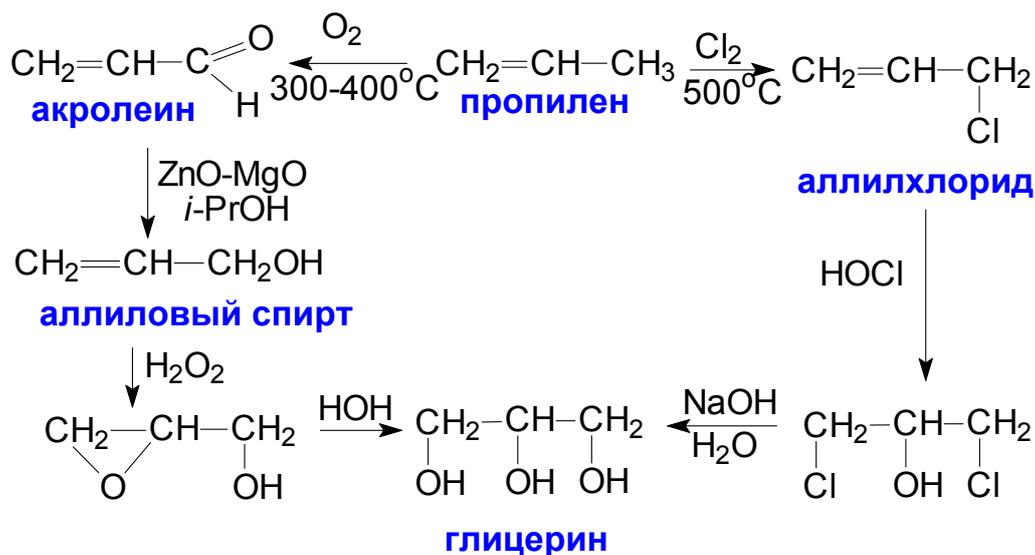


## 4. Получение трехатомных спиртов (на примере глицерина)

4.1. *Щелочной гидролиз сложных эфиров высших жирных кислот* – омыление жиров (см. 1.6). Этим способом глицерин был впервые получен К. Шееле (1779 г.).



4.2. Синтетические методы на основе пропилена используются для промышленного получения глицерина.



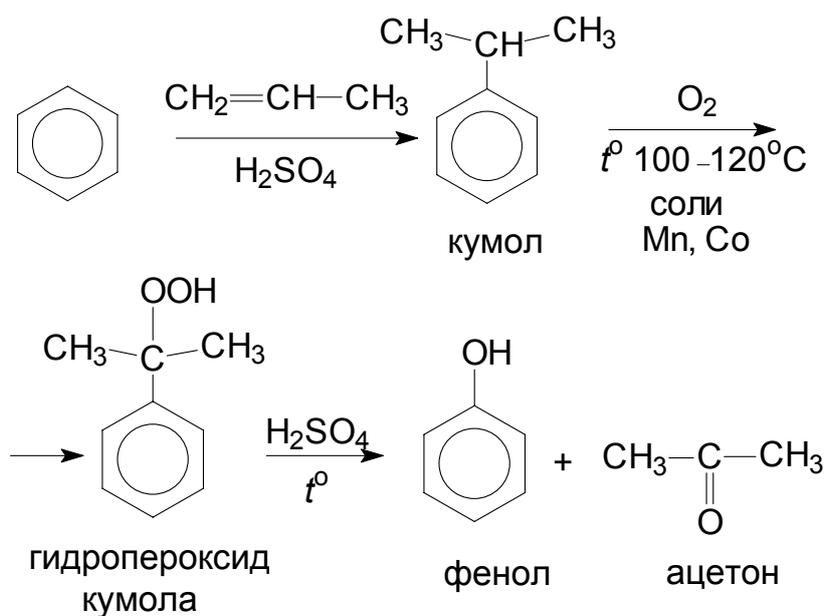
### § 3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОВ

#### 1. Из продуктов коксования каменного угля

Таким образом получают фенолы в промышленности. Из каменноугольной смолы перегонкой выделяют фракцию, содержащую до 40% смеси фенолов и крезолов.

#### 2. Кумольный метод

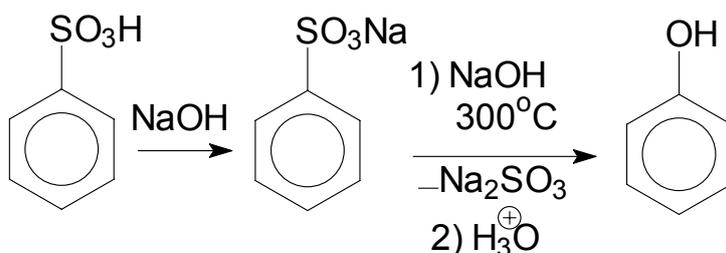
Кумольный метод (Удрис Р. Ю., Сергеев П. Г., 1942 г.) – важный промышленный метод получения фенола, его гомологов и ацетона.



Реакция была открыта Р. Ю. Удрисом, когда он работал в лаборатории П. Г. Сергеева. В течение 5 лет был разработан технологический процесс, запущенный в эксплуатацию в 1949 г. В наше время кумольным методом в промышленности получают 80% синтетического фенола.

### 3. Щелочная плавка натриевых солей аренсульфоновых кислот

Метод используется для получения фенолов,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов, а также многоатомных фенолов. Исходные аренсульфоновые кислоты легко доступны сульфированием аренов.

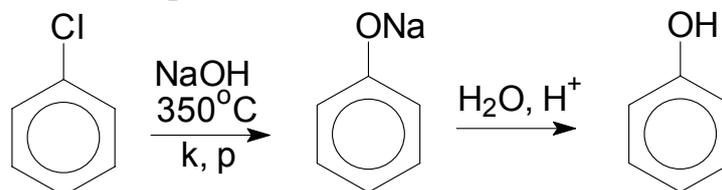


#### Бензолсульфоновая кислота

Это один из наиболее старых методов получения фенолов, до настоящего времени используется для синтеза замещенных фенолов.

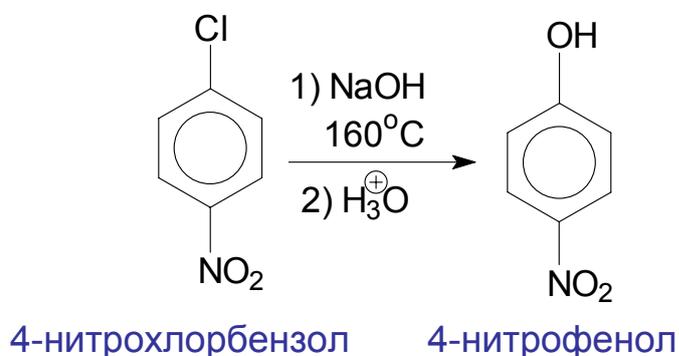
### 4. Гидролиз арилгалогенидов

С неактивированными арилгалогенидами реакция идет в жестких условиях (см. тему «Галогенопроизводные углеводородов»). Метод является устаревшим и нерентабельным.



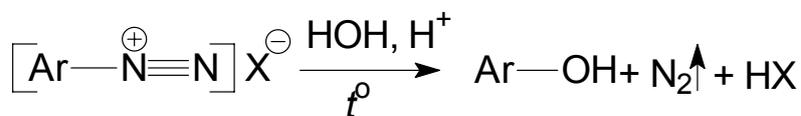
#### Хлорбензол

В более мягких условиях реакция идет при наличии электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце, то есть с активированными арилгалогенидами.



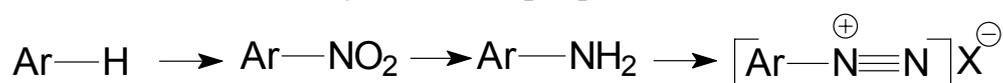
## 5. Гидролиз солей диазония (см. тему «Азо- и диасоединения»)

Гидролиз солей диазония идет при нагревании их водных растворов.



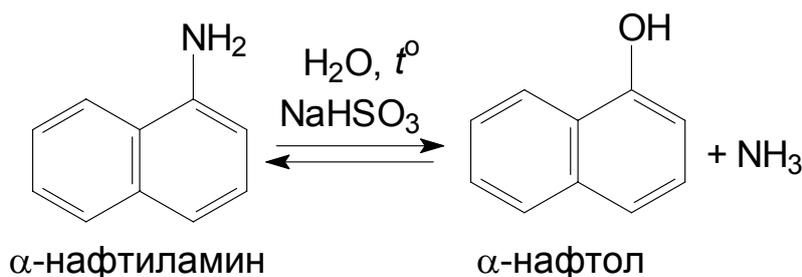
фенол, ~60%

Это хороший лабораторный метод синтеза фенолов в мягких условиях. Соли диазония получают действием азотистой кислоты на первичные ароматические амины, которые чаще всего получают восстановлением соответствующих нитроаренов.



## 6. Реакция Бухерера

Реакция Бухерера используется для синтеза нафтолов.



## 7. Прямое окисление бензола

Прямое окисление возможно различными окислителями (кислород, пероксиды, трифторнадуксая кислота) в присутствии различных катализаторов (BF<sub>3</sub>, соли Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>). Метод не имеет практического значения из-за значительного количества побочных продуктов и невысоких выходов фенолов.

# § 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

## 1. Физические свойства

*Спирты.* Низшие (C < 11) спирты нормального строения – жидкости, обладают характерным запахом и вкусом; C1–C3 спирты хорошо растворимы в воде. Высшие (C > 11) спирты – твердые вещества, причем с увеличением молекулярной массы растворимость в воде понижается.

*Фенол* (карболовая кислота) – твердое бесцветное вещество (т. пл. 41°C), имеет резкий запах, умеренно растворим в воде (8,2% при 15°C).

Крезолы представляют собой бесцветные легкоплавкие вещества с сильным характерным запахом.

В спиртах молекулы ассоциированы за счет образования межмолекулярной водородной связи (рис. 1).

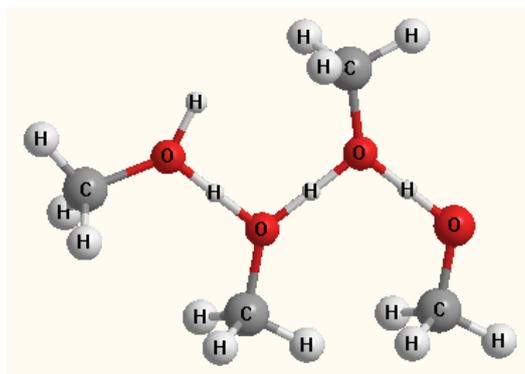
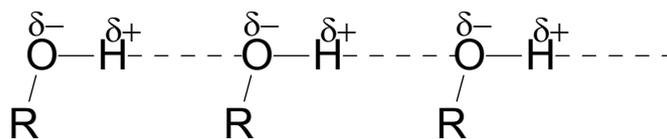


Рис. 1. Ассоциированные межмолекулярной водородной связью молекулы метанола, представленные с помощью шаростержневых моделей

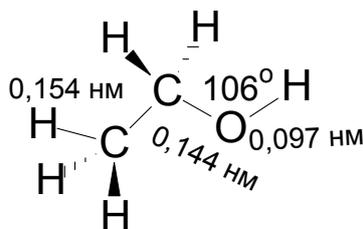
Энергия водородной связи значительно меньше энергии ковалентной связи, тем не менее ее наличие сказывается на свойствах гидроксилсодержащих соединений, прежде всего – на температурах кипения спиртов, которые значительно выше, чем температуры кипения простых эфиров или углеводородов с такой же молекулярной массой.

$$E_{\text{вод. св.}} = 25\text{--}26 \text{ КДж/моль}$$

$$E_{\text{O-H}} = 465 \text{ КДж/моль}$$

## 2. Строение

Молекула этанола (рис. 2).



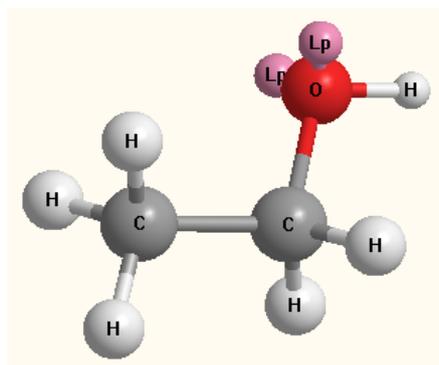


Рис. 2. Шаростержневая модель молекулы этанола

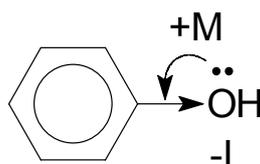
В спиртах валентный угол у атома кислорода близок тетраэдрическому, что свидетельствует об его  $sp^3$ -гибридном состоянии. При этом роль двух заместителей выполняют две неподеленные электронные пары атома кислорода. В табл. 1 приведены некоторые физические параметры связей в молекулах спиртов.

Таблица 1

**Некоторые физические параметры связей  
в молекулах спиртов и фенолов**

Связь	Длина связи, нм	Энергия, КДж/моль
$C_{sp^3}-O$ (в метаноле)	0,142	383
$C_{sp^2}-O$ (в феноле)	0,136	431
$CH_3O-H$	0,096	356
$C_6H_5O-H$	0,097	427

По сравнению со спиртами в фенолах  $C-O$  связь более короткая и более прочная за счет того, что неподеленная электронная пара атома кислорода  $OH$ -группы (+M эффект) перекрывается с  $\pi$ -электронами бензольного кольца (рис. 3).



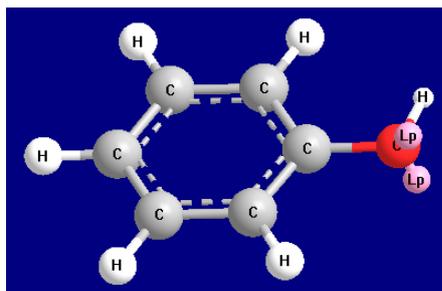


Рис. 3. Шаростержневая модель молекулы фенола

### 3. Общая характеристика реакционной способности спиртов и фенолов

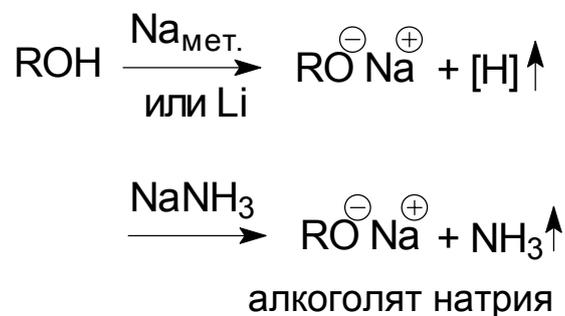
Для спиртов и фенолов характерны реакции с участием полярных O–H, C–O связей, неподеленной пары электронов атома кислорода, а также углеводородного остатка.

## § 5. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

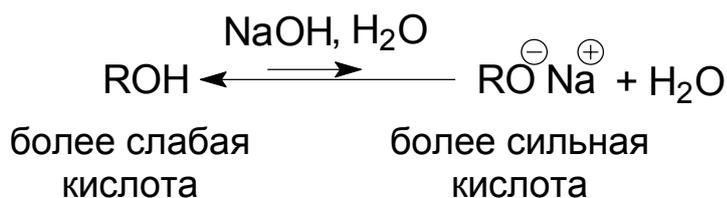
### 1. Общие положения

Спирты и фенолы, являясь слабыми кислотами, не изменяют цвет индикатора.

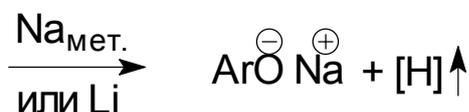
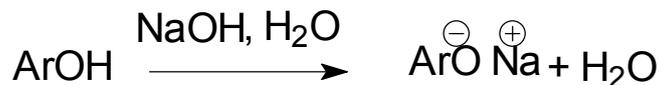
*1.1. Спирты* превращаются в соответствующие соли (алкоголяты) под действием щелочных металлов или сильных оснований.



Поскольку вода является более сильной кислотой, чем спирты, то в водных растворах щелочей алкоголяты подвергаются гидролизу. Таким образом, их нельзя получить, действуя на спирты водными растворами щелочей (равновесие сдвинуто влево).

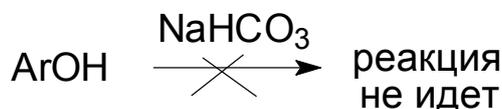


**1.2. Фенолы** являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, реагируют не только со щелочными металлами, но и с водными растворами щелочей.

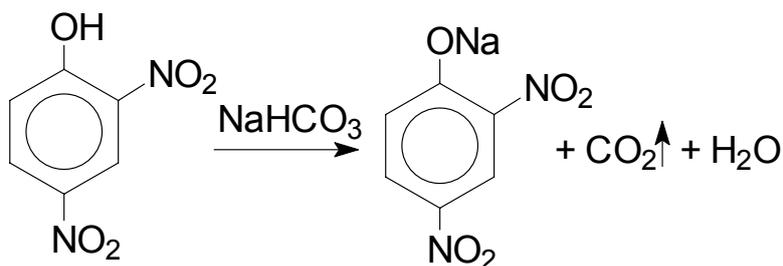


фенолят натрия (при Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Большинство фенолов с электронодонорными или с одним электроноакцепторным заместителем являются более слабыми кислотами, чем угольная кислота, поэтому не реагируют с карбонатами.



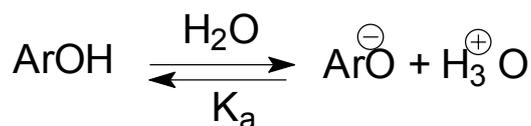
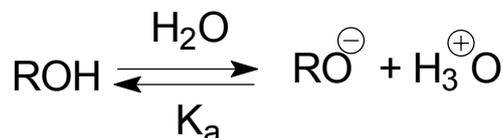
Исключение: фенолы с двумя сильными электроноакцепторными заместителями являются более сильными кислотами, чем угольная, и вытесняют ее из карбонатов.



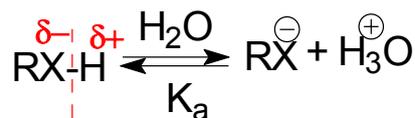
2,4-динитрофенолят натрия

## 2. Влияние строения соединения на его кислотность

По протолитической теории кислота – донор протонов, то есть это соединение, которое способно отщеплять протон. Этот процесс можно представить в виде уравнения диссоциации в воде для спиртов и фенолов.



Также можно представить в общем виде.



Кислотность соединения тем выше:

- 1) чем выше полярность связи O–H;
- 2) чем выше стабильность образующегося при диссоциации связи O–H аниона, то есть ниже энергия диссоциации этой связи.

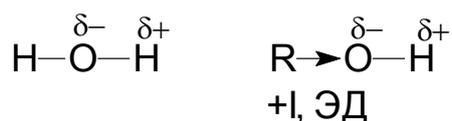
Электронодонорные (ЭД) заместители понижают полярность связи O–H и препятствуют стабилизации аниона, поэтому понижают кислотность соединения (табл. 2).

Таблица 2

### Кислотные свойства некоторых спиртов

Спирты	pKa (в воде)	↑ Кислотность увеличивается
CH <sub>3</sub> OH	15,2	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15,8	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	16,9	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	19,2	

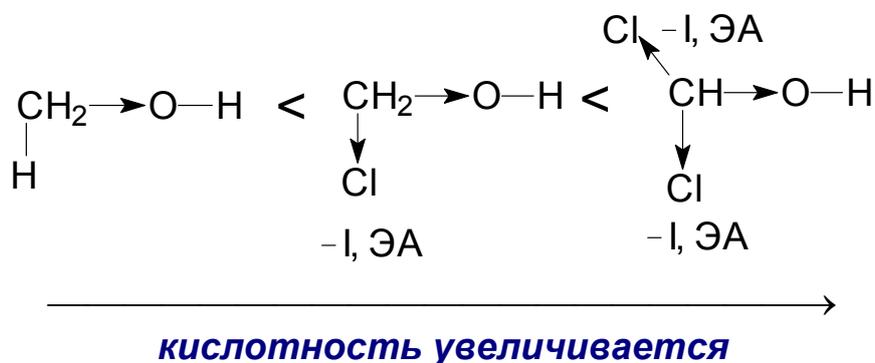
Спирты являются более слабыми кислотами, чем вода, поскольку содержат ЭД-заместитель.



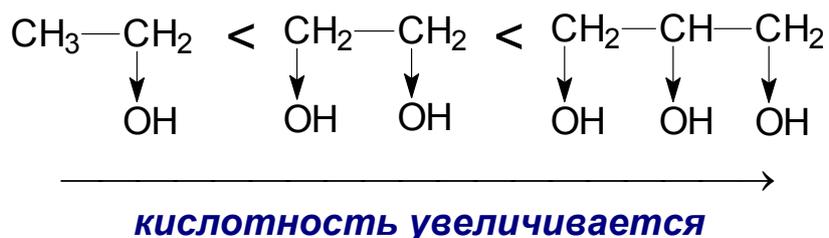
Представим спирты в ряду.



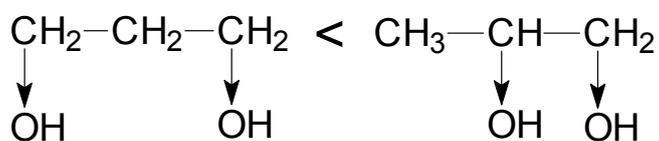
Электроноакцепторные (ЭА) заместители повышают полярность связи О–Н, способствуют стабилизации аниона, поэтому повышают кислотность соединения.



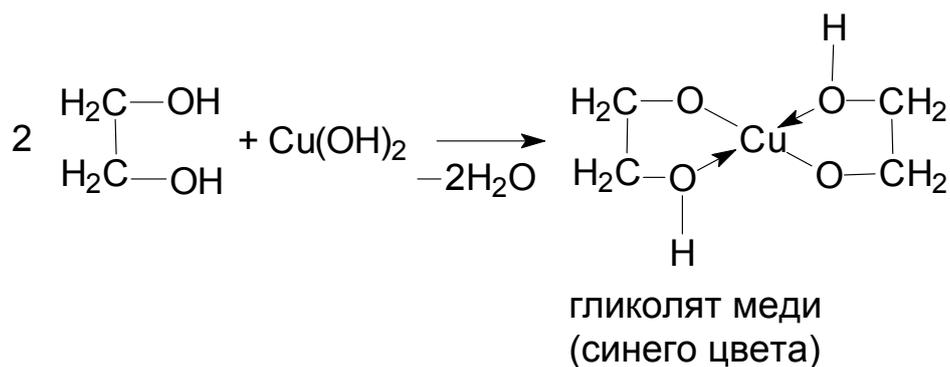
Вицинальные диолы и триолы являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты, так как ОН-группа, связанная с атомом углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии, за счет отрицательного индуктивного эффекта (-I) – это ЭА-заместитель.



При этом действие -I-эффекта заместителя сильнее сказывается, если ОН-группы расположены у соседних С-атомов, так как индуктивный эффект быстро затухает по цепи связей. По этой причине пропан-1,2-диол является более сильной кислотой, чем пропан-1,3-диол.



Диолы и триолы являются более сильными кислотами, чем вода и в отличие от одноатомных спиртов могут давать алкоголяты с водными растворами щелочей и более слабых оснований. Так, вицинальные диолы образуют с медь(II) гидроксидом ярко окрашенные в синий цвет комплексные соли, что является внешним признаком качественной реакции на эти соединения.



Кислотность будет еще выше, если в анионе отрицательный заряд стабилизирован с участием сопряженной системы. Так, енолят-анион более стабилен, чем алколят-анион, хотя сами енолы – неустойчивые соединения.

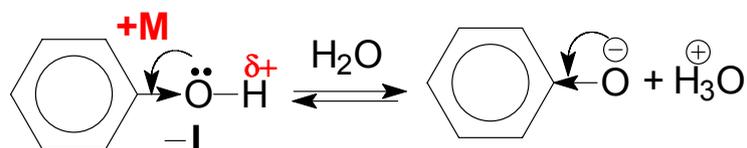


Аналогичная стабилизация наблюдается в фенолят-анионе (см. п. 3), что способствует повышению кислотности фенолов.

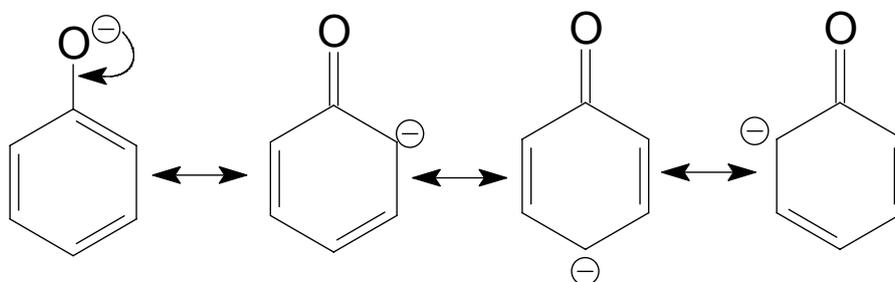
### 3. Кислотность фенолов

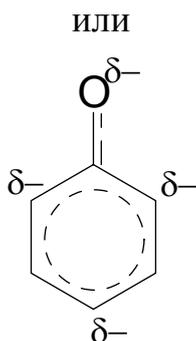
Фенолы являются более сильными кислотами, чем алканола и вода, так как:

1) за счет +M-эффекта ОН-группы связь О–Н становится более полярной, чем в спиртах;



2) фенолят-анион стабилизирован с участием ароматической системы. Делокализацию отрицательного заряда в фенолят-анионе можно показать с помощью набора резонансных структур.





Таким образом, в представленном ряду кислотность увеличивается.

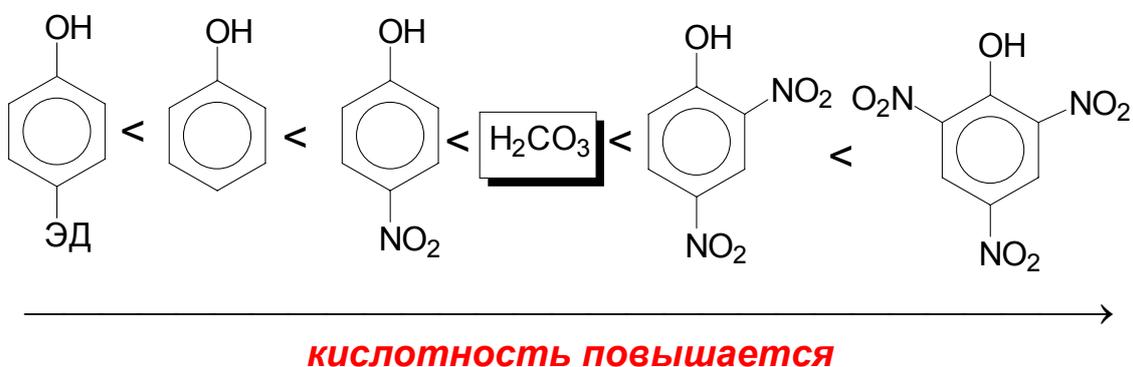
**алканолаы < вода < фенолы**

→  
**кислотность увеличивается**

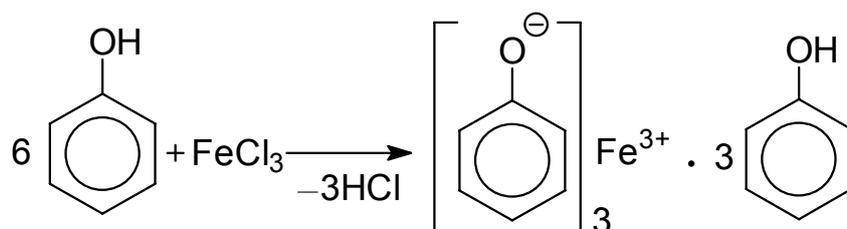
Влияние заместителей: **ЭД** – понижают, а **ЭА** – повышают кислотность фенолов.

Особенно сильно сказывается влияние заместителя, если он находится в *o*- или *p*-положении к ОН-группе.

Кислотность повышается при увеличении количества электроноакцепторных заместителей. В этой связи кислотность повышается в ряду.



Фенолы, как и енолы, с хлоридом железа образуют окрашенные комплексные соли, что используется для их идентификации (качественная реакция).



Цвет комплексной соли зависит от строения соединения (табл. 3).

Таблица 3

**Цветные реакции фенолов**

Фенолы	Окраска реакционной смеси в реакции с хлоридом железа (III)
фенол	фиолетовая
1,2-дигидроксибензол (пирокатехин)	оливково-зеленая, при разбавлении – синяя
1,3-дигидроксибензол (резорцин)	фиолетовая
1,4-дигидроксибензол (гидрохинон)	зеленая, затем быстро желтая
1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол)	красная, бурый оттенок
гваякол (2-метоксифенол)	вишнево-красная
$\alpha$ -нафтол	зеленая, затем фиолетовый осадок

**4. Основность спиртов**

Спирты за счет неподеленной электронной пары атома кислорода могут присоединять протон, то есть проявлять основные свойства. По основности спирты слабее, чем аммиак и амины, так как электроотрицательность атома кислорода – выше, а поляризуемость его электронов ниже, чем у атома азота.

Основность спиртов тем выше, чем выше электронная плотность на атоме кислорода, поэтому ЭД-заместители повышают, ЭА – понижают основность спиртов.



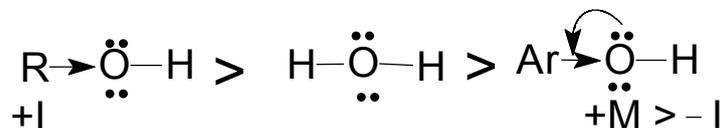
Спирты проявляют основные свойства в реакциях с сильными кислотами при комнатной температуре, образуя оксониевые соли.



Таким образом, нуклеофильность повышается в ряду.



С другой стороны, фенолы и вода по нуклеофильности слабее спиртов, то есть нуклеофильность, как и основность, уменьшается в ряду.



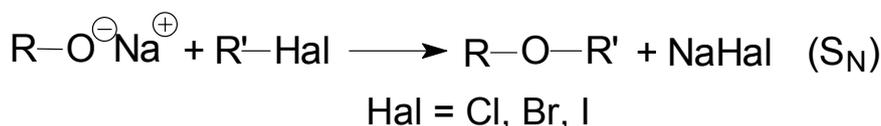
Повышение нуклеофильности этих соединений возможно за счет превращения их в анионы, поскольку анионы спиртов и фенолов являются более сильными нуклеофилами, чем исходные соединения.



## 2. Реакции спиртов и фенолов как нуклеофильных реагентов

### 2.1. О-Алкилирование спиртов и фенолов (по OH-группе).

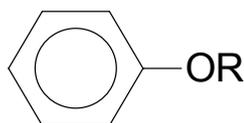
При взаимодействии алкоголятов или фенолятов с алкилгалогенидами образуются простые эфиры спиртов или фенолов (*реакция Вильямсона*, 1852 г.). Эта реакция используется для получения как симметричных ( $\text{R} = \text{R}'$ ), так и несимметричных ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ) простых эфиров.



Для алкилирования фенолов в качестве галогеналкана используют иодпроизводные.



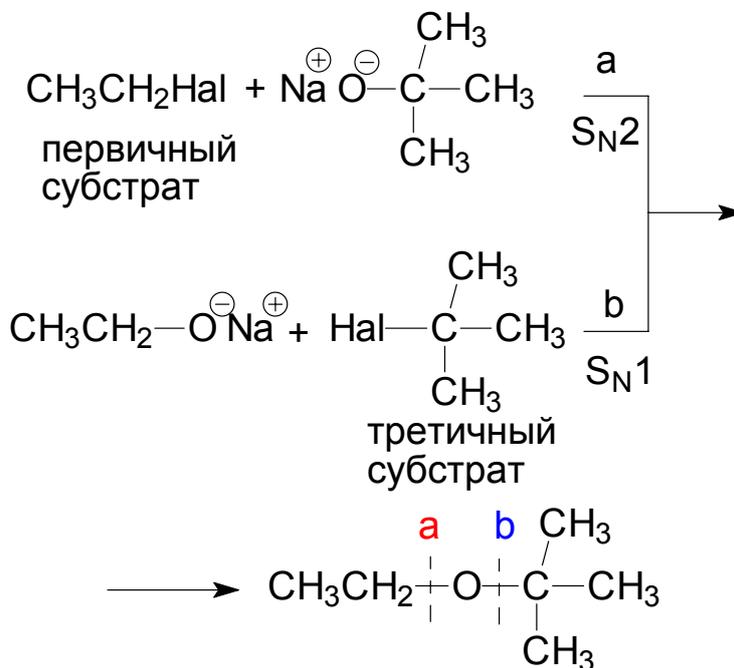
В ряду фенолов таким образом можно получить:



$\text{R} = \text{CH}_3$ , анизол;  
 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , фенетол.

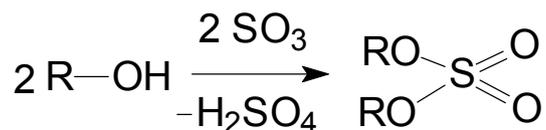
*Планирование синтеза Вильямсона.* Для уменьшения протекания побочных реакций следует использовать первичный субстрат, чтобы реакция шла по  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму. Например, для этил*трет*-бутилового

эфира предпочтительнее синтез по пути (а), но не (b), поскольку в последнем случае на промежуточной стадии образуется карбокатион, для которого возможны различные пути стабилизации, включая скелетные перегруппировки.

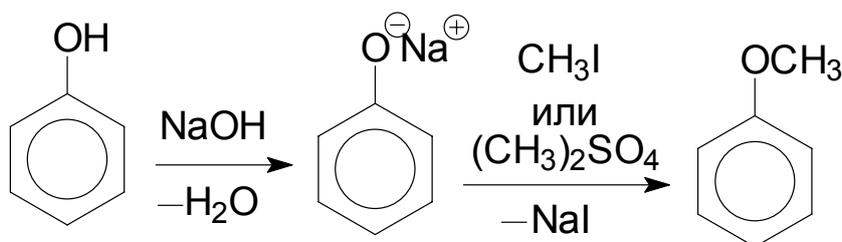


Особенности алкилирования фенолов.

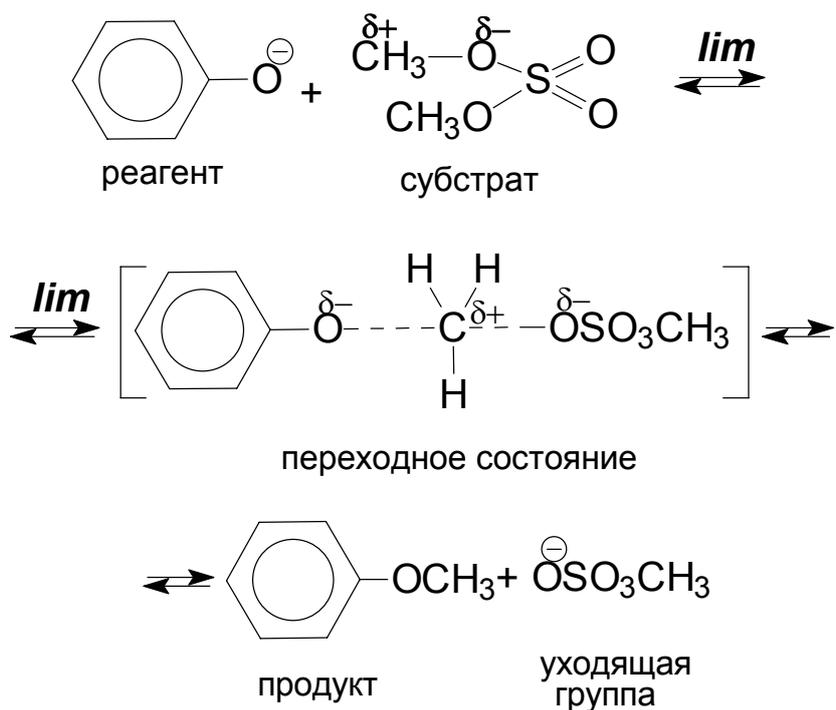
Для получения простых эфиров фенолов обычно используют: 1) фенолят-анион как более активную форму реагента; 2) более активные алкилирующие средства (алкилиодиды R-I, или диалкилсульфаты. Последние можно получить из спирта.



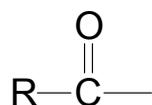
диалкилсульфат,  
при R = CH<sub>3</sub> – диметилсульфат  
(ДМС) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Механизм:  $S_N2$ .

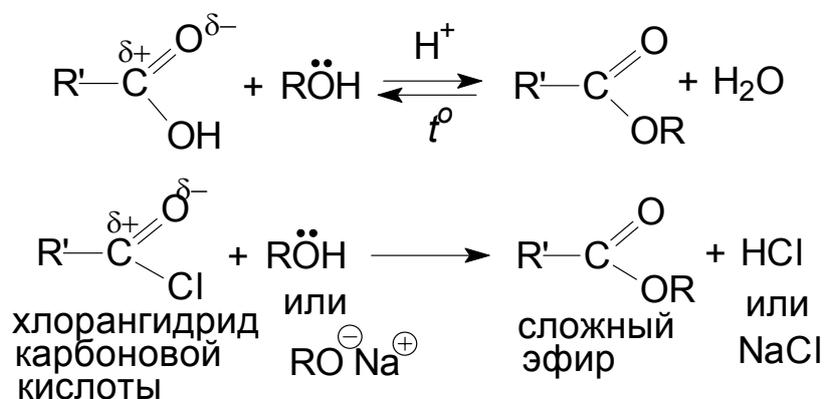


**2.2. O-Ацилирование спиртов и фенолов.** При ацилировании в молекулу реагента вводится кислотный – ацильный остаток.

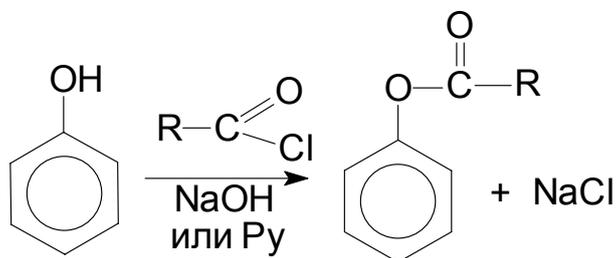


В результате реакции образуются сложные эфиры. Субстратами в этой реакции являются карбоновые кислоты и их производные (хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры). При необходимости используется кислотный катализ.

O-Ацилирование спиртов.

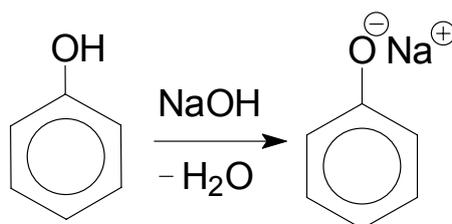


О-Ацилирование фенолов проводят с использованием более активных ацилирующих средств: галогенангидридов в присутствии оснований (*метод Шоттен – Баумана*, 1884 г.) или ангидридов карбоновых кислот. Продуктами являются сложные эфиры фенолов.



фениловый эфир  
 карбоновой кислоты (сложный эфир)  
 (Py – пиридин)

Роль основания заключается в получении более активной формы нуклеофила.

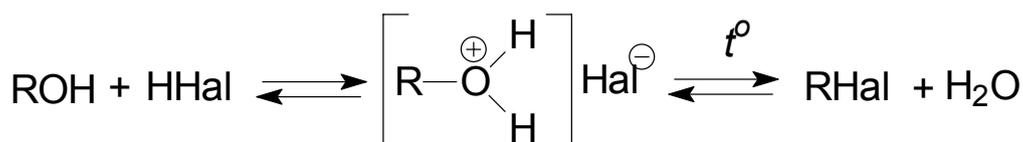


## § 7. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В СПИРТАХ И ФЕНОЛАХ

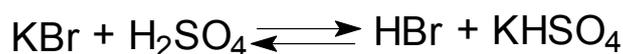
Реакции нуклеофильного замещения ОН-группы протекают с разрывом связи С–О, причем спирты являются субстратами. Замещение ОН-группы идет труднее, чем галогена в галогеналканах, так как гидроксид-анион является невыгодной уходящей группой, поскольку обладает высокой энергией, отрицательный заряд локализован в небольшом объеме. Вследствие этого для реакций нуклеофильного замещения ОН-группы необходим кислотный катализ.

### 1. Замещение ОН-группы на галоген

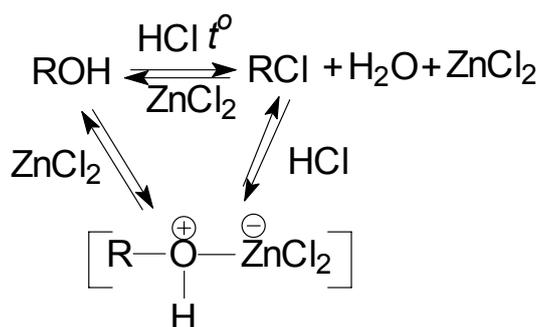
Это возможно под действием галогеноводородных кислот  $\text{HNaI}$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ). С  $\text{HF}$  реакция не идет. При проведении реакции без нагревания сначала образуется соль алкилоксония, которая при дальнейшем нагревании подвергается  $\text{S}_{\text{N}}$ -реакции с образованием галогеналкана.



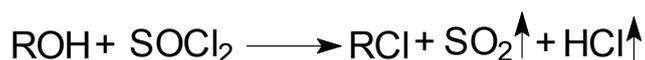
Получить HHal можно непосредственно в реакционной смеси из соответствующей соли.



К реакциям нуклеофильного замещения относится одна из качественных реакций на спирты – проба *Лукаса*, при этом роль катализатора заключается в активации субстрата. Проба Лукаса позволяет различить первичные (реагируют медленно), вторичные (реагируют быстрее) и третичные (реагируют быстро) спирты.



Для получения галогенопроизводных из спиртов более эффективно использование галогенидов фосфора и серы:  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{P} + \text{I}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  (хлористый тионил).

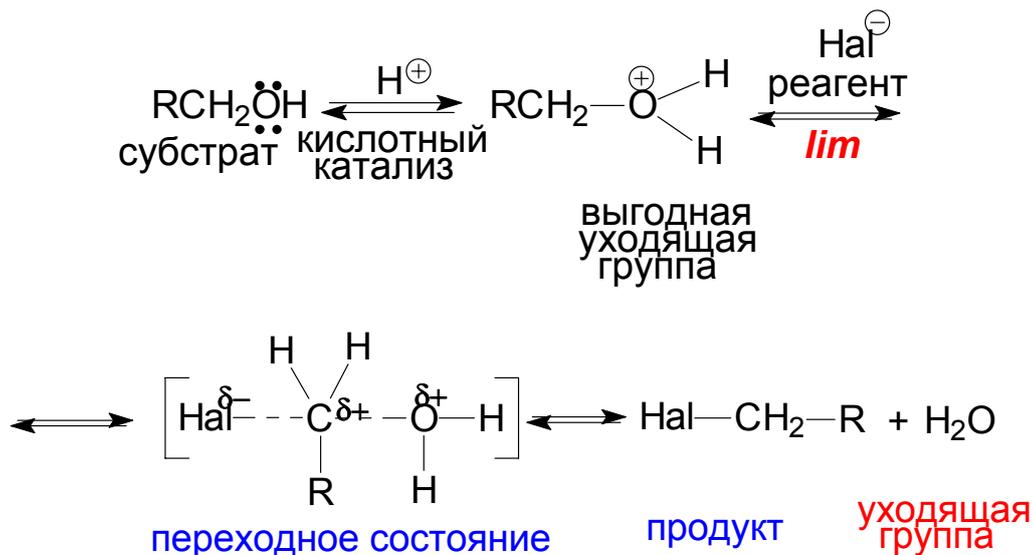


## 2. Механизм $S_N$ -реакций в спиртах

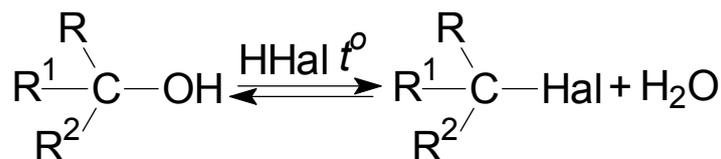
2.1.  $S_N2$ -механизм характерен для первичных спиртов. (Особенности  $S_N2$ -механизма см. тему «Галогенопроизводные углеводородов».)



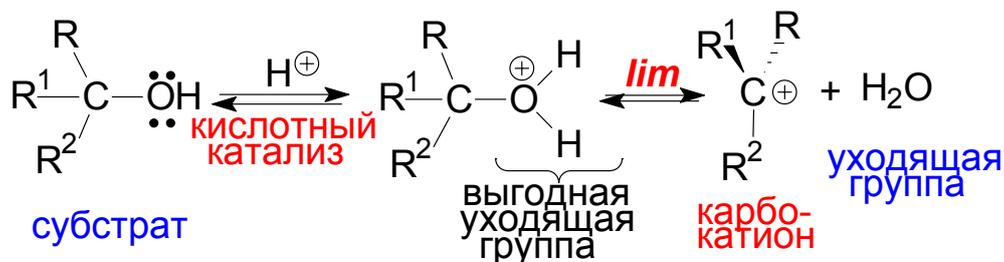
Механизм:  $S_N2$ .

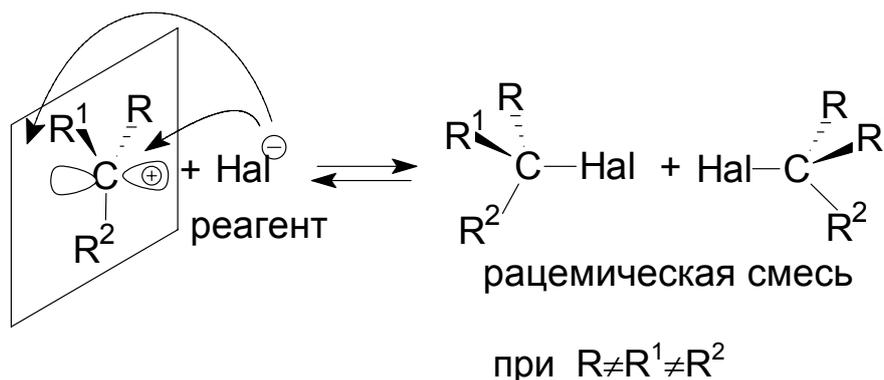


2.2.  $S_N1$ -механизм характерен для третичных, аллильных, бензильных спиртов. (Особенности  $S_N1$ -механизма см. тему «Галогенопроизводные углеводородов».)



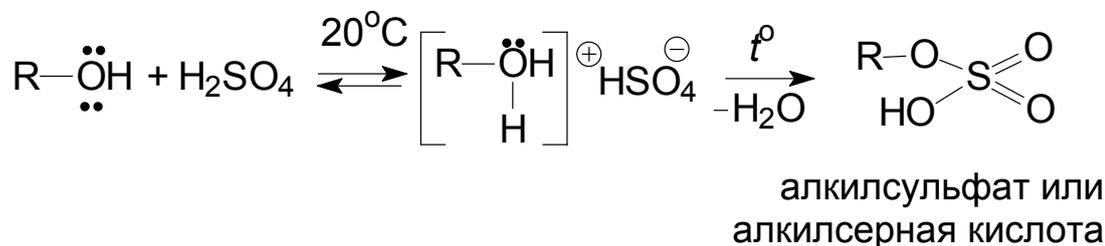
Механизм:  $S_N1$ .



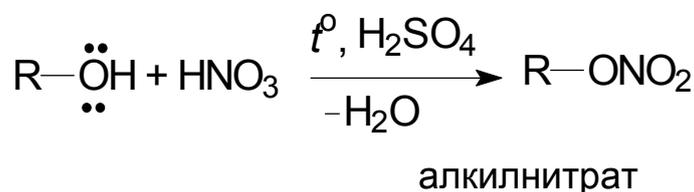


### 3. $S_N$ -реакции спиртов с минеральными кислотами

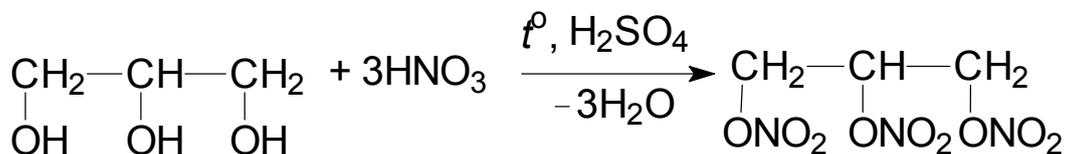
**3.1. С серной кислотой** при комнатной температуре происходит протонирование атома кислорода гидроксильной группы, а при нагревании – образование алкилсерной кислоты.



**3.2. С азотной кислотой** образуются соответствующие алкилнитраты.

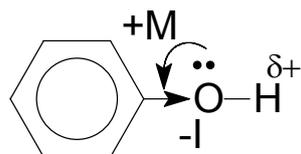


Глицерин в этих условиях образует тринитроглицерин, который является известным лекарством, а также взрывчатым веществом.



### 4. Особенности реакций нуклеофильного замещения ОН-группы фенолов

В фенолах благодаря +M эффекту ОН-группы связь С–О становится более прочной, чем в спиртах, поэтому  $S_N$ -реакции очень затруднены, особенно в неактивированных фенолах.

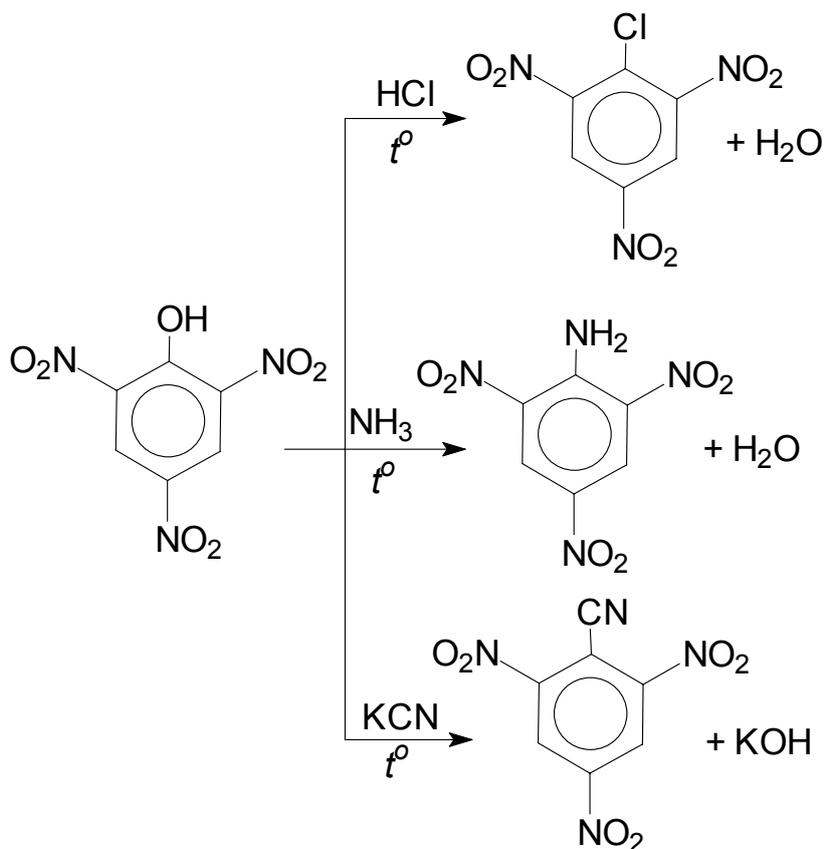


Неактивированные фенолы – это незамещенные фенолы или фенолы с электронодонорными (ЭД) заместителями.

В этом случае  $S_N$ -реакции под действием галогеноводородных кислот не идут.



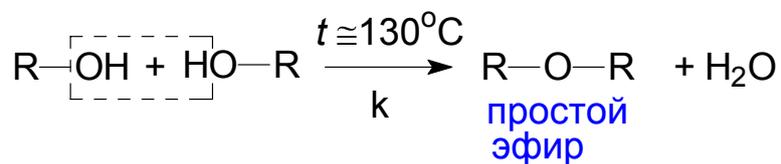
Реакции нуклеофильного замещения  $OH$ -группы возможны для активированных фенолов, к которым относятся фенолы с ЭА-заместителями (особенно в *o*- и *p*-положениях к  $OH$ -группе). Так, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) участвует в  $S_N$ -реакциях с рядом обычных нуклеофилов.



## § 8. РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

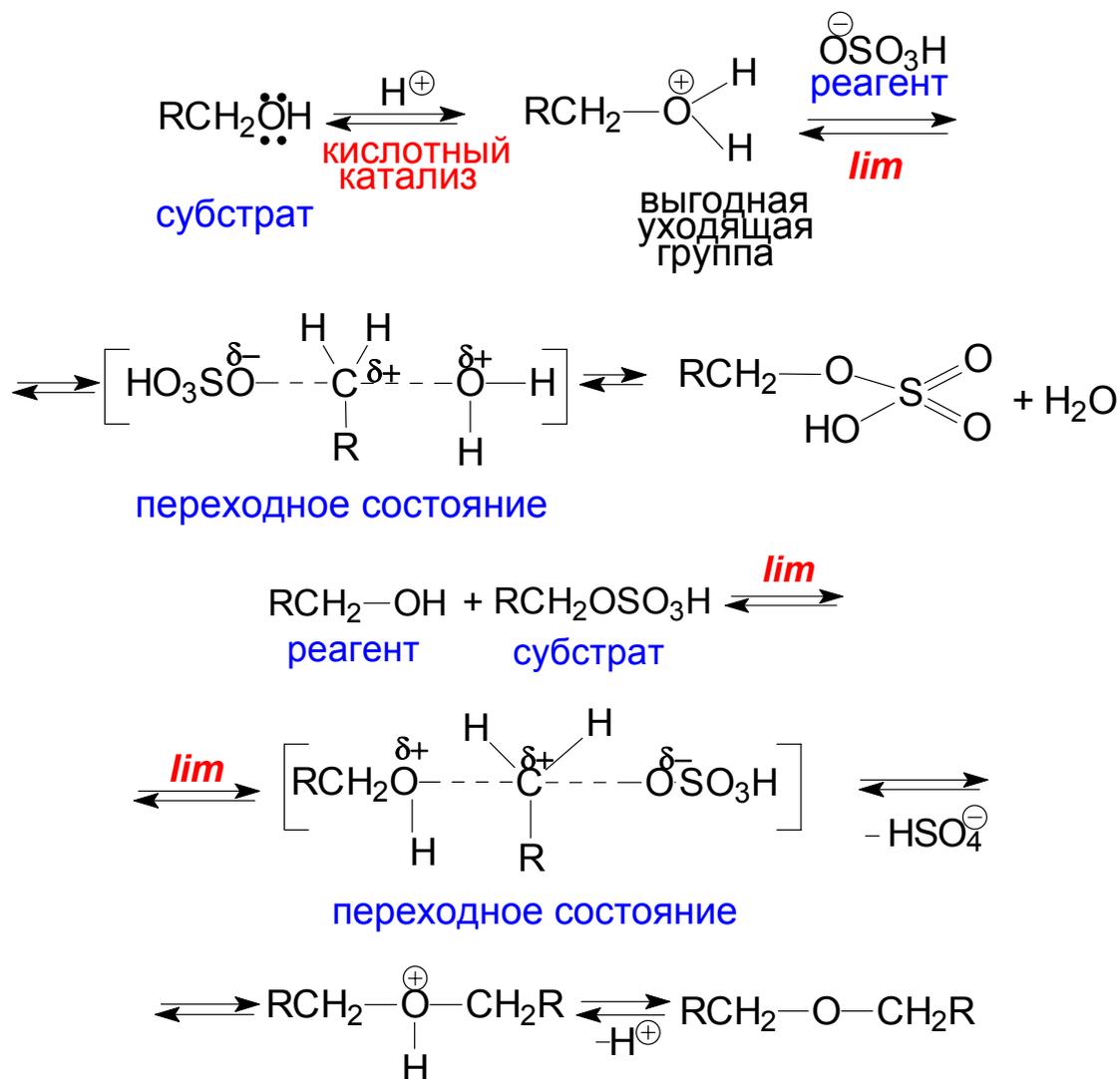
### 1. Межмолекулярная дегидратация спиртов

Протекает в присутствии кислотных катализаторов и приводит к образованию простых эфиров.

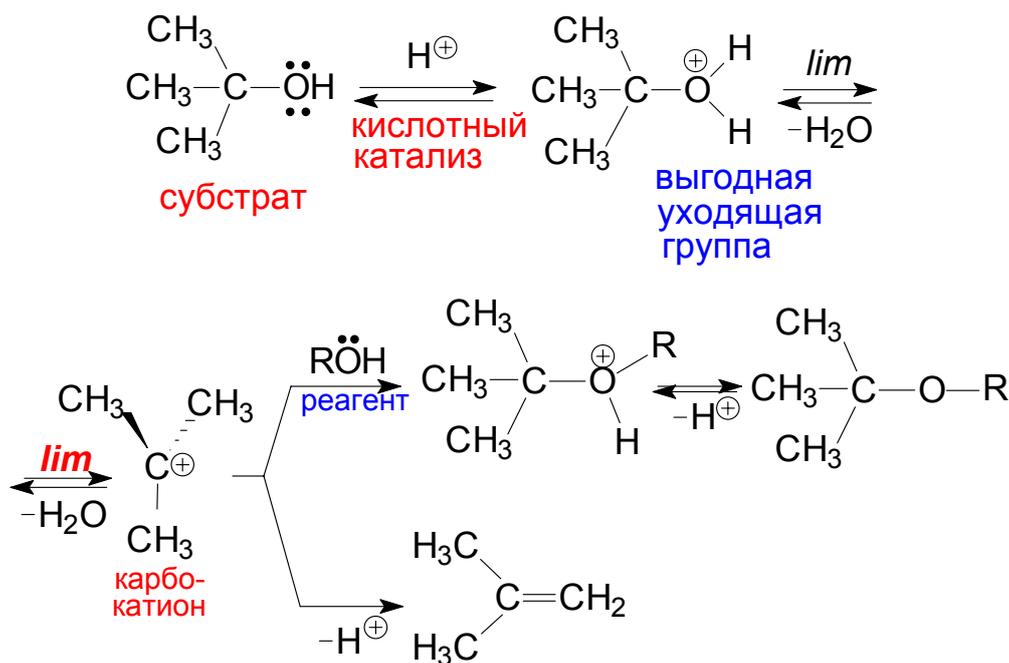


Механизм:

а)  $S_N2$  (для первичных субстратов);

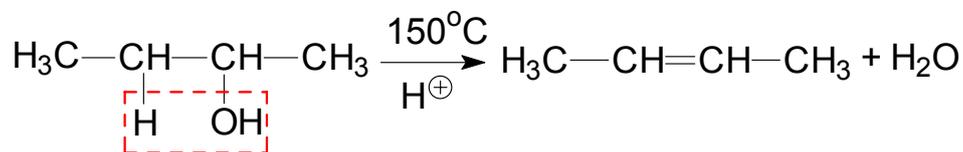


б)  $S_N1$  (для третичных, аллильных, бензильных субстратов).



## 2. Внутримолекулярная дегидратация спиртов

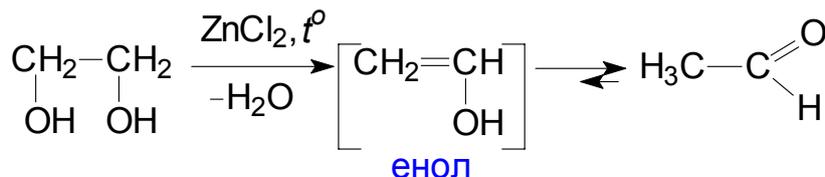
Идет при более высокой температуре по сравнению с межмолекулярной дегидратацией по механизму  $E2$  или  $E1$ . Отщепление идет по правилу Зайцева, то есть преимущественно образуется более замещенный алкен.

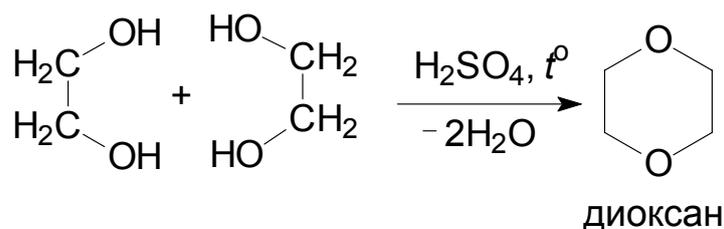


Легче всего отщепляют воду третичные спирты при относительно невысокой температуре ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ), при более высокой температуре ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) – вторичные. В наиболее жестких условиях ( $t^\circ \sim 150\text{--}170^\circ\text{C}$ ) подвергаются внутримолекулярной дегидратации первичные спирты.

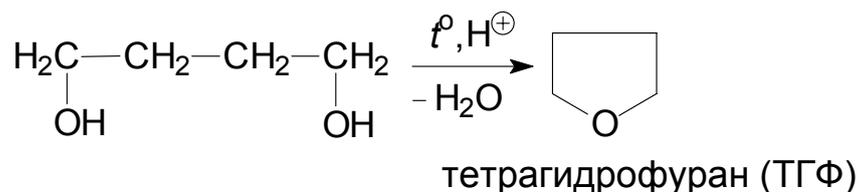
## 3. Дегидратация диолов и триолов

Многоатомные спирты также могут подвергаться внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации. Например, этиленгликоль.

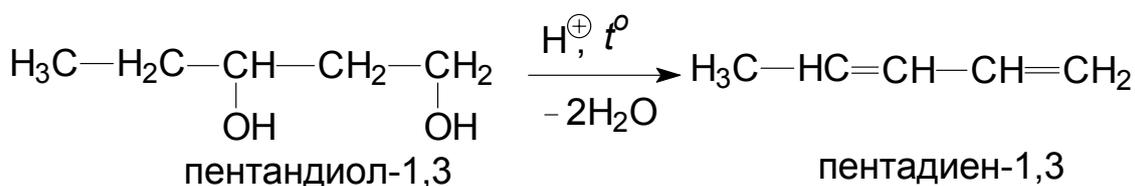
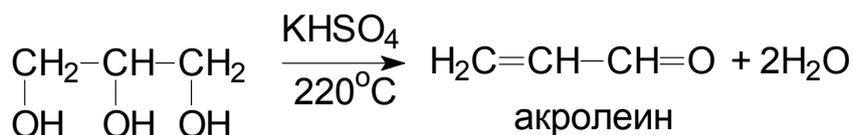




Из бутан-1,4-диола в результате внутримолекулярной дегидратации образуется тетрагидрофуран.

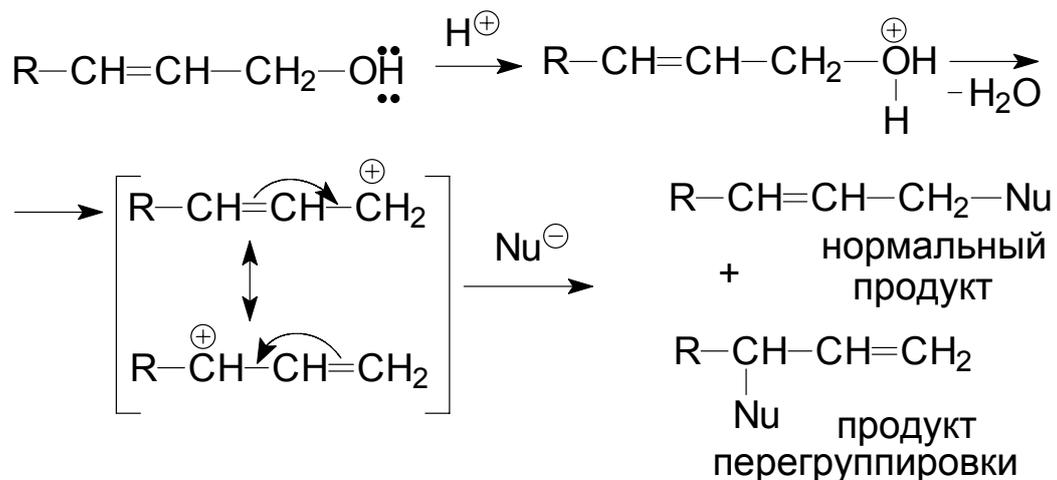


В случае внутримолекулярной дегидратации пропан-1,2,3-триола (глицерина) образуется акролеин, а пентан-1,3-диол превращается в пента-1,3-диен.



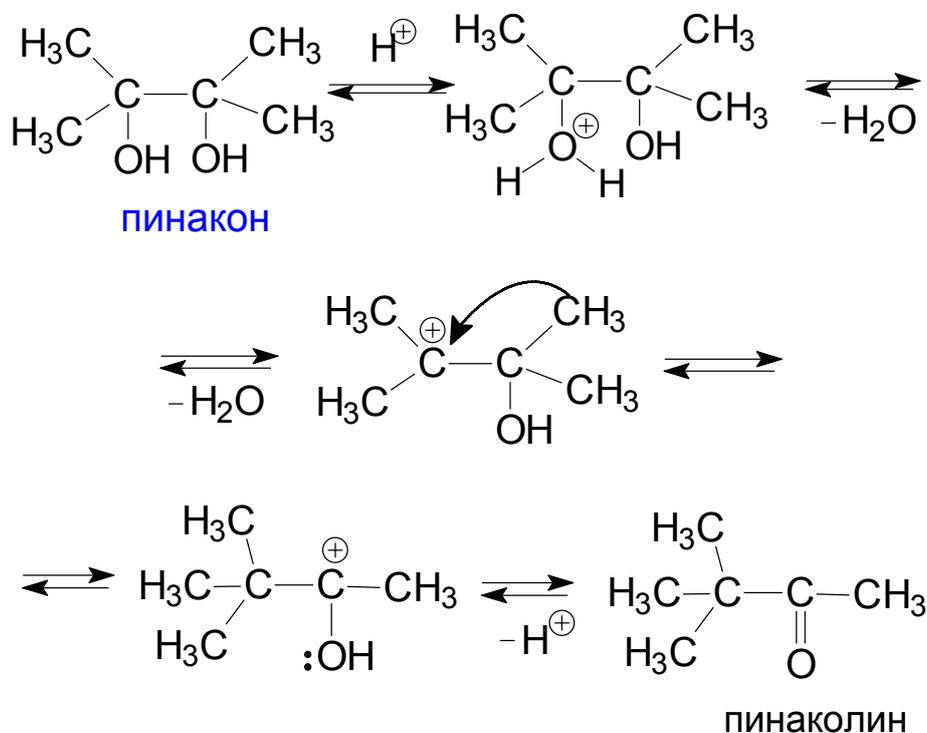
#### 4. Перегруппировки, сопровождающие реакции спиртов с кислотами

4.1. Аллильные перегруппировки (с перемещением двойных связей).

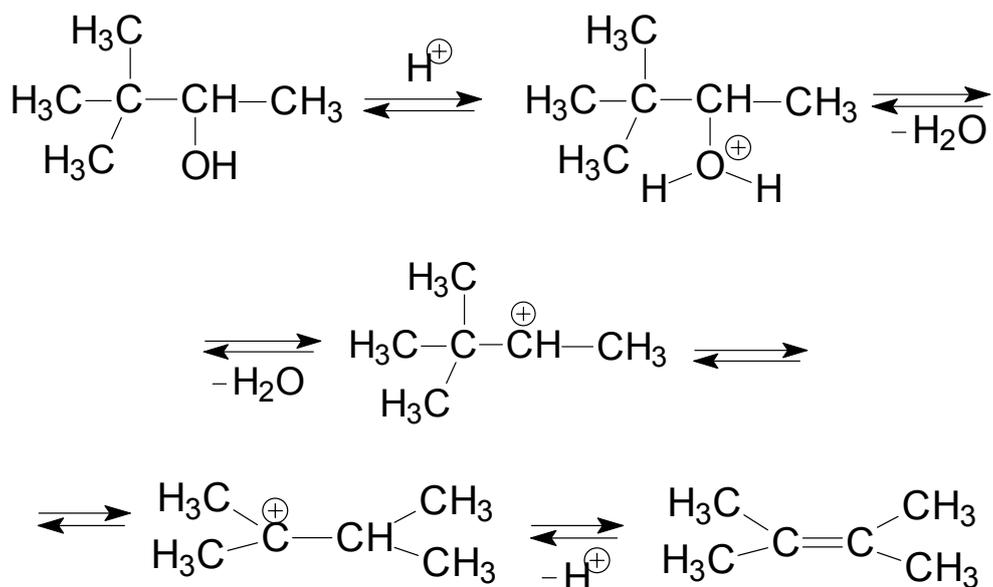


4.2. *Скелетные перегруппировки* (с изменением углеродного скелета).

1. Пинаколиновая перегруппировка наблюдается при действии кислот на пинакон или другие аналогичные по структуре диолы и приводит к образованию пинаколина.



2. Ретропинаколиновая перегруппировка.

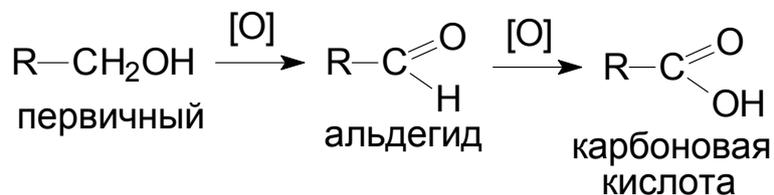


## § 9. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

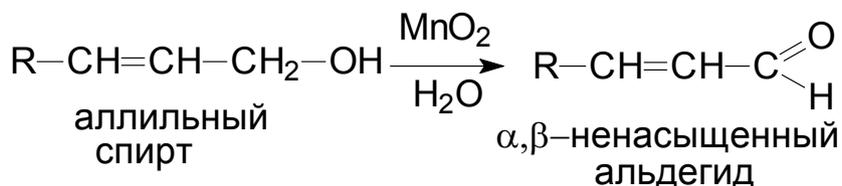
### 1. Окисление спиртов

Может приводить к различным продуктам в зависимости от структуры спирта и от используемого окислителя.

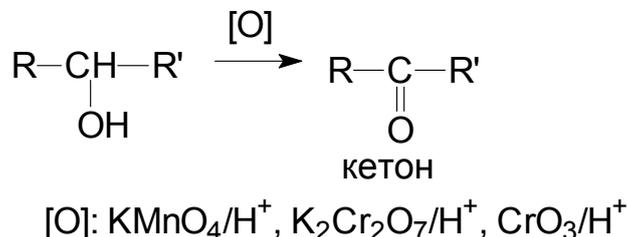
#### 1.1. Первичные спирты.



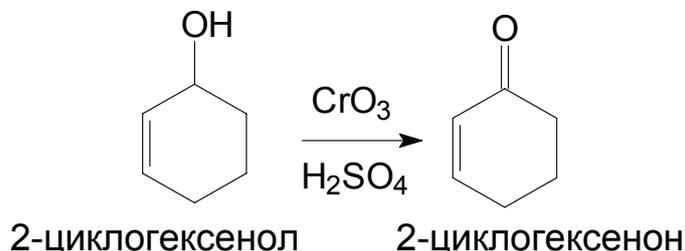
Окисление до альдегидов лучше проводить с помощью окислителей, содержащих Cr(VI) ( $\text{CrO}_3/\text{Py}$ ,  $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{ацетон}$ ); а также  $\text{MnO}_2/\text{HOH}$ . В последнем случае возможно селективное окисление первичных аллильных спиртов при сохранении  $\text{C}=\text{C}$  связи.



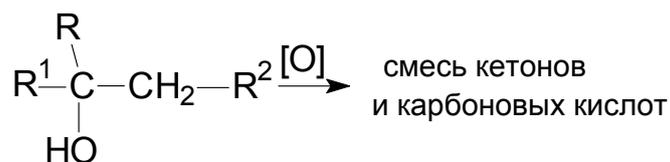
#### 1.2. Вторичные спирты.



Возможно также селективное окисление вторичного спирта в кетон при наличии  $\text{C}=\text{C}$  связи.

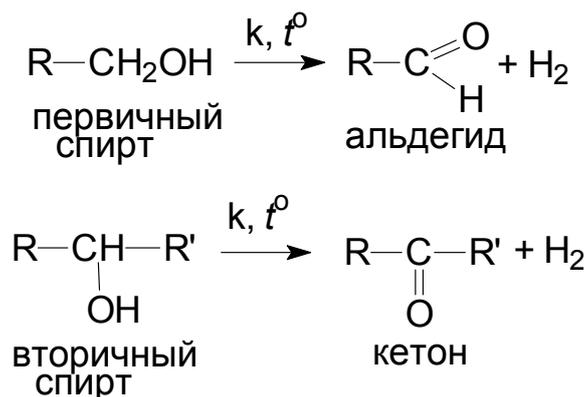


1.3. Третичные спирты окисляются в жестких условиях (например,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ ) с разрывом  $\text{C}-\text{C}$  связей через образование алкена, что приводит к смеси кетонов и/или карбоновых кислот.

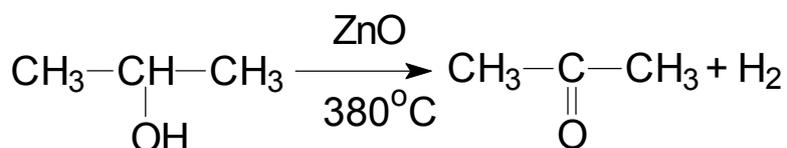


## 2. Дегидрирование спиртов

Эта реакция отщепления водорода идет при высоких температурах в присутствии катализатора (в отсутствие воздуха): Cu/630°C; Ag/400°C; ZnO/400°C.

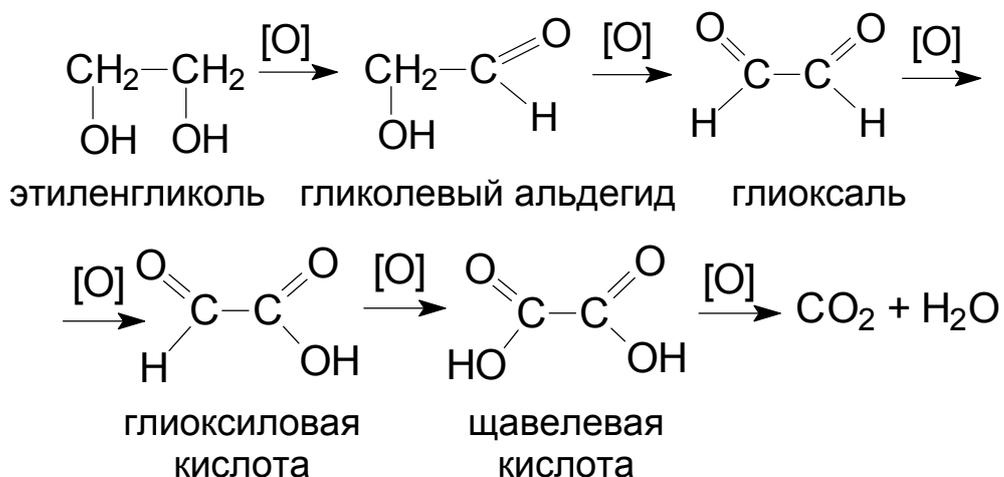


В последнем случае реакция используется как промышленный способ получения ацетона.

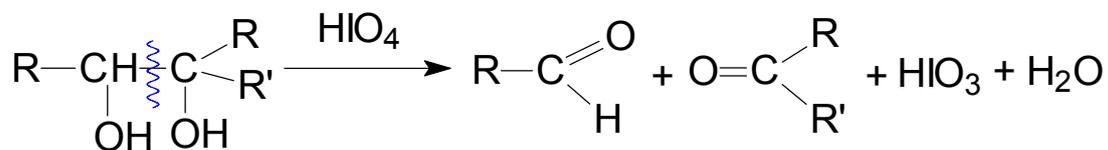


## 3. Окисление диолов

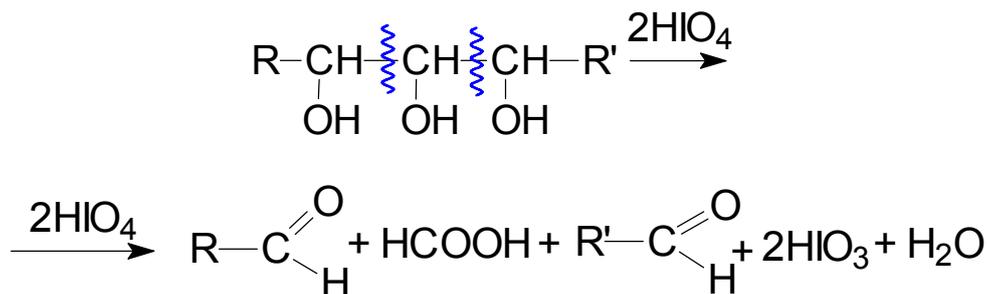
Окисление диолов протекает легко, особенно для вицинальных диолов, идет по стадиям и может приводить к различным продуктам.



**3.1. Окисление иодной кислотой**  $\text{HIO}_4$  или  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$  вызывает гликольное расщепление – специфическая реакция на вицинальные диолы, триолы, полиолы (*реакция Малапраде*, 1928 г.).



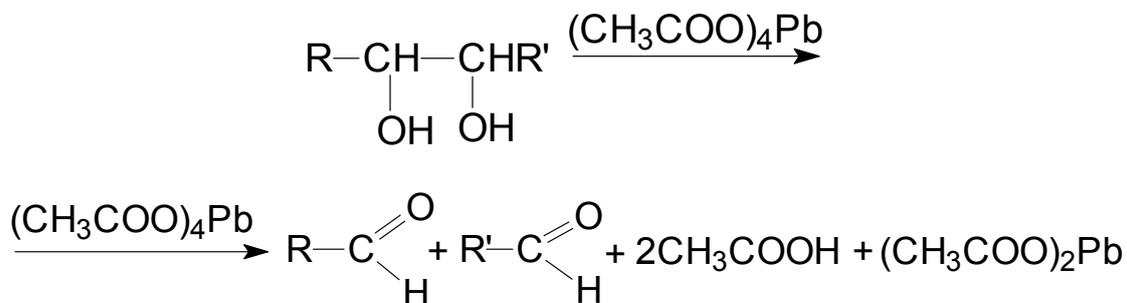
Аналогично – вицинальные триолы.



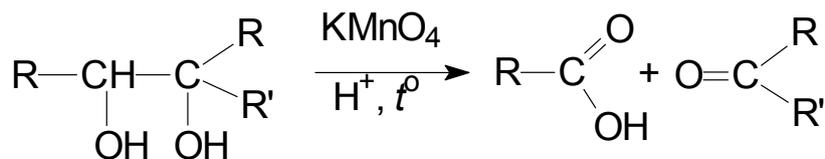
По количеству выделившейся иодноватой кислоты  $\text{HIO}_3$  можно оценить число вицинальных  $\text{OH}$ -групп в исходном соединении.



**3.2. Окисление тетраацетатом свинца** (по Криге) также вызывает расщепление вицинальной диольной группировки.

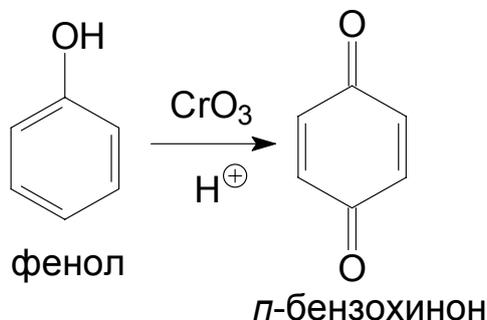


**3.3. Перманганат калия в кислой среде** окисляет *виц*-диолы с разрывом углерод-углеродной связи с образованием кислот, а также кетонов.

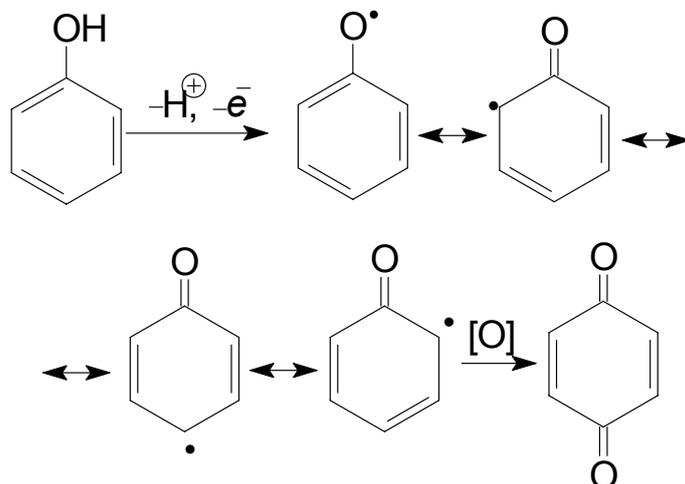


#### 4. Окисление фенолов

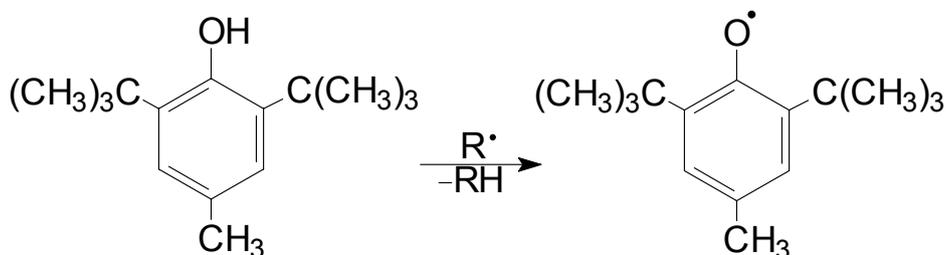
Протекает очень легко даже при хранении, что отражается на изменении цвета соединения. Бесцветный фенол сначала приобретает розоватый оттенок, а затем темнеет. Для проведения реакции окисления фенолов обычно используют  $K_2Cr_2O_7/H^+$ ,  $CrO_3$  и другие окислители.



Реакция идет через образование феноксил-радикала, стабилизированного с участием  $\pi$ -электронов бензольного кольца.



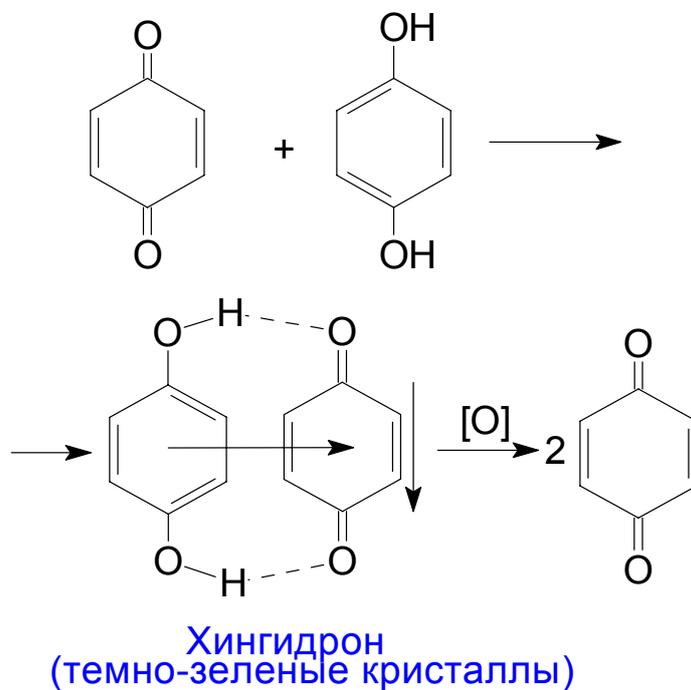
Образование стабилизированных радикалов позволяет использовать такие соединения в качестве антиоксидантов, замедляющих процессы старения живых тканей и полимерных материалов. Устойчивость радикалов возрастает при наличии заместителей в  $o$ -положении к  $OH$ -группе.



2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метил-фенол (ионол)

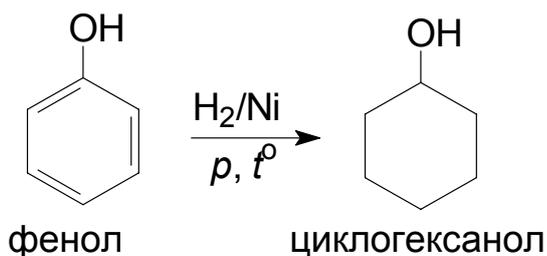


В результате взаимодействия эквимольных количеств гидрохинона и *p*-бензохинона образуется устойчивый комплекс с переносом заряда – хингидрон, который при дальнейшем окислении превращается в *p*-бензохинон.

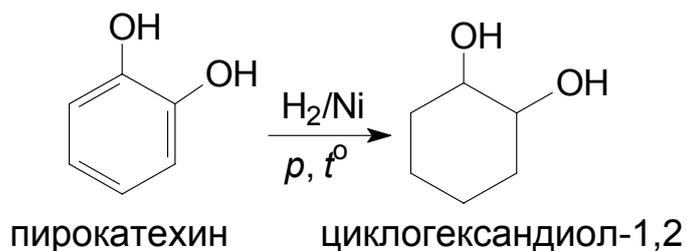


## § 10. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

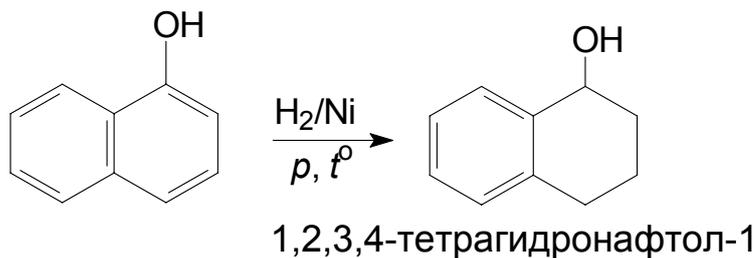
Фенол можно восстановить до циклогексанола в условиях каталитического гидрирования при температуре 130–150°C и давлении 5–20 атм.



Аналогично идет гидрирование многоатомных фенолов.



В нафтолах в аналогичных условиях (200°C, 50–200 атм) преимущественно восстанавливается кольцо, содержащее OH-группу.

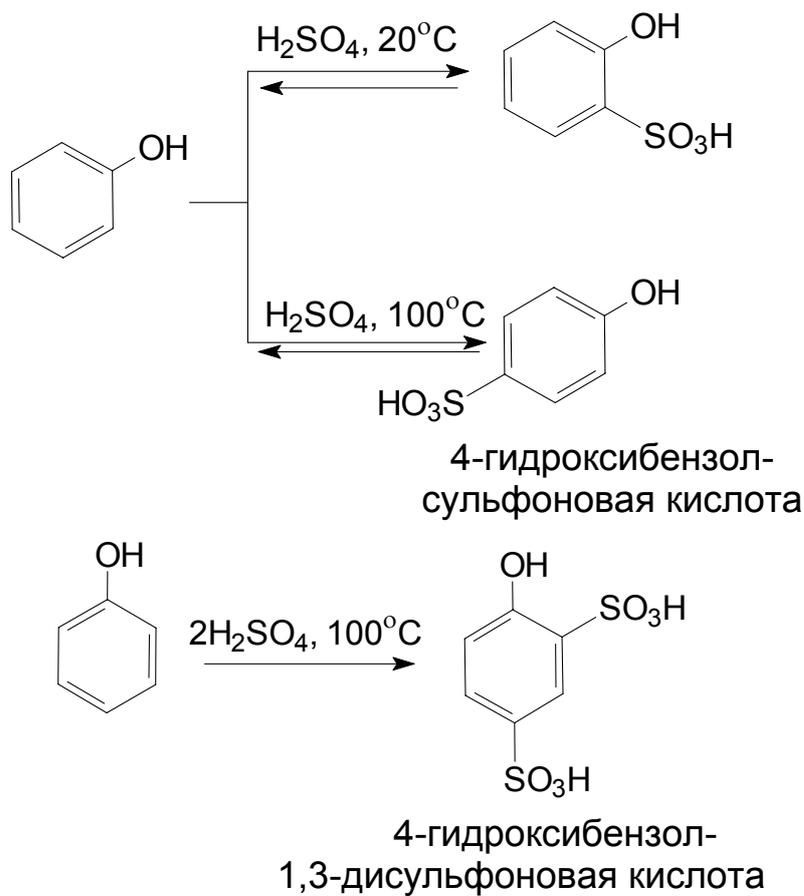


## § 11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ФЕНОЛАХ

Гидроксильная группа – это сильный электронодонорный заместитель (+M > -I), но она слабее, чем NH<sub>2</sub>-группа, активирует бензольное кольцо в S<sub>E</sub>-реакциях.

### 1. Сульфирование

Сульфирование фенолов приводит к образованию фенолсульфоновых кислот.

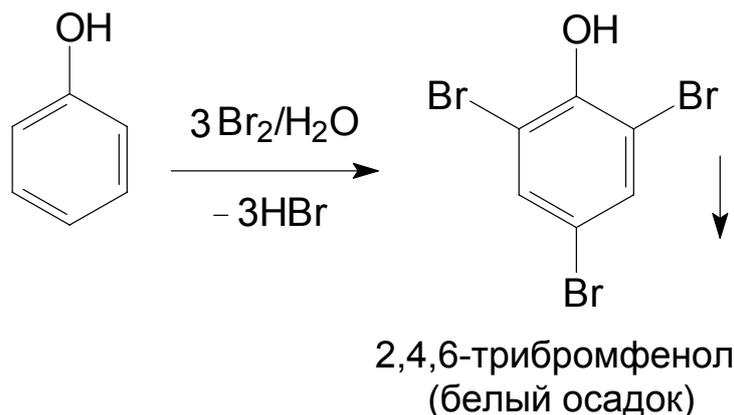


## 2. Галогенирование

Галогенирование фенолов идет легко, без использования катализаторов.

При действии бромной воды на фенолы бродируются все свободные *o*- и *p*-положения к ОН-группе, исчезает желтая окраска брома, выпадает белый осадок.

Это *качественная реакция* на фенолы и первичные ароматические амины.

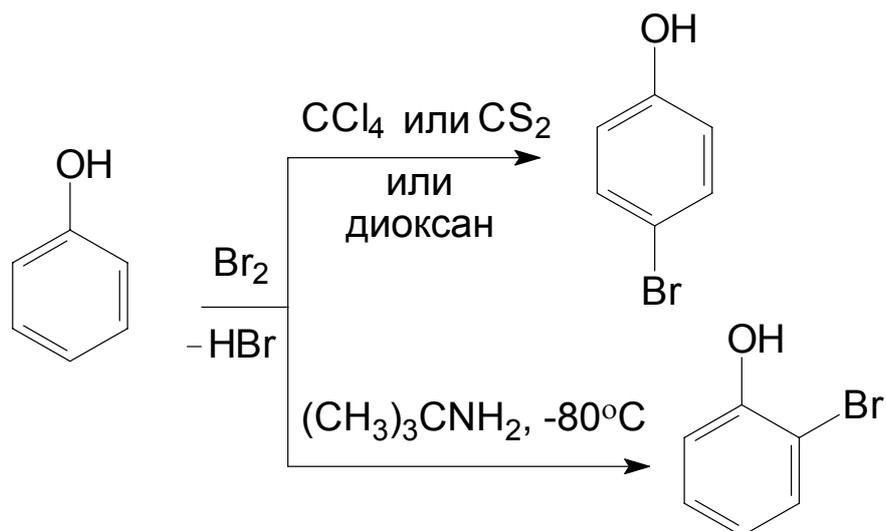


При избытке бромной воды в случае фенолов реакция идет дальше с образованием желтого осадка 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.

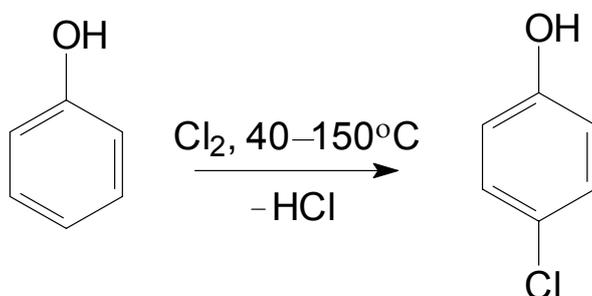


Монобромирование фенола можно осуществить селективно, а именно в *o*-, или в *p*-положения к ОН-группе. В неполярном или малополярном растворителе (тетрахлорметане, сероуглероде, диоксане) реакция преимущественно идет по *p*-положению к гидроксильной группе.

Проведение реакции бромирования при низкой температуре в *трет*-бутиламине приводит к образованию *o*-изомера.

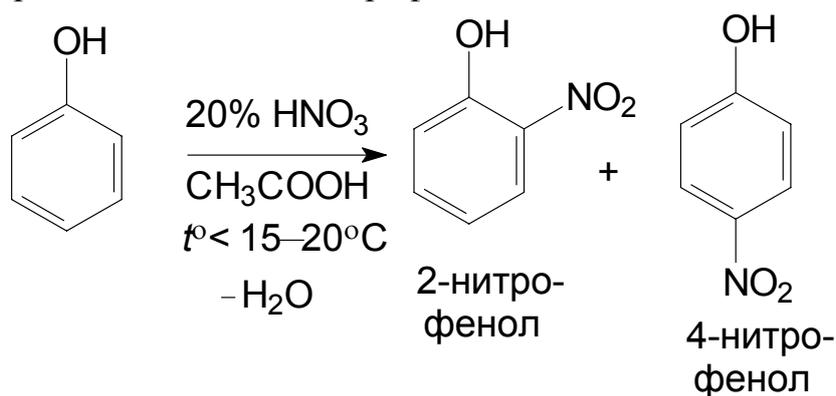


Хлорирование фенола в расплаве без растворителя приводит преимущественно к *p*-изомеру.

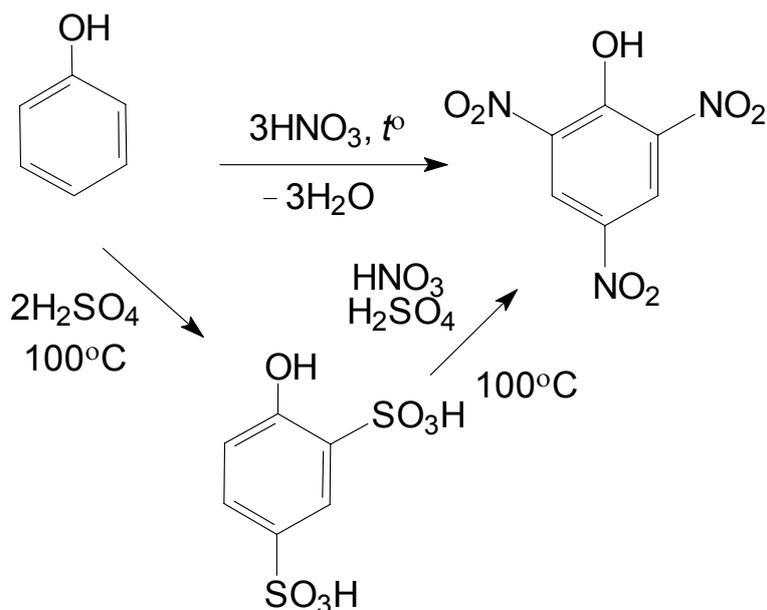


### 3. Нитрование

Нитрование фенолов идет при температуре не выше 15–20°C под действием разбавленной азотной кислоты или в растворе уксусной кислоты с образованием *o*- и *p*-нитрофенолов.

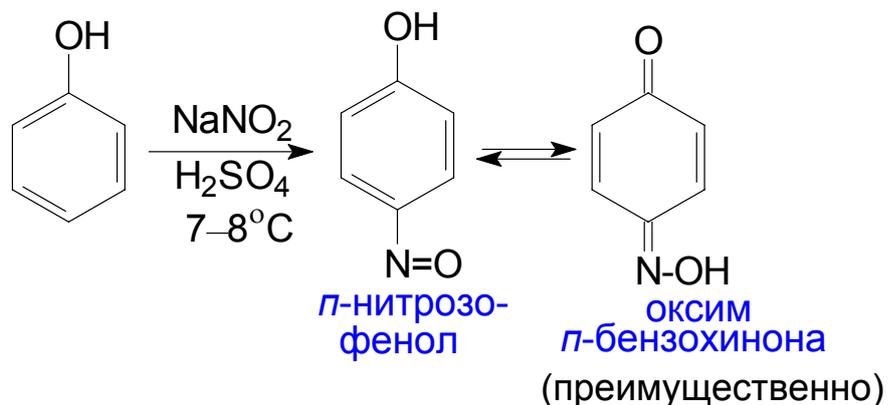


2,4,6,-тринитрофенол (пикриновую кислоту) можно получить прямым нитрованием под действием концентрированной азотной кислоты или через 4-гидроксibenзол-1,3-дисульфоновую кислоту.

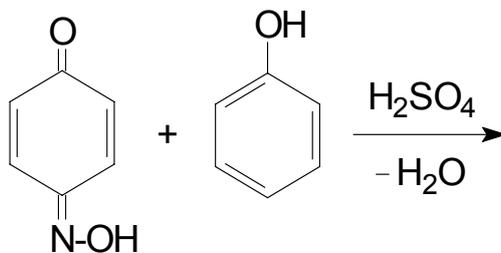


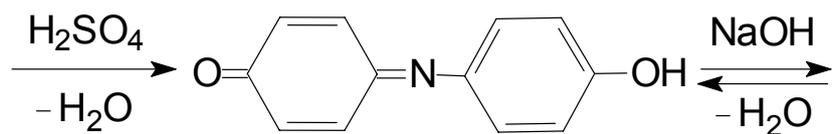
#### 4. Нитрозирование

Нитрозирование фенола идет преимущественно в *n*-положение при действии водного раствора азотистой кислоты. Образующийся *n*-нитрозофенол находится в таутомерном равновесии с монооксимом *n*-бензохинона.

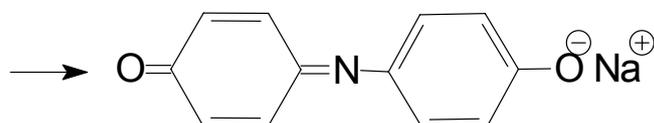


Взаимодействие монооксима *n*-бензохинона с избытком фенола при нагревании в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к образованию окрашенных продуктов и является качественной реакцией на фенолы со свободным *n*-положением (проба Либермана, 1874 г.).





индофенол, розово-красного цвета

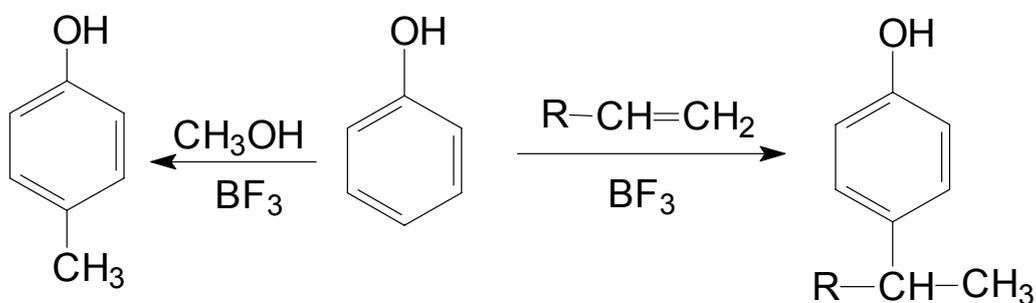


сине-зеленого цвета

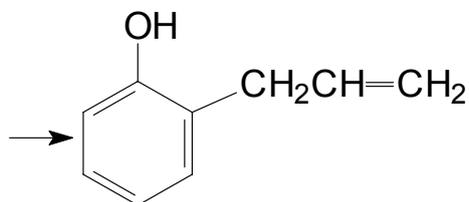
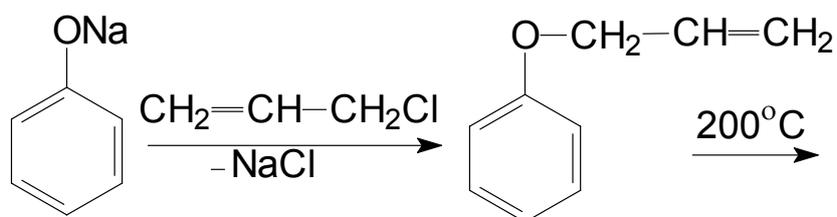
**5. Азосочетание фенолов** (см. тему «Азо- и diaзосоединения»)

**6. С-Алкилирование фенолов**

С-Алкилирование фенолов по бензольному кольцу возможно под действием спиртов или алкенов в присутствии катализатора.



Аллильные эфиры фенола подвергаются *перегруппировке Кляйзена* при нагревании до 190–220°C с образованием *о*-аллилфенолов.

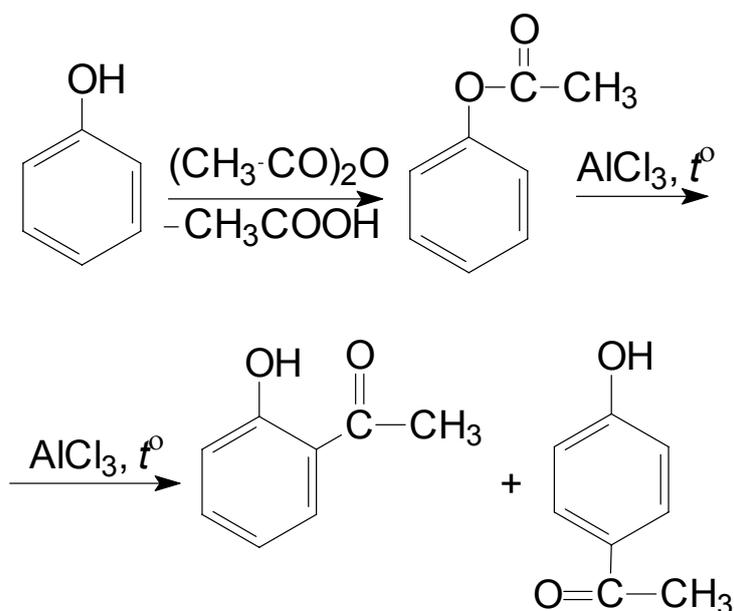


*о*-аллилфенол

Если оба *о*-положения заняты, то перегруппировка идет в *п*-положение.

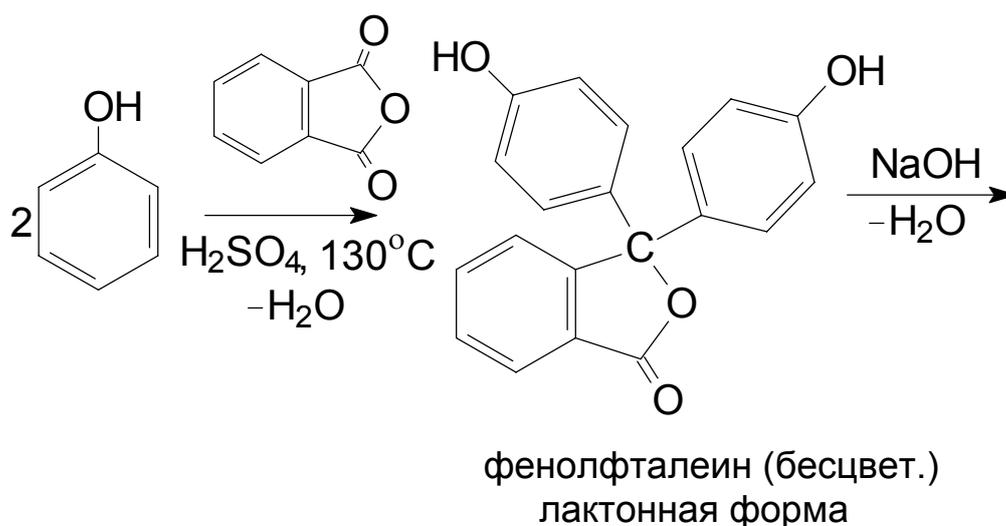
## 7. С-Ацилирование фенолов

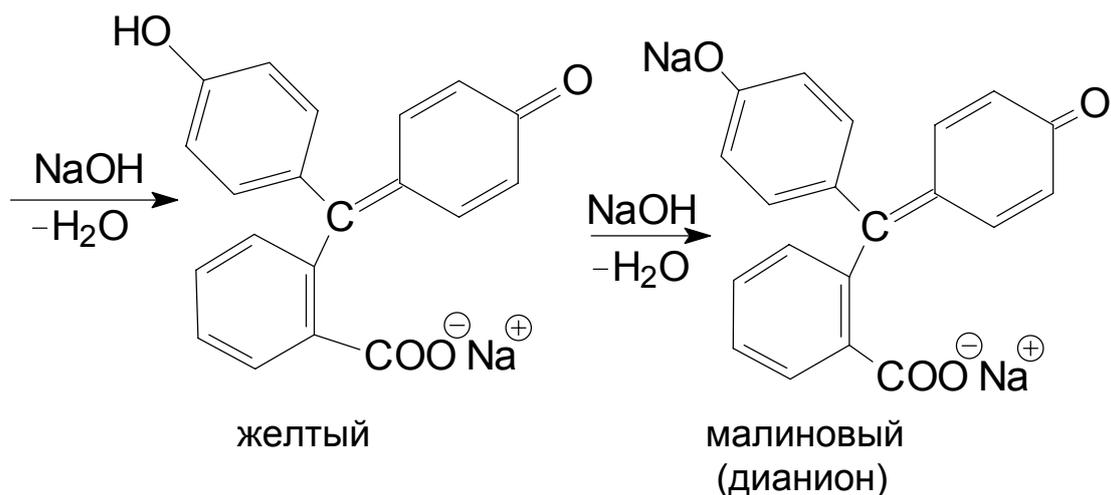
С-Ацилирование фенолов по Фриделю–Крафтсу затруднено из-за образования нерастворимых комплексных солей фенола с хлоридом алюминия  $\text{AlCl}_3$ . Для получения С-ацильных производных фенолов используют *перегруппировку Фриса* (1908 г.), для чего сначала проводят О-ацилирование, а затем полученные фенилацилаты нагревают при температуре  $140\text{--}180^\circ\text{C}$  в присутствии избытка  $\text{AlCl}_3$ .



К С-ацилированию относится взаимодействие фенола с фталевым ангидридом, которое проводят при нагревании в присутствии серной кислоты.

В результате реакции образуется фенолфталеин.



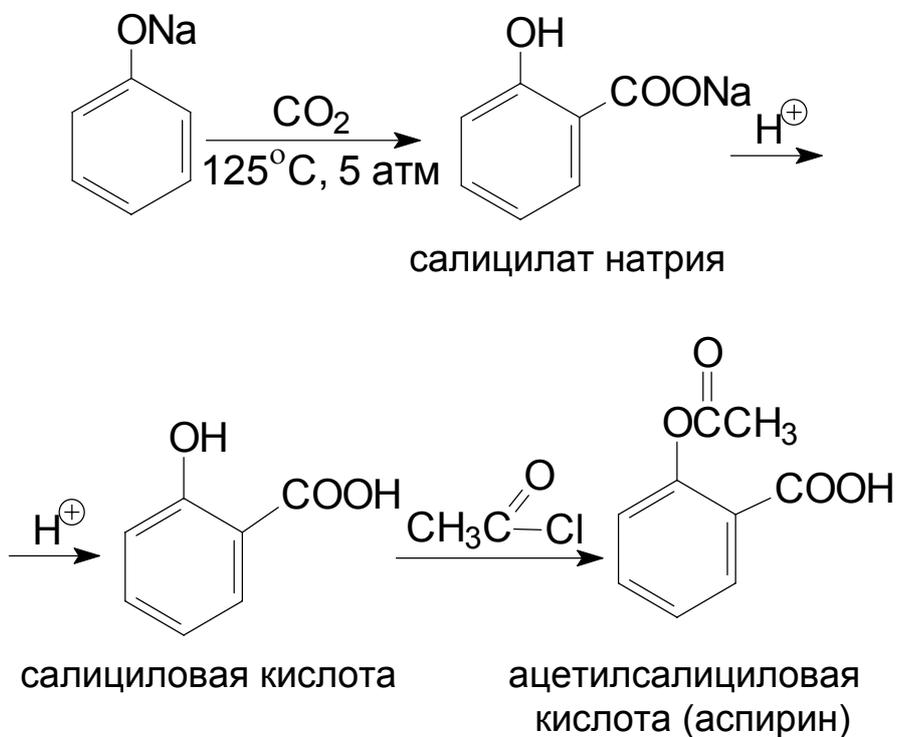


Фенолфталеин применяется как кислотнo-основнoй индикатор, а в медицине – как слабительное средство (пурген).

### 8. Карбоксилирование фенолов

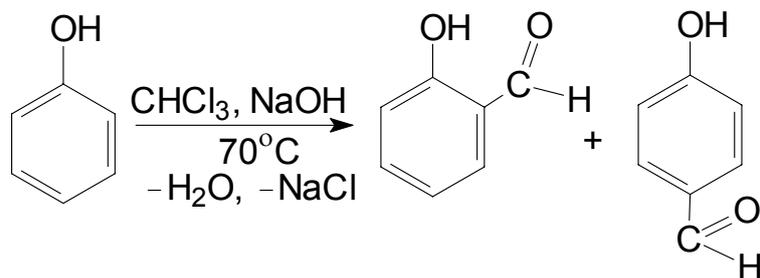
Карбоксилирование фенолов (реакция Кольбе – Шмитта, 1860 г.) является основным способом получения салициловой (2-гидрокисбензойной) кислоты.

При использовании фенолятов натрия преимущественно образуется *o*-изомер, а фенолятов калия – *p*-изомер, и реакцию проводят при более высоких температурах (250–360°C).



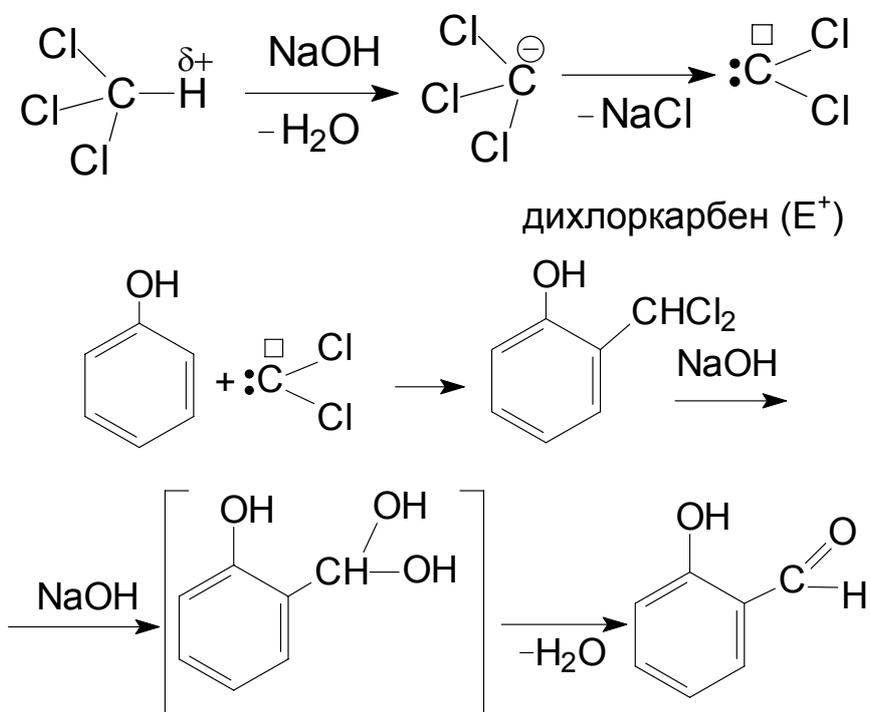
## 9. Формилирование фенолов (введение формильной группы –CHO)

### 9.1. Реакция Раймера – Тимана (1876 г.):

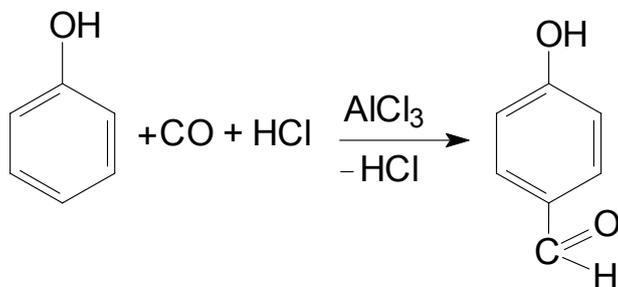


Преимущественно образуется *o*-изомер – салициловый альдегид (2-гидроксибензальдегид).

Механизм.



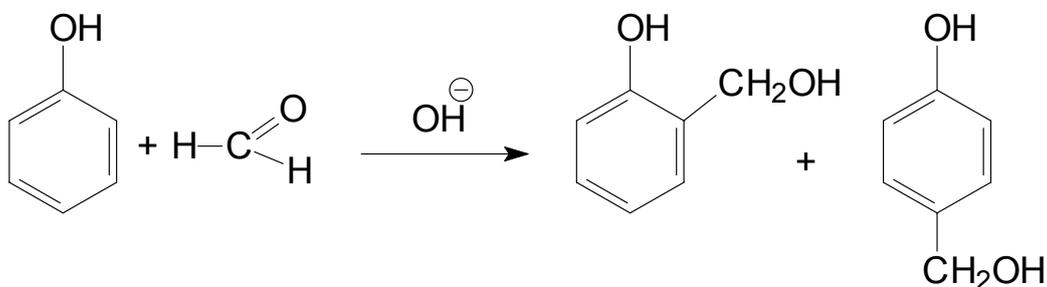
9.2. Реакция Гаттермана – Коха используется в синтезе ароматических альдегидов.



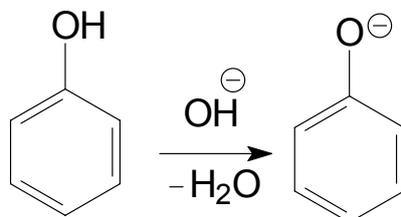
## 10. Реакция фенола с формальдегидом (гидроксиметилирование)

Протекает в присутствии кислотных или основных катализаторов.

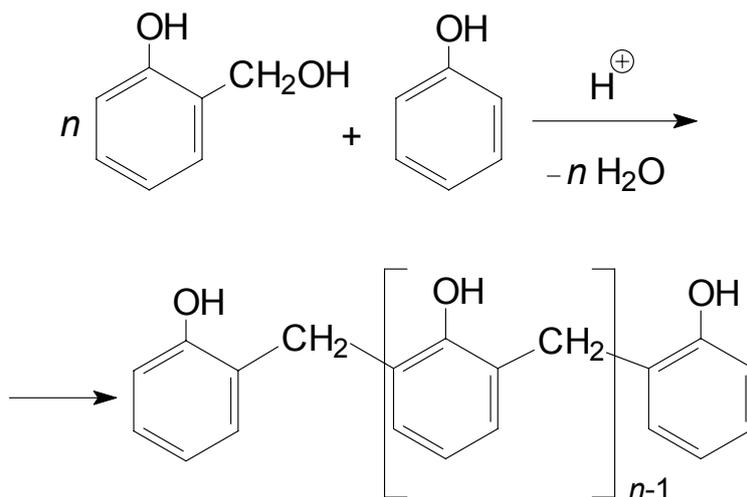
В щелочной среде возможно введение одной гидроксиметильной группы с образованием 2- и 4-гидроксибензиловых спиртов.



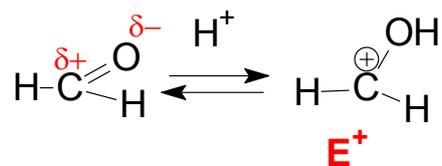
Роль катализатора: в щелочной среде образуется активная форма субстрата.



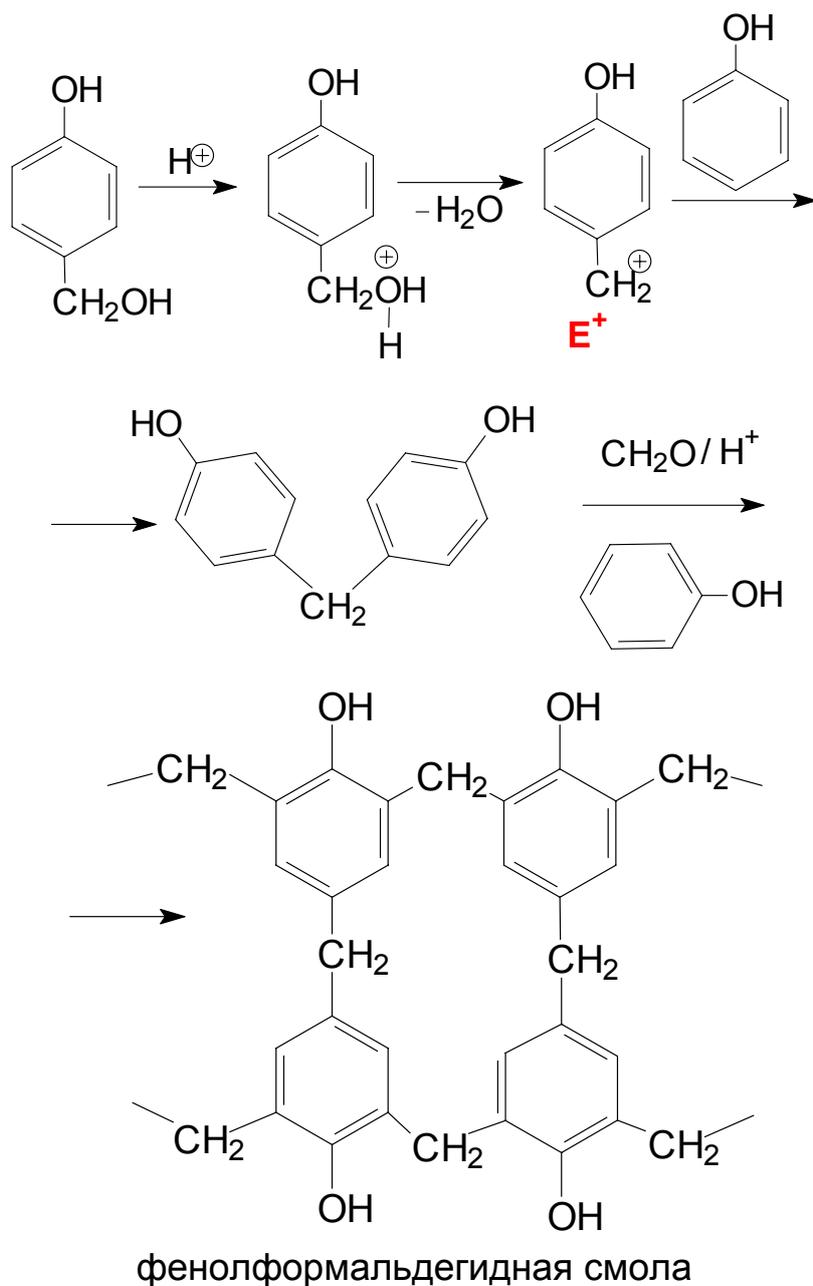
В кислой среде в результате взаимодействия формальдегида с небольшим избытком фенола образуются новоллаки – низкомолекулярные смолы линейного строения ( $n = 10-12$ ).



При этом роль кислотного катализатора состоит в создании активной формы электрофильного реагента.

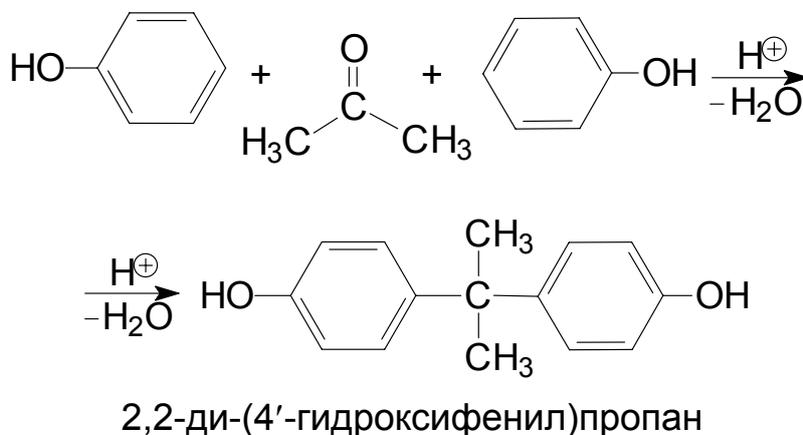


При взаимодействии фенола с эквимолярным количеством или избытком формальдегида образуется продукт поликонденсации – резол, который по структуре напоминает новолак. При нагревании (130–150°C) резола происходит сшивание полимерных цепей с образованием фенолформальдегидных смол с сетчатой структурой (резит).



## 11. Реакция фенолов с кетонами

Приводит к образованию соединения, которое используется для получения эпоксидных смол.



## § 12. ПРОСТЕЙШИЕ ПРОБЫ НА СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

### 1. Пробы, основанные на кислотно-основных свойствах спиртов, диолов, фенолов

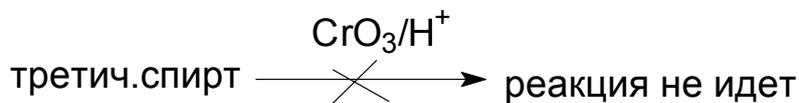
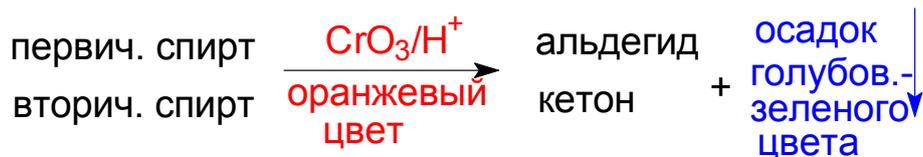
К таким пробам относятся:

- реакции с металлическим натрием, с водным раствором NaOH;
- для вицинальных многоатомных спиртов – реакция с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- для фенолов, енолов – реакция с  $\text{FeCl}_3$ .

### 2. Проба Лукаса (см. $S_N$ -реакции спиртов)

Позволяет различить первичные, вторичные и третичные спирты.

### 3. Реакции окисления первичных и вторичных спиртов



## § 13. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

1. *Метанол* (древесный спирт) применяется как растворитель, используется в производстве формальдегида, синтетических волокон (СВ), исходное в органическом синтезе.

2. **Этанол** (винный спирт) применяется как растворитель, исходное в органическом синтезе, раньше – в производстве синтетического каучука по Лебедеву.

3. **Аллиловый спирт** применяется как исходное для получения глицерина и эфиров карбоновых кислот, которые используются в производстве полимеров.

4. **Этиленгликоль** – б/цв вязкая жидкость, сладкая на вкус, хорошо растворим в воде, ядовит. Применяется для производства растворителей (простые эфиры этиленгликоля), антифризов, полимеров (ПМ), в органическом синтезе.

5. **Глицерин** – бесцветная вязкая жидкость, сладкая на вкус, хорошо растворима в воде. Используется в производстве взрывчатых веществ, синтетических полимеров, как смягчающее средство в кожевенной, текстильной промышленности, производстве косметических средств.

6. **Фенол** – бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, ядовито. На воздухе при хранении розовеет из-за окисления. Применяется в производстве синтетических полимеров, в основном, фенолформальдегидных смол и стабилизаторов полимеров, для получения циклогексанола, пестицидов, красителей, моющих средств, в медицине (как антисептик).

7. **Пирокатехин** (1,2-дигидроксибензол), его монометилловый эфир (гваякол) и диметилловый эфир (вератрол) применяются в производстве лекарств и душистых веществ.

# ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

## § 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

Простые эфиры – это производные спиртов и фенолов, у которых атом водорода в ОН-группе замещен на углеводородный радикал.

Различают:



При  $R = R'$  и  $Ar = Ar'$  – это симметричные эфиры.

При  $R \neq R'$  и  $Ar \neq Ar'$  – несимметричные эфиры.

Для простых эфиров характерны все виды структурной и пространственной изомерии.

Следует отметить, что простые эфиры относятся к спиртам как межклассовые изомеры. Примером межклассовых изомеров являются диметиловый эфир  $CH_3OCH_3$  и этанол  $CH_3CH_2OH$  (брутто-формула  $C_2H_6O$ ).

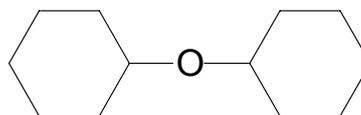
Различают:

### 1. Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp^3}-O$

#### 1.1. Диалкиловые и дициклоалкиловые эфиры $R-O-R'$



диэтиловый эфир  
этоксидэтан



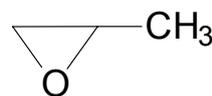
дициклогексильовый эфир

1.2. Циклические эфиры различаются по величине цикла и числу атомов кислорода в цикле.

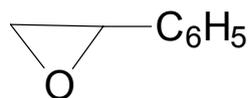
Трехчленные циклы с одним О-атомом называются эпоксидами или оксиранами.



оксиран  
эпоксидэтан  
этиленоксид (оксид этилена)  
оксациклопропан



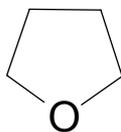
метилоксиран  
эпоксипропан  
пропиленоксид



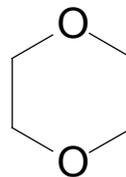
фенилоксиран  
(оксид стирола)



оксетан  
оксациклобутан

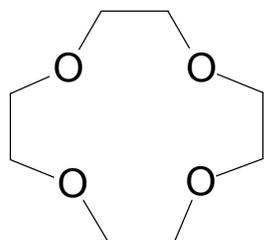


тетрагидрофуран (ТГФ)  
оксациклопентан

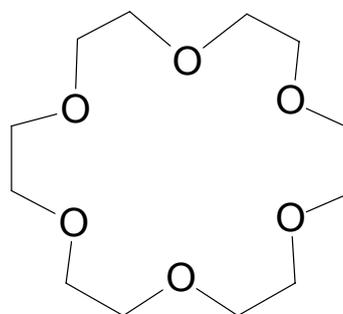


1,4-диоксолан  
диоксан

**Краун-эфир** – это макроциклические полиэфиры с четырьмя и более атомами кислорода в цикле.



12-краун-4



18-краун-6

В названии краун-эфиров первая цифра указывает на общее число атомов в цикле, а вторая – на число атомов кислорода.

Ниже показано пространственное строение 18-краун-6, представленное с помощью шаростержневых и полусферических моделей (рис. 4).

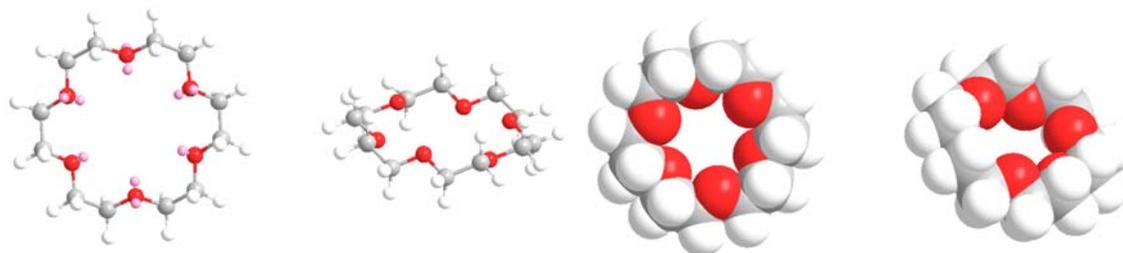
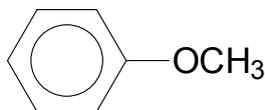


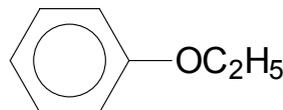
Рис. 4. Шаростержневые и полусферические модели 18-краун-6

## 2. Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp^2}-O$

### 2.1. Алкилариловые эфиры $Ar-O-R$ .

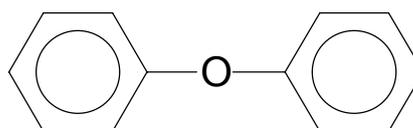
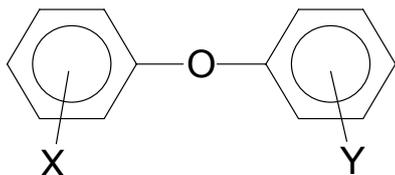


метоксибензол (анизол)



этоксibenзол (фенетол)

### 2.2. Диариловые эфиры $Ar-O-Ar'$ .



дифениловый эфир

### 2.3. Алкилалкениловые эфиры (виниловые эфиры) $C=C-OR$ .



## 3. Простые эфиры, содержащие связь $C_{sp}-O$

Алкилалкиниловые эфиры  $R-C\equiv C-OR'$ , например:



## § 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

### 1. Синтез алифатических эфиров

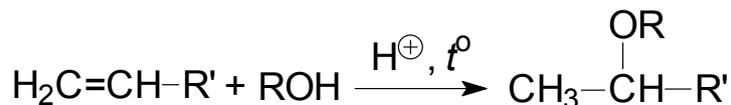
#### 1.1. Реакция Вильямсона (см. тему «Спирты и фенолы»).



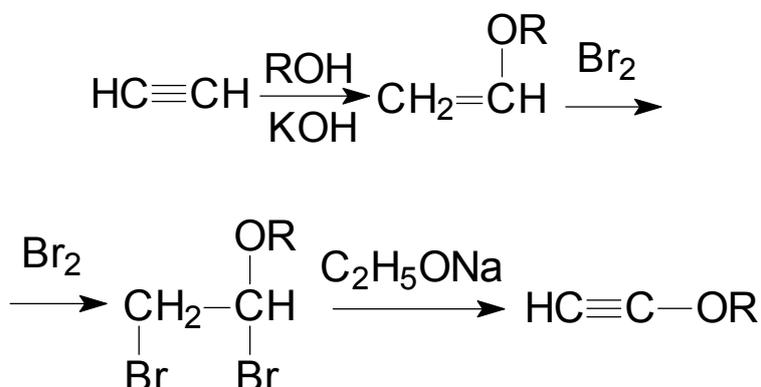
1.2. Межмолекулярная дегидратация первичных спиртов является одним из важнейших способов получения симметричных эфиров (см. тему «Спирты и фенолы»).

Вторичные и третичные спирты в этих условиях превращаются в алкены.

1.3. Присоединение спиртов к алкенам в присутствии кислотных катализаторов, в том числе различных сульфокатионитов.



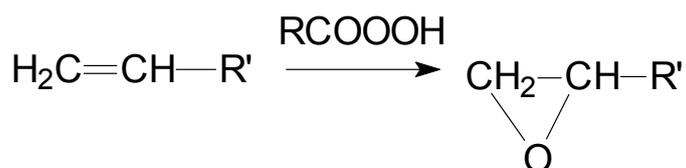
Присоединение спиртов к алкинам в присутствии KOH позволяет получить виниловые или алкиниловые эфиры (промышленный способ синтеза).



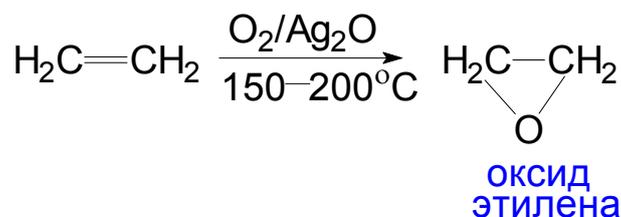
## 2. Синтез циклических эфиров

### 2.1. Синтез эпоксидов (оксиранов).

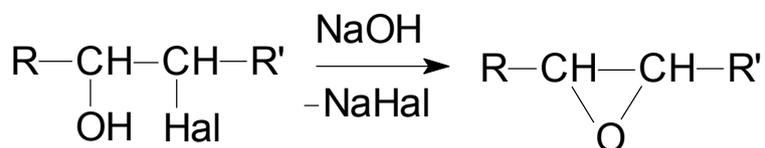
1) Эпоксидирование алкенов. В лаборатории эту реакцию проводят надкислотами (реакция Прилежаева, 1908 г.).



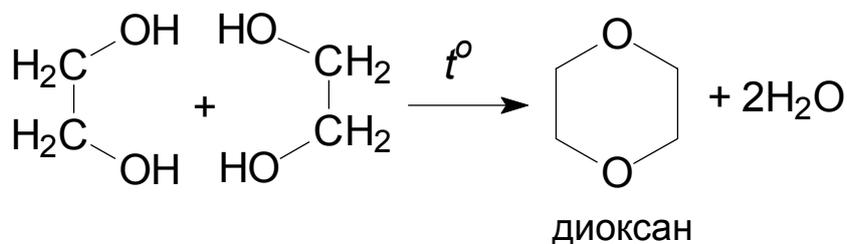
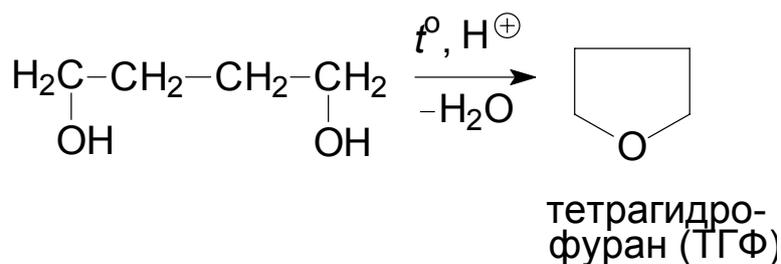
В промышленности этиленоксид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора.



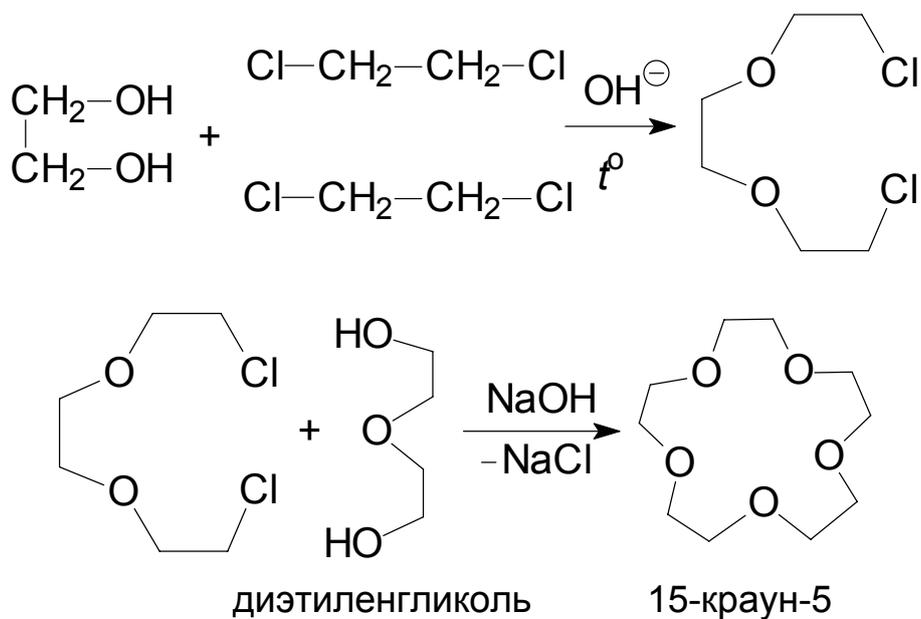
2) Из галогенгидринов под действием щелочей.



2.2. Синтез 5- и 6-членных циклических эфиров возможен посредством дегидратации соответствующих диолов (см. тему «Спирты, фенолы»).

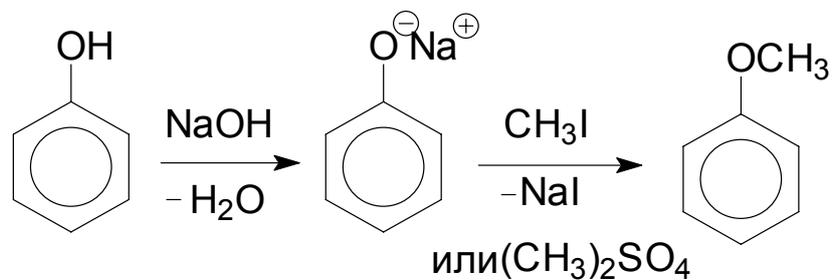


**2.3. Синтез краун-эфиров**, как правило, реализуется с использованием этиленгликоля и его производных.

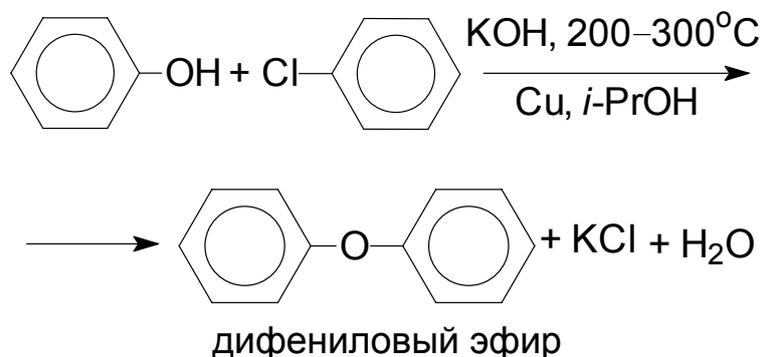


### 3. Синтез ариловых эфиров

**3.1. Алкилфениловые эфиры** получают алкилированием фенолов.



3.2. **Диарилловые эфиры** получают по реакции Ульмана (1905 г.) взаимодействием арилгалогенидов с фенолами в присутствии меди (или  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ).



### § 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Диметилловый эфир – газ, остальные – бесцветные, подвижные, летучие жидкости с характерным приятным запахом. Простые эфиры легче воды; низшие – плохо, а высшие – не растворимы в воде. Так, 7,5 г диэтилового эфира растворяется в 100 мл воды.

**Диарилловые эфиры** – твердые вещества, плохо растворимы в воде, легче воды.

Температуры кипения простых эфиров значительно ниже температур кипения соответствующих спиртов и близки к алканам с таким же числом С-атомов, так как в эфирах нет межмолекулярной водородной связи.

На рис. 5 представлено пространственное строение диметилового эфира.

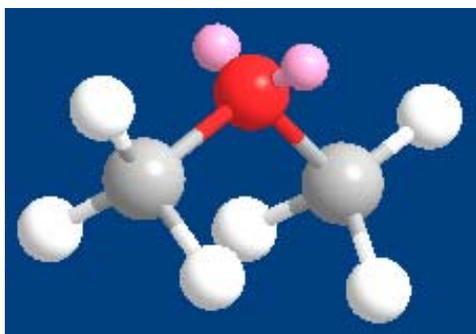
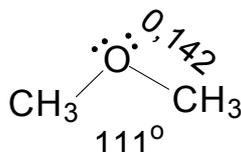


Рис. 5. Шаростержневая модель диметилового эфира

Ниже приведены некоторые характеристики химических связей в эфирах на примере диметилового эфира.



Длина связи С–О составляет 0,142 нм, дипольный момент  $\mu = 1,2\text{--}1,3$  D, валентный угол С–О–С  $109\text{--}112^\circ$ .

## § 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

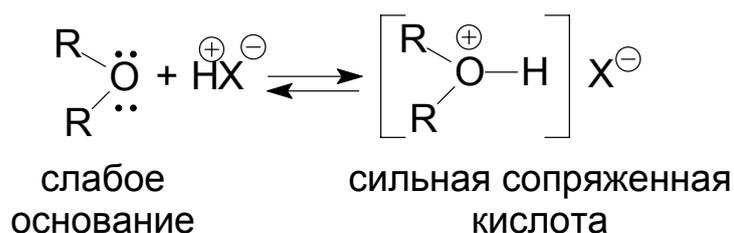
Характерны реакции с участием:

- 1) О-атома и его неподеленных электронных пар;
- 2) С–О связи;
- 3) УВ-радикала.

### 1. Реакции с участием О-атома

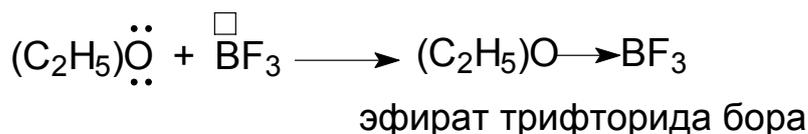
Благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома кислорода эфиры могут присоединять протон или быть донорами электронной плотности, т. е. обладают основностью. Основность эфиров проявляется в реакциях с минеральными кислотами или кислотами Льюиса. При протонировании эфиров образуются диалкилгидроксониевые соли.

*1.1. Диалкиловые эфиры* растворяются в сильных минеральных кислотах на холоду с образованием солей диалкилоксония, которые гидролизуются под действием воды.



Например, диэтиловый эфир протонируется в заметной степени в растворах 30–50%-ной серной кислотой.

С кислотами Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) эфиры образуют весьма стабильные комплексы – эфираты.



Взаимодействие простых эфиров с катионами различных металлов играет важную роль при получении металлорганических соединений.

**1.2. Алкилариловые эфиры** – более слабые основания, чем диалкиловые эфиры, так как за счет +M эффекта алкокси-группы электронная плотность на O-атоме понижена. В этой связи для их протонирования требуется более концентрированная (60–70%) серная кислота.

**1.3. В диарилловых эфирах** неподеленная электронная пара O-атома делокализована с участием двух ароматических систем (+M), поэтому эти соединения не проявляют основных свойств и не протонируются.

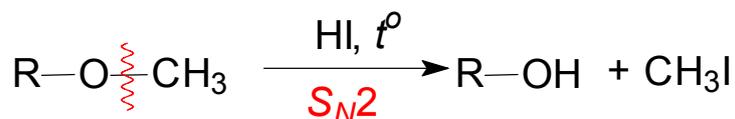
## 2. Реакции с участием связи C–O

Связь C–O является прочной, расщепить ее можно в жестких условиях под действием:

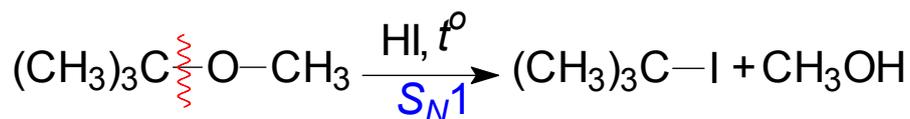
- 1) концентрированной иодоводородной (57%) или бромоводородной (48%) кислотой при нагревании ( $t^\circ > 100^\circ\text{C}$ );
- 2) кислот Льюиса;
- 3) металлического натрия или лития (Шорыгин, 1910 г.).

### 2.1. Диалкиловые эфиры.

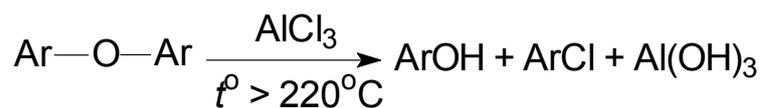
2.1.1. Реакция с HI или HBr. В несимметричных диалкиловых эфирах нуклеофильной атаке преимущественно подвергается стерически менее затрудненный реакционный центр.



Если один из радикалов третичный, аллильный или бензильный, то расщепление эфира идет по  $S_{\text{N}}1$ -механизму с образованием соответствующего иодалкана и спирта.

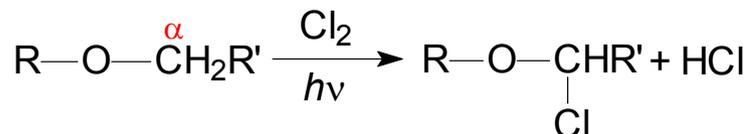




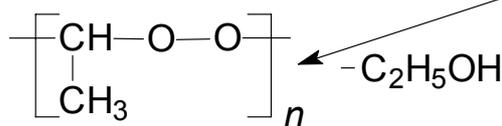
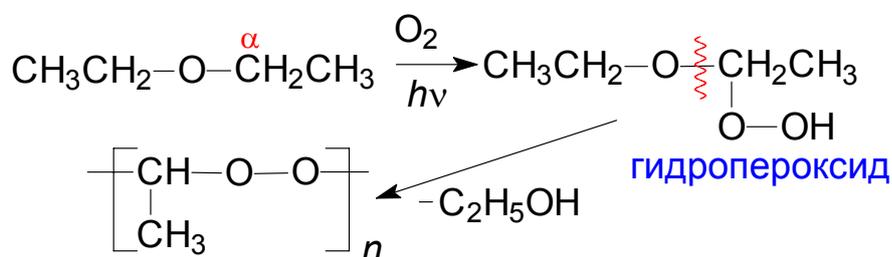


### 3. Реакции по углеводородному остатку

**3.1. В диалкиловых эфирах** реакции идут по  $\alpha$ -С-атому, т. к. образующиеся алкоксильные свободные радикалы более стабильны, чем алкильные.

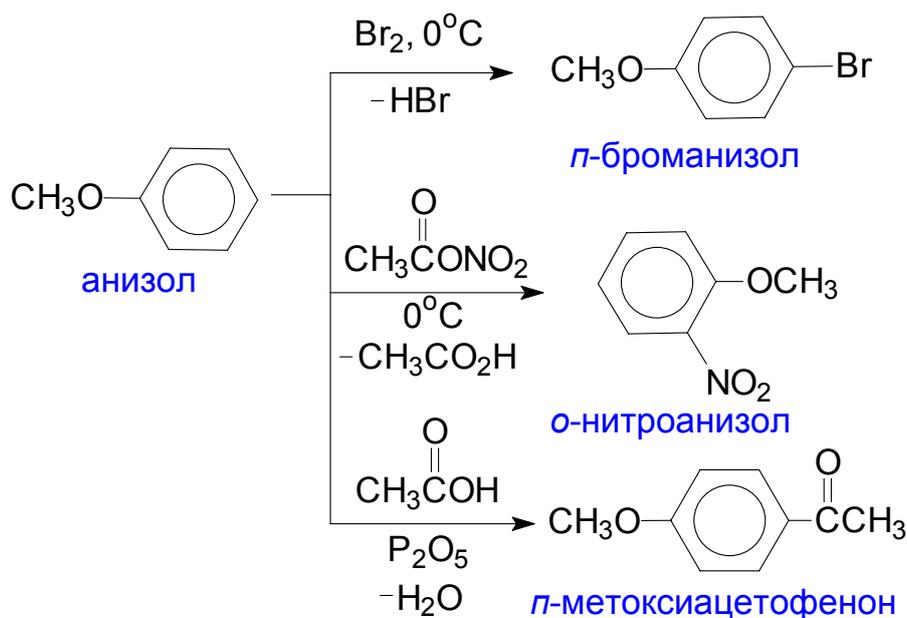


Диалкиловые эфиры на свету медленно окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидов. Последние при хранении полимеризуются в полимерные пероксиды.



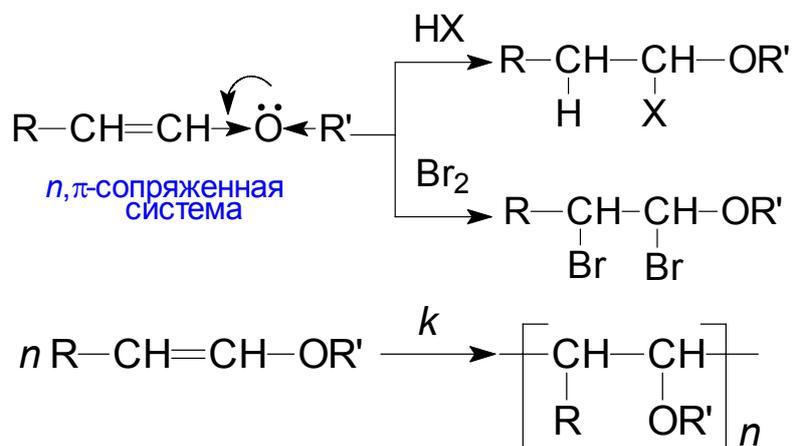
полимерный пероксид

**3.2. Реакции алкиларилового эфира** по ароматическому кольцу. Алкокси-группа как электронодонорный заместитель активирует бензольное кольцо в  $S_E$ -реакциях, является *o*-, *p*-ориентантом (ориентантом I-го рода).



**3.3. Реакции виниловых эфиров** обусловлены наличием поляризованной двойной углерод-углеродной связи.

Характерны реакции присоединения и полимеризации. Направление реакции присоединения контролируется неравномерным распределением электронной плотности вследствие действия +М-эффекта алкокси-группы.



Многие из полученных в результате этой реакции полимеров находят широкое практическое применение.

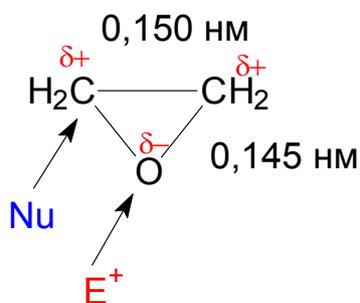
## § 5. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

### 1. Оксираны

#### 1.1. Строение и характеристика реакционной способности.

Трехчленный цикл оксиранов характеризуется высокой степенью различных видов напряжений (сравните со строением циклопропана). Кроме того, в трехчленном цикле оксирана имеются две полярные связи С–О.

Эти факторы обуславливают высокую реакционную способность оксиранов, которые могут подвергаться атаке электрофилов по О-атому или нуклеофилов по С-атомам цикла (рис. 6).



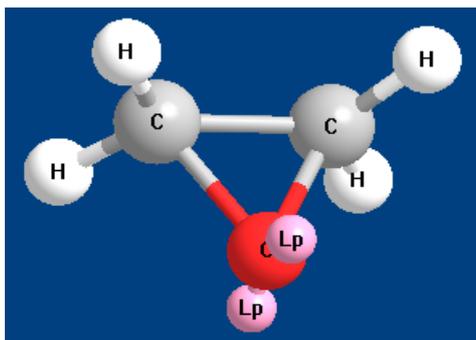
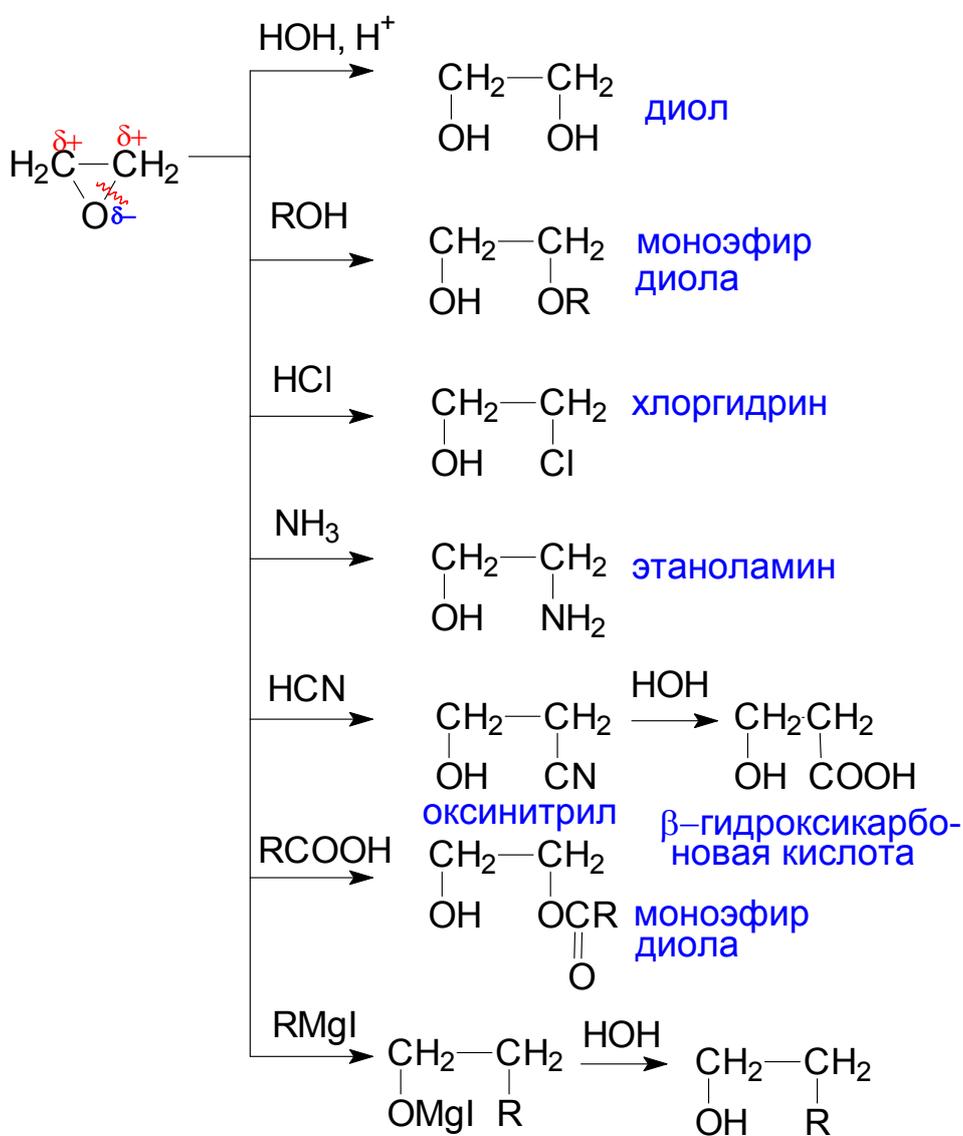


Рис. 6. Шаростержневая модель этиленоксида

### 1.2. Химические свойства.

Оксид этилена претерпевает раскрытие цикла под действием различных нуклеофильных реагентов.



В кислой среде происходит протонирование (кислотный катализ) О-атома оксирана, что облегчает последующую атаку нуклеофила. Под действием разнообразных нуклеофильных реагентов происходит раскрытие цикла, причем реакция может идти как по  $S_N1$ -, так и по  $S_N2$ -механизму, что определяет состав продуктов в случае несимметричных оксиранов.

## 2. Краун-эфиры

Краун-эфиры (от англ. crown – корона) – это макроциклические эфиры с четырьмя и более атомами кислорода в цикле, как правило являются производными этиленгликоля.

Низшие краун-эфиры – бесцветные густые жидкости или низкоплавкие кристаллические вещества, растворимые и в воде, и в органических растворителях.

Наиболее важное свойство краун-эфиров – это способность образовывать комплексы с катионами металлов, которые тем устойчивее, чем ближе диаметр иона металла к размеру полости цикла. Например, 18-краун-6 прочно удерживает катион калия (рис. 7).

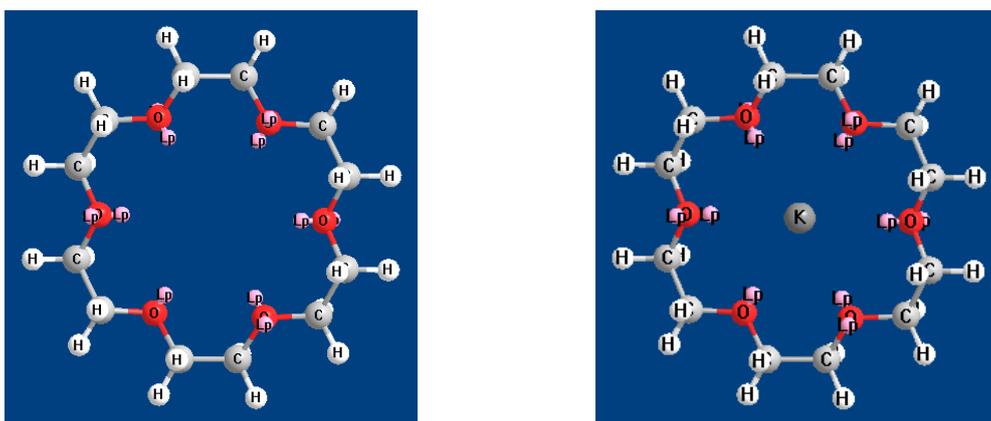
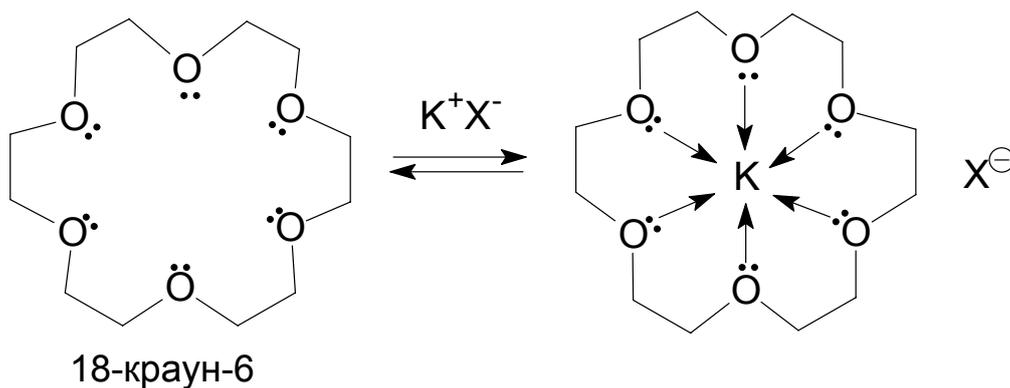


Рис. 7. Образование комплекса катиона калия и 18-краун-6 с использованием шаростержневых моделей

За счет образования таких комплексов увеличивается растворимость минеральных солей в органических растворителях и облегчается течение многих реакций. Например, перманганат калия, нерастворимый в органических растворителях, в присутствии 18-краун-6 растворяется в бензоле (пурпурный бензол) и используется для окисления органических соединений.

Поскольку краун-эфиры растворимы и в воде, и в органических растворителях, они могут переносить реагент из водной фазы в органическую, в которой растворим органический субстрат. Поэтому эти соединения являются *катализаторами межфазного переноса (КМП)* и применяются для проведения самых различных реакций.

Преимущества использования **КМП**:

- реакции с участием **КМП** идут быстрее;
- при невысоких температурах;
- с лучшими выходами;
- не требуются абсолютные растворители.

## § 6. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

### 1. Диэтиловый эфир

**Диэтиловый эфир** — бесцветная жидкость с приятным запахом, очень летуч, легко воспламеняется. Получают из этилового спирта. Плохо растворим в воде (6% при 20°C), легче воды. Применяется как растворитель, в медицине.

### 2. Эфиры этиленгликоля

**2.1. Целлозольвы** – моноэфиры этиленгликоля  $RCH_2CH_2OH$ :

–  $R = CH_3$ , метилцеллозольв;

–  $R = CH_2CH_3$ , этилцеллозольв.

Целлозольвы – хорошие растворители, особенно для сложных эфиров целлюлозы; используются для отделки кож, тканей, как присадки к ракетным топливам, в качестве пластификаторов.

**2.2. Диметиловый эфир этиленгликоля** (1,2-диметоксиэтан)  $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$  является хорошим растворителем.

**2.3. Карбитолы** – моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля, например,  $n-C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$  – бутилкарбитол.

**2.4. Полиглимы** – диметиловые эфиры ди- и триэтиленгликоля.

Диглим  $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$  – диметиловый эфир диэтиленгликоля; используется как хороший растворитель, сильно сольватирует катионы металлов.

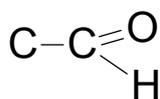
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## § 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

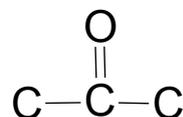
Альдегиды и кетоны – это производные углеводородов, которые содержат карбонильную функциональную группу, т. е. являются карбонильными соединениями.



В альдегидах карбонильная группа соединена с атомом водорода и УВ-радикалом, а в кетонах – с двумя УВ-радикалами.



альдегиды



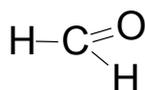
кетоны

По количеству карбонильных групп различают моно-, ди-, три- ..., поликарбонильные соединения.

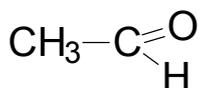
Альдегиды и кетоны также классифицируют в зависимости от строения УВ-радикала и по типу гибридизации С-атома, связанного с карбонильной группой.

### 1. Соединения, содержащие связь $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}=\text{O}$

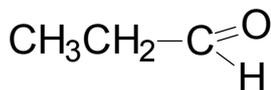
#### 1.1. Аليفатические карбонильные соединения.



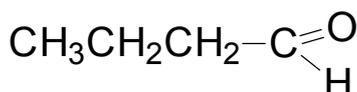
метаналь  
муравьиный альдегид  
формальдегид



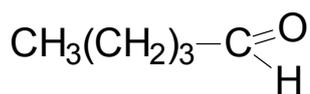
этаналь  
уксусный альдегид  
ацетальдегид



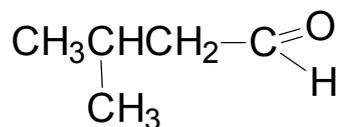
пропаналь  
пропионовый альдегид  
метилуксусный альдегид



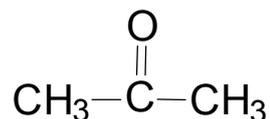
бутаналь  
масляный альдегид  
этилуксусный альдегид



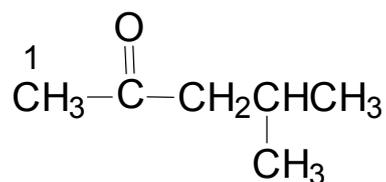
пентаналь  
валерьяновый альдегид  
пропилуксусный альдегид



3-метилбутаналь  
изовалерьяновый альдегид  
изопропилуксусный альдегид

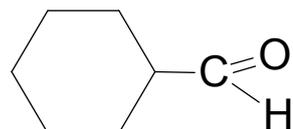


пропанон  
диметилкетон  
ацетон

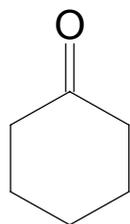


4-метилпентан-2-он  
метилизобутилкетон

### 1.2. Циклические карбонильные соединения.



циклогексилметаналь  
циклогексанкарбальдегид

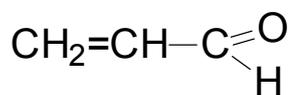


циклогексанон

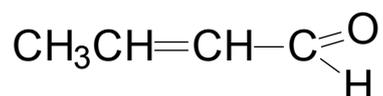
## 2. Соединения, содержащие связь $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}=\text{O}$

### 2.1. Алифатические ненасыщенные карбонильные соединения:

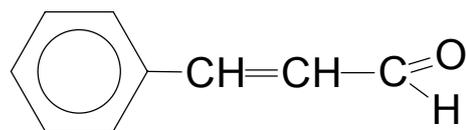
#### Альдегиды



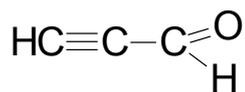
пропеналь  
акролеин



бут-2-еналь  
кротоновый альдегид

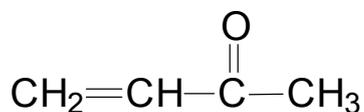


3-фенилпроп-2-еналь  
коричный альдегид

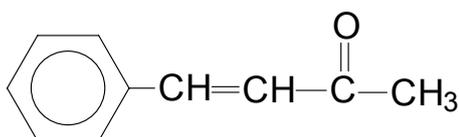


пропиаль  
пропаргиловый альдегид

Кетоны

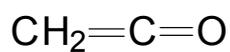


бут-3-ен-2-он  
метилвинилкетон

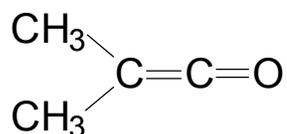


4-фенилбут-3-ен-2-он

Кетены

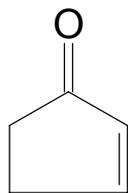


кетен

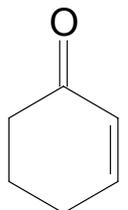


диметилкетен

## 2.2. Циклические ненасыщенные карбонильные соединения.

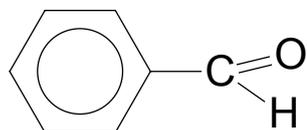


2-циклопентенон

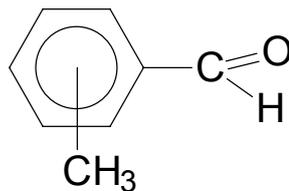


2-циклогексенон

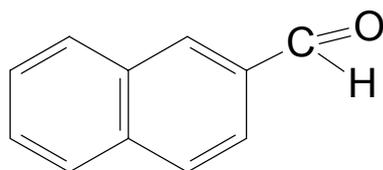
## 2.3. Ароматические карбонильные соединения.



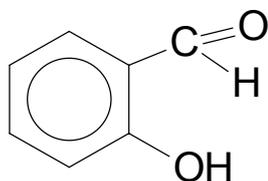
бензальдегид



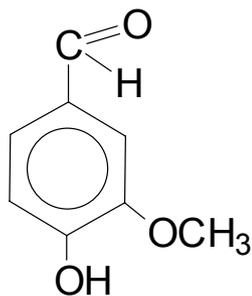
о-  
м- } Толуиловый альдегид  
п-



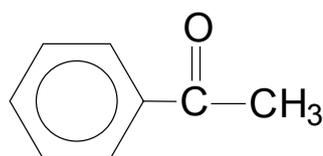
2-нафталинкарбальдегид



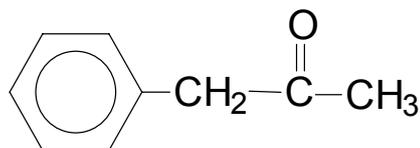
салициловый альдегид  
2-гидроксибензальдегид



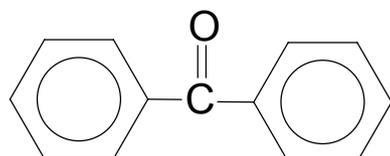
ванилин  
4-гидрокси-3-метокси-  
бензальдегид



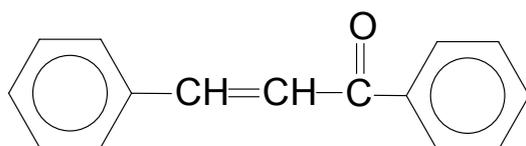
метилфенилкетон  
ацетофенон



метилбензилкетон

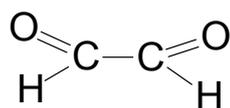


дифенилкетон

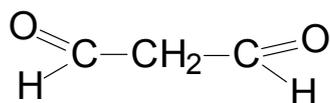


1,3-дифенилпропенон  
халкон

### 3. Дикарбонильные соединения



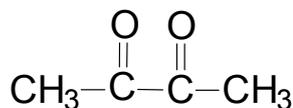
этандиаль  
глиоксаль



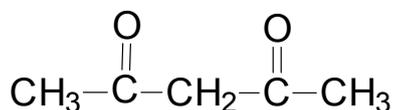
пропандиаль  
малоновый альдегид



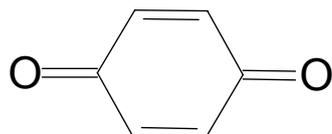
терефталевый альдегид



диацетил  
бутандион-2,3



ацетилацетон  
пентандион-2,4

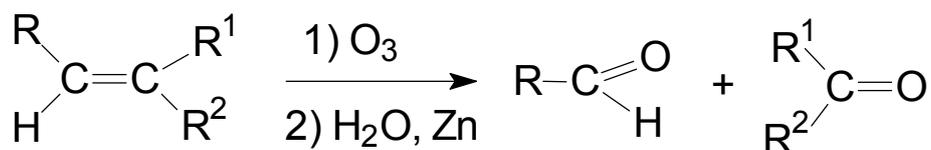


1,4-бензохинон

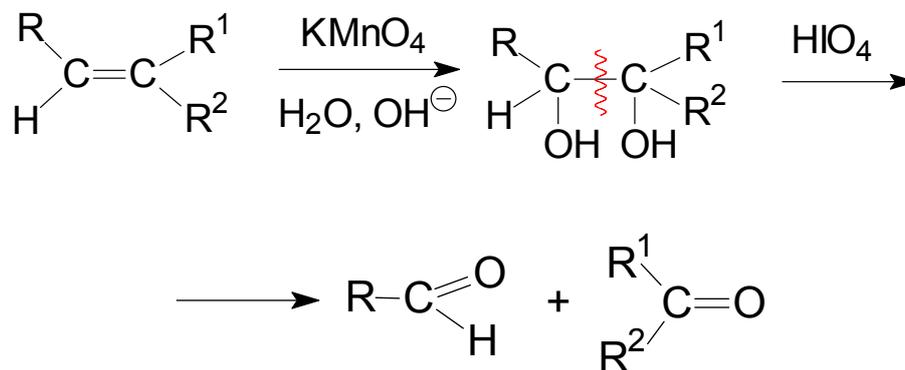
## § 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. Окисление алкенов

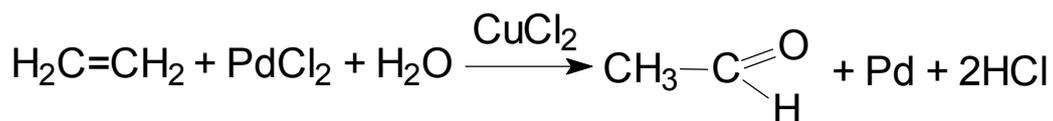
**1.1. Озонирование** (см. тему «Непредельные углеводороды»).



**1.2. Цис-гидроксилирование алкенов с последующим расщеплением образующегося диола** иодной кислотой  $\text{HIO}_4$  или тетраацетатом свинца  $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ .

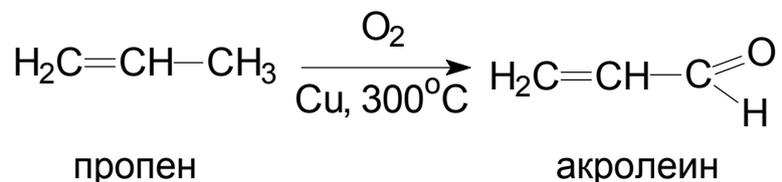


**1.3. Окисление алкенов хлоридом палладия** (см. тему «Непредельные углеводороды»).



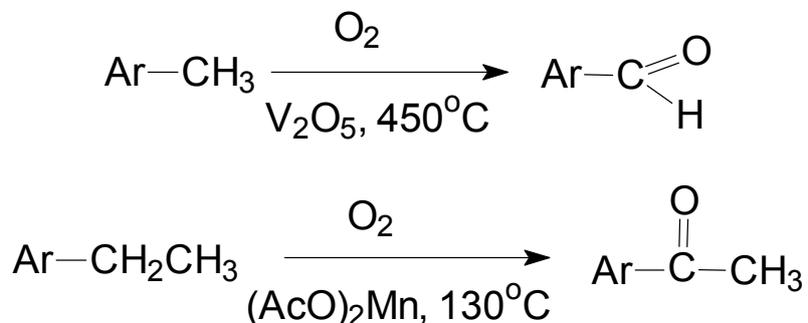
Реакцию используют для промышленного получения уксусного альдегида (Вакер-процесс).

## 2. Аллильное окисление



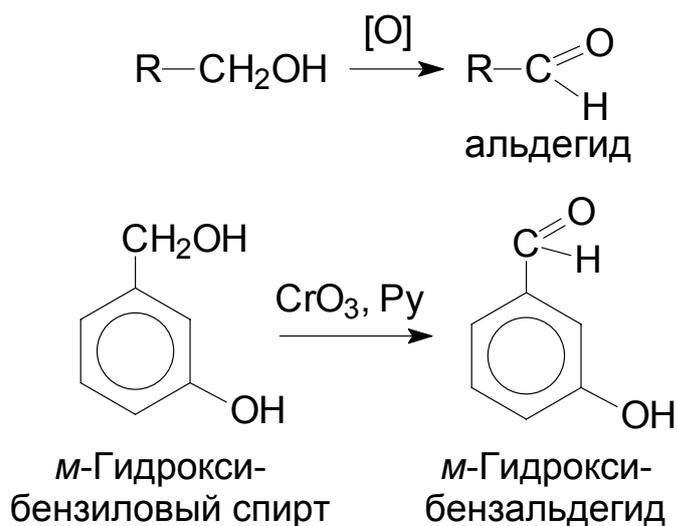
## 3. Окисление боковой цепи ароматических соединений

Окисление позволяет получать ароматические альдегиды и кетоны.

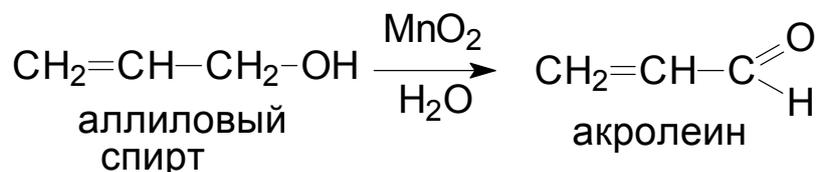


## 4. Окисление и дегидрирование спиртов (см. тему «Спирты и фенолы»)

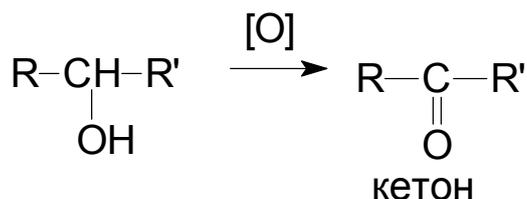
Окисление первичных спиртов до альдегидов лучше проводить с помощью окислителей, содержащих Cr(VI): CrO<sub>3</sub>/Py, CrO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.



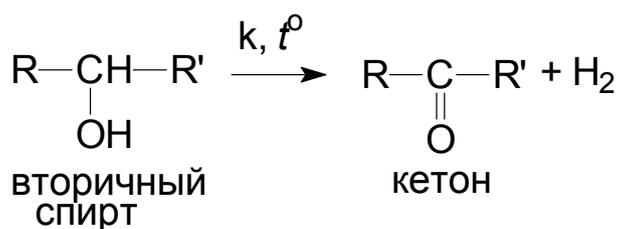
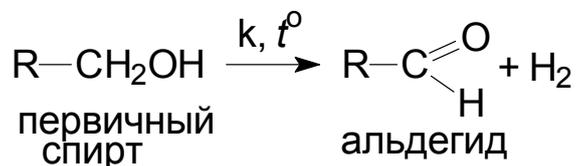
Использование мягких окислителей позволяет провести селективное окисление аллиловых спиртов в ненасыщенные альдегиды при сохранении связи C=C.



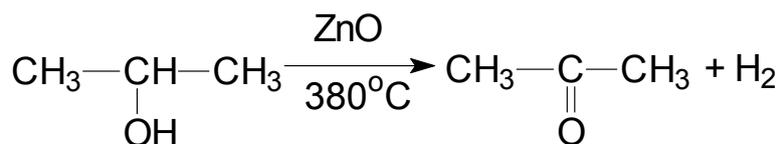
Кетоны получают при окислении вторичных спиртов, при этом возможно использование более жестких окислителей.



Альдегиды и кетоны можно получить также в результате дегидрирования спирта, которое идет под действием высоких температур в присутствии катализатора (в отсутствие воздуха):  $\text{Cu}/630^\circ\text{C}$ ;  $\text{Ag}/400^\circ\text{C}$ ;  $\text{ZnO}/400^\circ\text{C}$ .

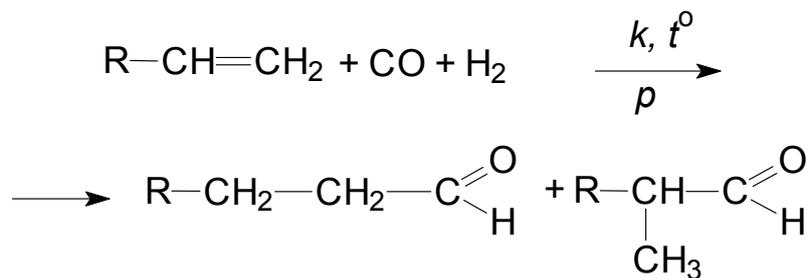


На этой реакции основан промышленный способ получения ацетона.



## 5. Реакции присоединения

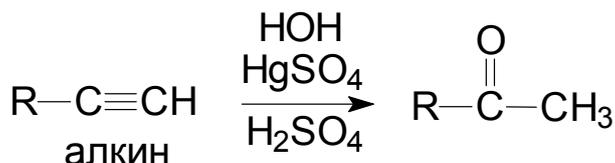
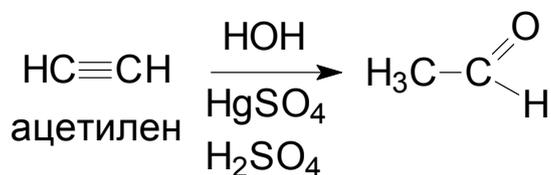
### 5.1. Оксосинтез.



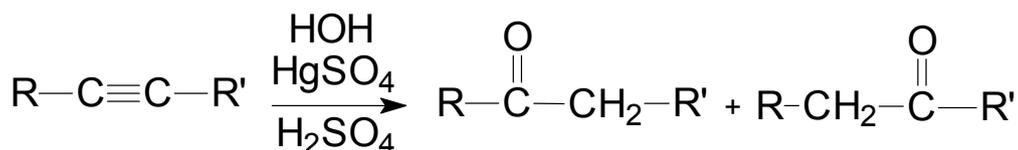
$$k = \text{HCo(CO)}_4, t^\circ = 90\text{--}150^\circ\text{C}, \rho = 10\text{--}30 \text{ Мпа}$$

Основной продукт – альдегид с неразветвленной углеродной цепью.

**5.2. Реакция Кучерова** – гидратация алкинов (см. тему «Непредельные углеводороды»). В результате этой реакции из ацетилена образуется ацетальдегид, из других алкинов – кетоны.

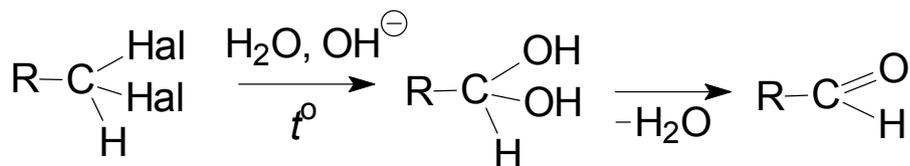


Если  $\text{R} \neq \text{R}'$ , то из диалкилацетилена, получают смесь кетонов.



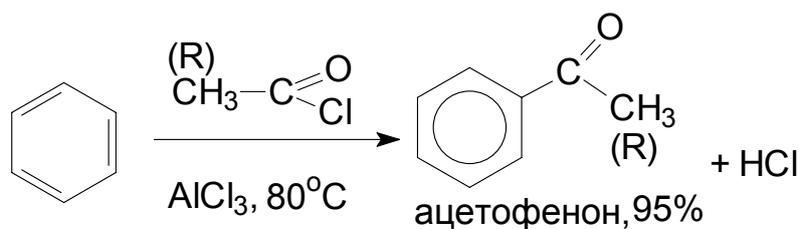
## 6. Гидролиз гем-дигалогенопроизводных углеводородов

Гидролиз гем-дигалогенопроизводных углеводородов первоначально приводит к образованию гем-диола, которые неустойчивы и самопроизвольно подвергаются дегидратации с образованием соответствующего карбонильного соединения.

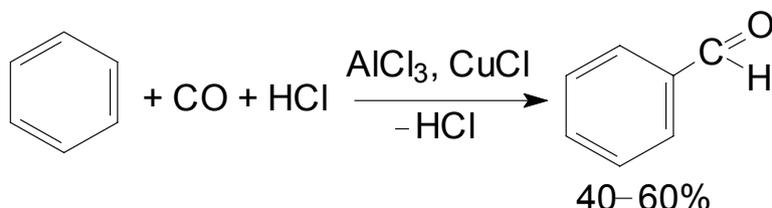


гем-дигалогенопроизводное      гем-диол (неуст.)      альдегид

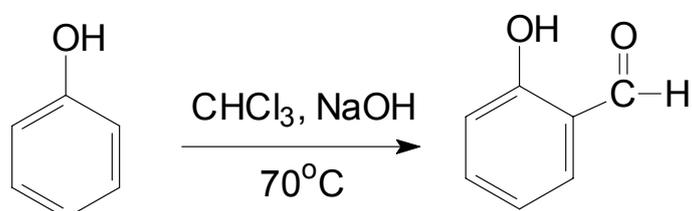




**8.2. Реакция Гаттермана – Коха** – формилирование аренов.



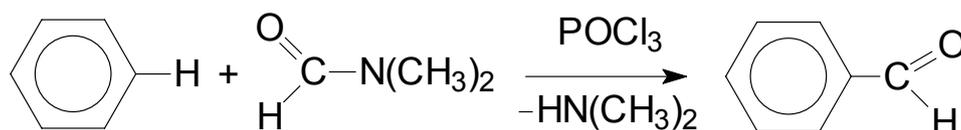
**8.3. Реакция Раймера – Тимана** (см. тему «Спирты и фенолы»):



салициловый альдегид  
2-гидроксибензальдегид

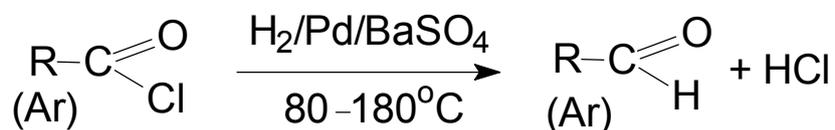
В условиях реакции преимущественно образуется *o*-изомер.

**8.4. Реакция Вильсмейера** также позволяет ввести в ароматическое кольцо формильную группу.

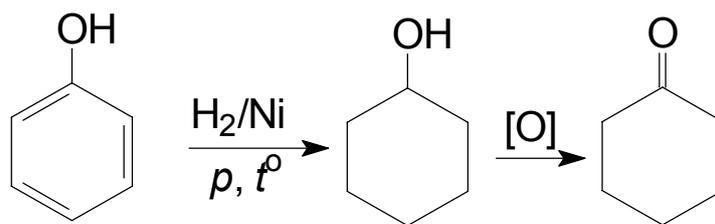


## 9. Реакции восстановления

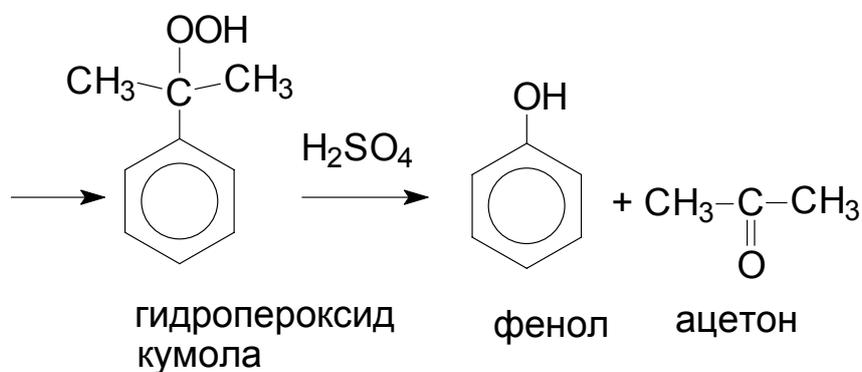
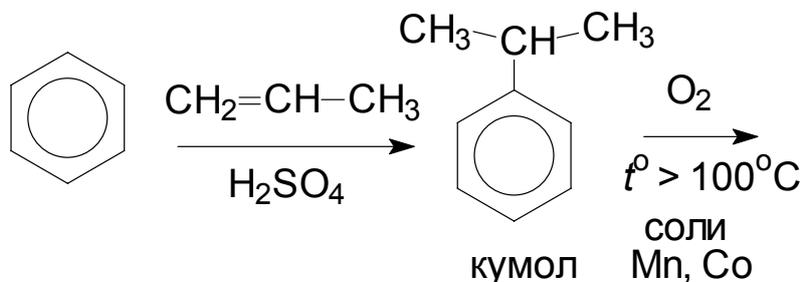
**9.1. Реакция Роземунда** – каталитическое гидрирование хлорангидридов карбоновых кислот с образованием альдегидов.



**9.2. Синтез циклогексанона из фенола.** Фенол можно восстановить в условиях каталитического гидрирования при температуре 130–150°C и давлении 5–20 атм. до циклогексанола, а окисление последнего дает циклогексанон.



**10. Кумольный метод синтеза ацетона (см. тему «Спирты и фенолы»)**



**§ 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ,  
ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ**

**1. Физические свойства**

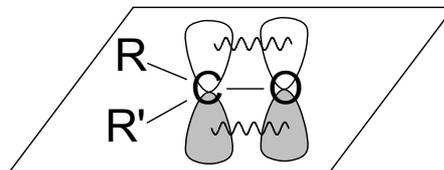
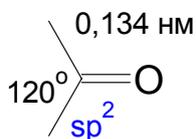
Формальдегид – газ; другие низшие алифатические альдегиды и кетоны – бесцветные жидкости со своеобразным запахом; высшие – твердые вещества, могут быть окрашены в желтоватый цвет. С<sub>1</sub>-, С<sub>2</sub>-альдегиды и ацетон хорошо растворимы в воде, с увеличением числа С-атомов растворимость в воде понижается, плотность <1.

Ароматические карбонильные соединения плохо растворимы в воде, плотность >1.

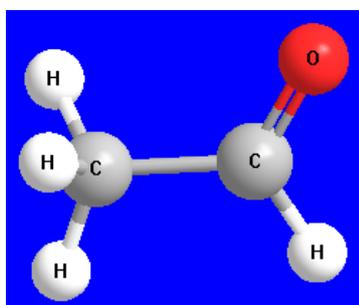
Альдегиды и кетоны имеют температуру кипения ниже соответствующих карбоновых кислот, так как не образуют ассоциатов.

## 2. Строение карбонильной группы

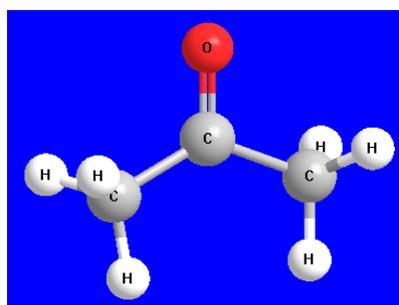
Атом углерода карбонильной группы находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии, следовательно его  $\sigma$ -связи расположены в одной плоскости под углом примерно  $120^\circ$ . Длина  $C=O$  связи составляет  $0,134$  нм.



Пространственное строение уксусного альдегида и ацетона можно представить с помощью шаростержневых моделей (рис. 8).



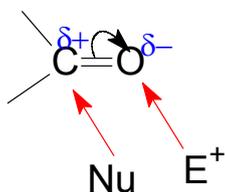
*a*



*б*

Рис. 8. Шаростержневые модели: *a* – ацетальдегид; *б* – ацетон

## 3. Характеристика реакционной способности



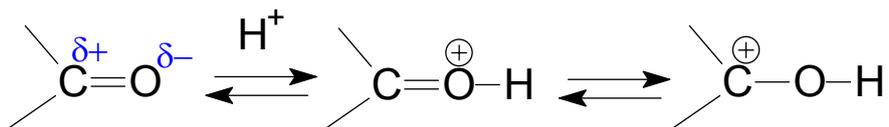
Для карбонильной группы характерны:

- 1) атака нуклеофила по С-атому карбонильной группы ( $A_N$ );
- 2) атака электрофила по О-атому;
- 3) реакции по углеводородному остатку;
- 4) реакции окисления и восстановления.

## § 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

### 1. Основность

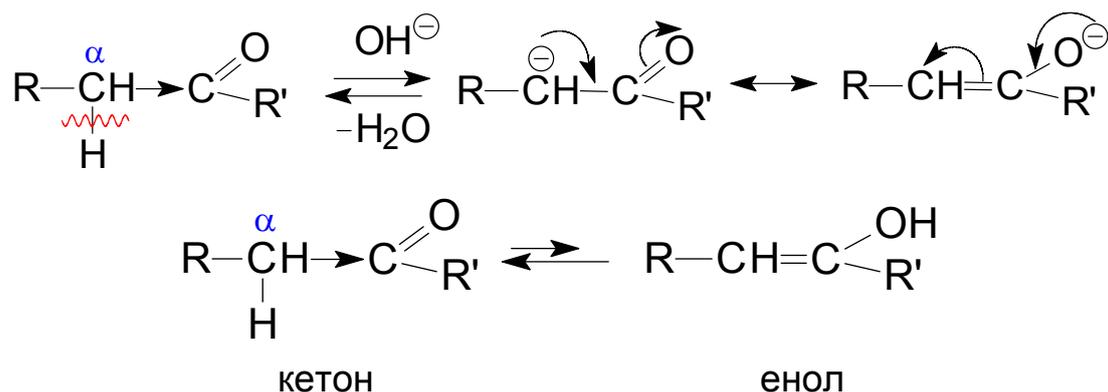
Присоединение протона идет по атому кислорода карбонильной группы, который является электроноизбыточным центром за счет смещения  $\pi$ -электронов и наличия двух неподеленных электронных пар.



В результате на карбонильном С-атоме увеличивается положительный заряд. Вследствие этого атака нуклеофильных реагентов по такому С-атому протекает быстрее, что позволяет использовать кислотный катализ для активации субстратов (карбонильных соединений) в  $A_N$ -реакциях.

## 2. СН-кислотность и енолизация

Если в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе имеется хотя бы один атом водорода, то под действием ЭА-заместителя связь С–Н становится более полярной, а этот Н-атом – более «кислым» или подвижным, то есть может отщепляться под действием оснований. Образующийся при этом анион стабилизирован за счет делокализации отрицательного заряда с участием ЭА-заместителя в рамках  $p, \pi$ -сопряженной системы.

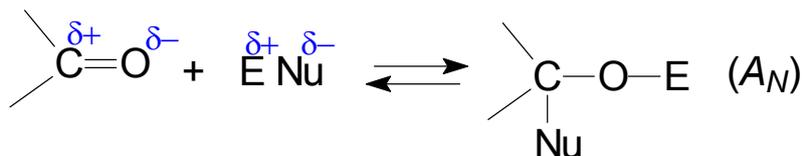


Перемещение протона и перераспределение электронной плотности приводит к образованию енола, который находится в динамическом равновесии с термодинамически более устойчивой кето-формой (явление кето-енольной таутомерии).

## § 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

### 1. Общая схема и механизм

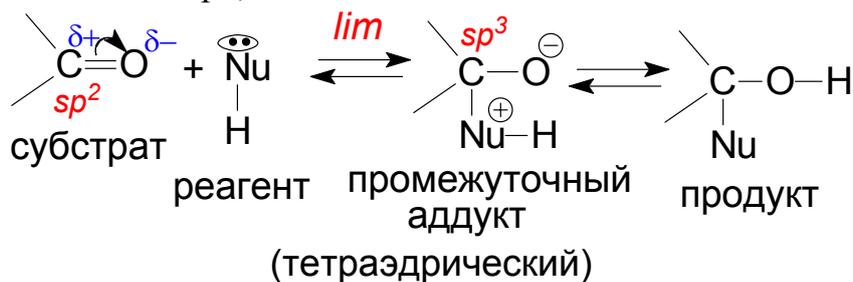
Все реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе протекают по общей схеме.



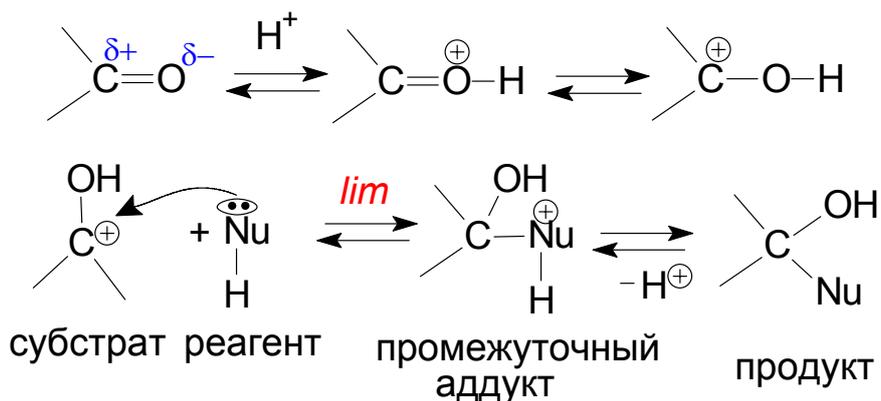
В зависимости от реакционной способности карбонильного соединения и реагента  $A_N$ -реакции могут идти как без катализатора, так и в присутствии кислотных или основных катализаторов.

Механизм:  $A_N$ .

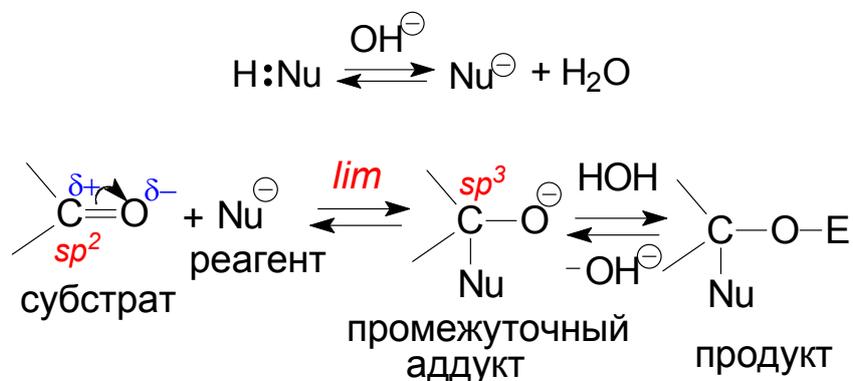
а) без катализатора;



б) с кислотным катализом (стадия кислотного катализа – активации субстрата);



в) с основным катализом (стадия основного катализа – активации реагента);





реакционноспособными в  $A_N$ -реакциях, поскольку углеводородные радикалы зафиксированы в цикле и создают меньшие стерические трудности для атаки нуклеофила (рис. 9).

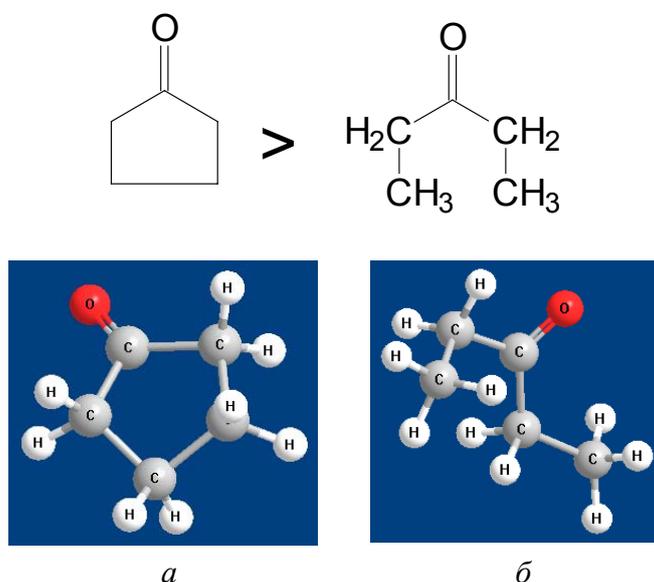
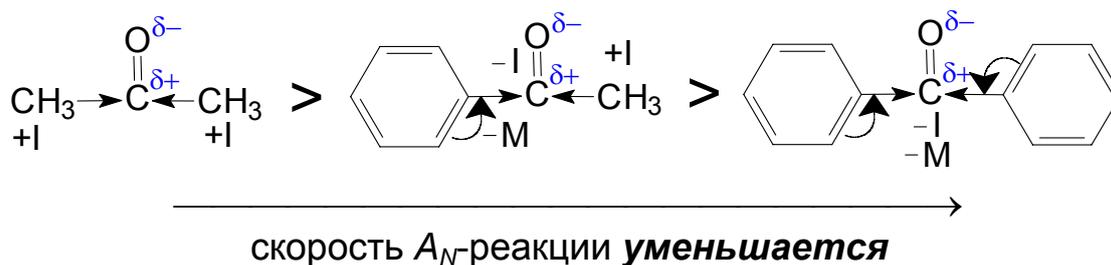


Рис. 9. Шаростержневые модели: *а* – циклопентан; *б* – диэтилкетон

При сравнении реакционной способности алифатических и ароматических соединений следует учитывать оба вышеупомянутых фактора. В ароматических соединениях карбонильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом, поэтому проявляет наряду с  $-I$  также и  $-M$ -эффект, за счет которого значительно снижается положительный заряд на карбонильном  $C$ -атоме. Кроме того, увеличивается объем заместителей при карбонильном атоме углерода (стерический фактор).

В этой связи в следующем ряду скорость  $A_N$ -реакции **уменьшается**.



## 2.2. Природа нуклеофила.

Скорость  $A_N$ -реакции зависит также от реакционной способности нуклеофила, которая уменьшается в ряду:



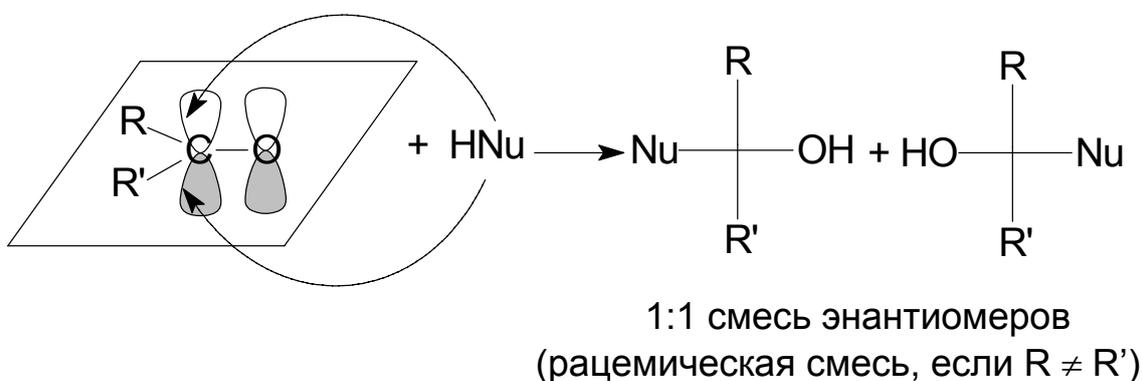
Очевидно, что чем выше нуклеофильность реагента, тем выше скорость  $A_N$ -реакции.

**2.3. Обратимость реакции** зависит от активности и субстрата, и реагента.

Сместить равновесие в сторону целевого продукта можно, если:  
а) увеличить концентрацию (использовать избыток) одного из исходных веществ; б) удалять один из продуктов из зоны реакции.

### 3. Стереохимия $A_N$ -реакции

В карбонильной группе  $\sigma$ -связи расположены в одной плоскости, атака нуклеофила по карбонильному С-атому идет с равной скоростью с обеих сторон плоской карбонильной группы при использовании ахиральных реагентов. Если в результате реакции возникает хиральный центр (единственный в данном соединении), то образуется рацемическая смесь.



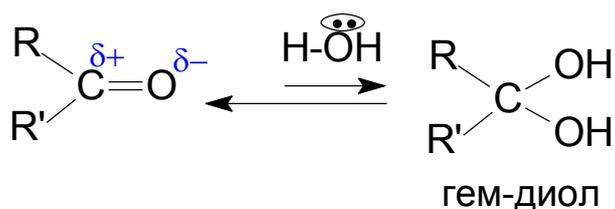
## § 6. ПРИМЕРЫ $A_N$ -РЕАКЦИЙ

По карбонильной группе возможно присоединение различных нуклеофилов:

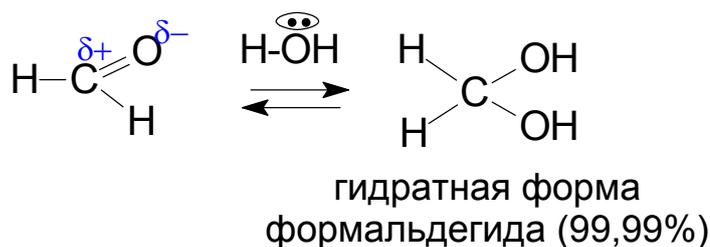
- 1) О-нуклеофилов (НОН, ROH);
- 2) S-нуклеофилов (RSH, NaHSO<sub>3</sub>);
- 3) С-нуклеофилов (HCN);
- 4) N-нуклеофилов (NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>-X);
- 5) Hal-нуклеофилов (PCl<sub>5</sub>);
- 6) H-нуклеофилов (H<sup>-</sup>) (реакции восстановления).

### 1. Присоединение О-нуклеофилов

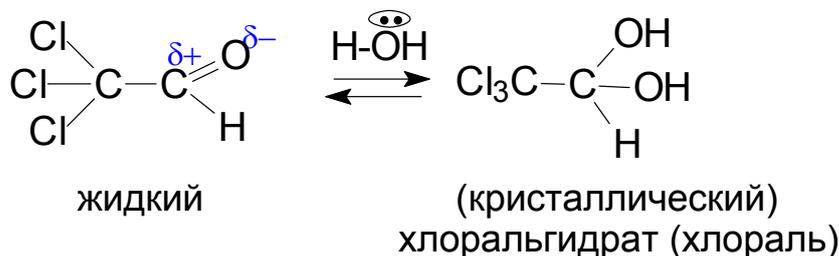
**1.1. Присоединение воды.** Альдегиды способны присоединять воду с образованием гидратных форм, которые представляют собой гем-диолы.



Обычно гем-диолы неустойчивы, реакция обратима, причем положение равновесия зависит от активности карбонильного соединения в  $A_N$ -реакциях. Формальдегид, например, в водном растворе при 25°C почти на 100% находится в виде гем-диола. С другой стороны, в водном растворе ацетона гидратная форма практически отсутствует.

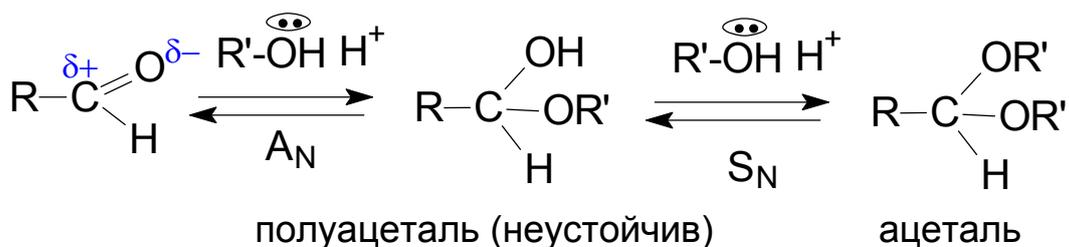


Трихлоруксусный альдегид также образует довольно устойчивую гидратную форму – хлоральгидрат, который применяется в медицине, так как обладает снотворным и анестезирующим действием.



**1.2. Присоединение спиртов.** Реакция обратима и лучше протекает с альдегидами как более активными в  $A_N$ -реакциях карбонильными соединениями.

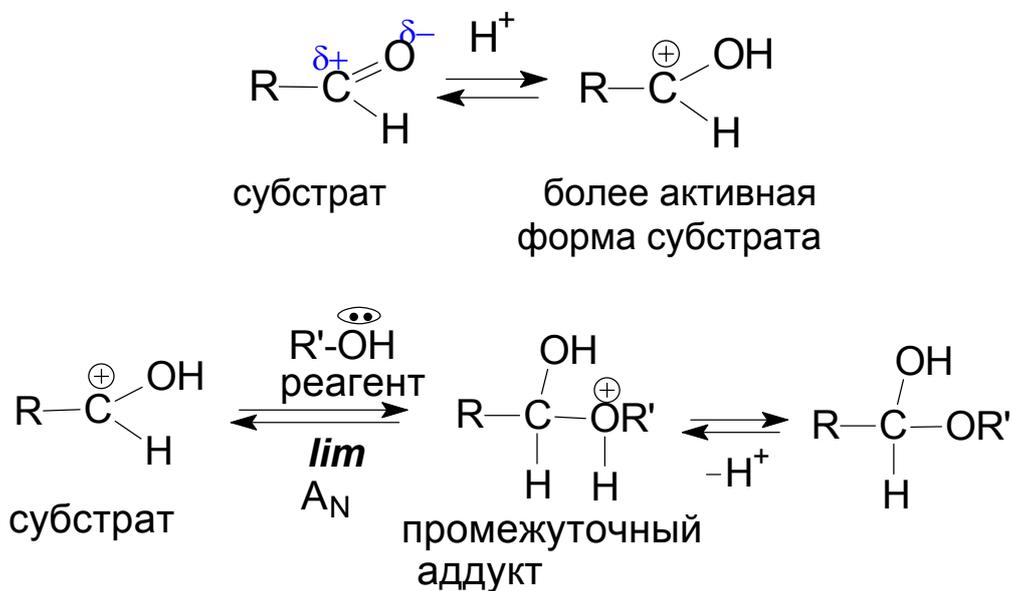
Реакция идет в две стадии: первая стадия – это  $A_N$ -реакция; вторая стадия –  $S_N1$ -реакция. Образующиеся на первой стадии полуацетали, как правило, неустойчивы и далее при взаимодействии со второй молекулой спирта превращаются в ацетали.



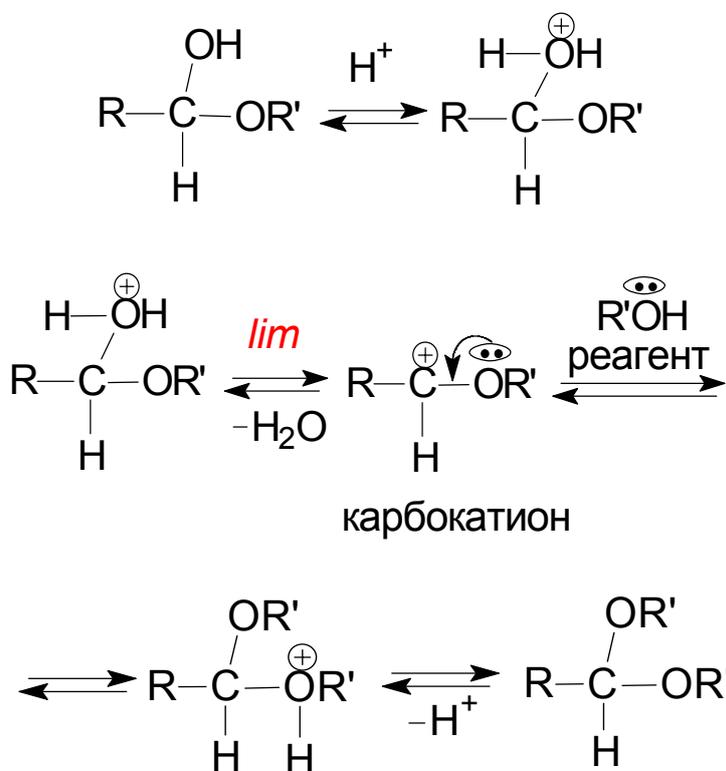
Названия продуктов: при  $R = CH_3$ ,  $R' = C_2H_5$ , полуацеталь – 1-этоксиэтанол, ацеталь – 1,1-диэтоксиэтан или диэтилацеталь уксусного альдегида.

Механизм:

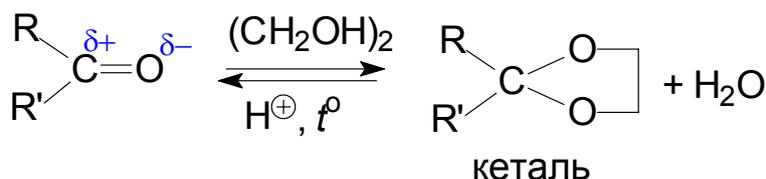
1.  $A_N$ -реакция.



2.  $S_N1$ -реакция.

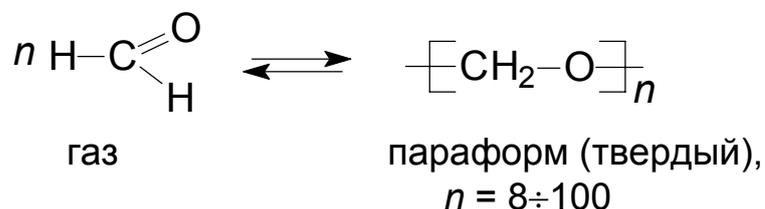


Кетоны с двухатомными спиртами образуют циклические кетали, например, с этиленгликолем (этан-1,2-диолом).



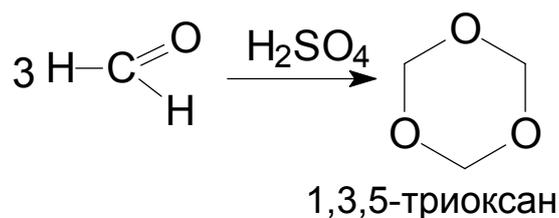
Реакция обратима, полученные ацетали устойчивы в щелочной среде, но легко превращаются в исходные карбонильные соединения в условиях кислотного гидролиза. В этой связи превращение в ацетали и кетали используется как метод защиты карбонильной группы или 1,2- и 1,3- диольной группировки, что широко применяется в химии углеводов.

**1.3. Полимеризация и олигоциклизация.** Низшие алифатические альдегиды способны самопроизвольно давать полимерные или циклические соединения, содержащие ацетальный фрагмент. Данную реакцию можно рассматривать как присоединение О-нуклеофилов, при которой атом кислорода карбонильной группы одной молекулы атакует С-атом другой молекулы альдегида. Так, формальдегид при хранении образует линейный полимер – параформ (параформальдегид).

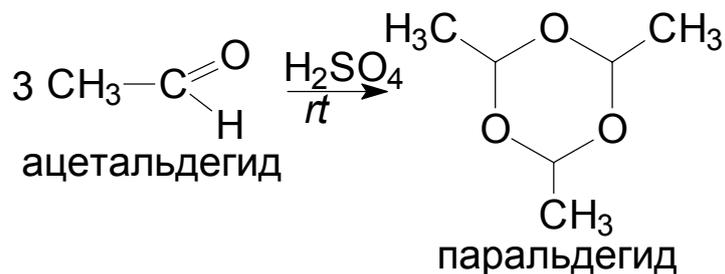


При полимеризации безводного формальдегида в присутствии катализаторов образуется полиформальдегид ( $n \approx 1000$ ), который обладает высокой прочностью и термостабильностью и применяется для изготовления пленок, волокон, деталей.

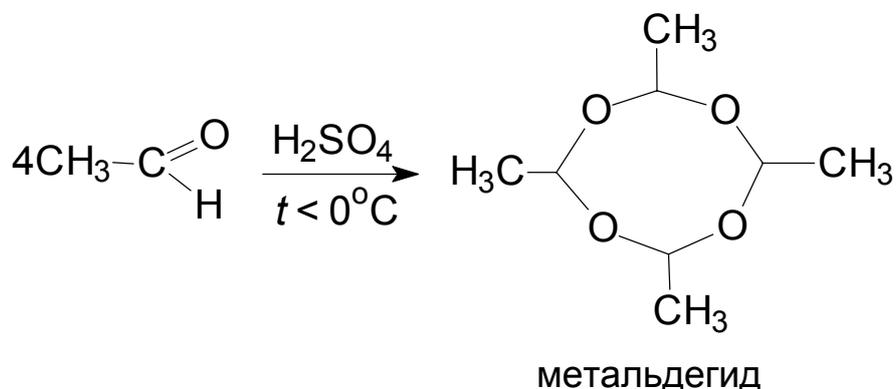
При нагревании водного раствора формальдегида, содержащего серную кислоту, протекает циклотримеризация с образованием 1,3,5-триоксана (триоксиметилена).



Ацетальдегид в присутствии каталитических количеств серной кислоты превращается в паральдегид.

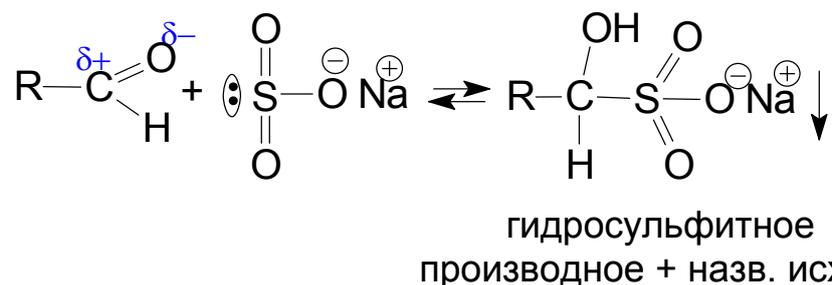


Ацетальдегид при температуре  $<0^\circ\text{C}$  может также давать циклический тетрамер – метальдегид (твердое вещество).



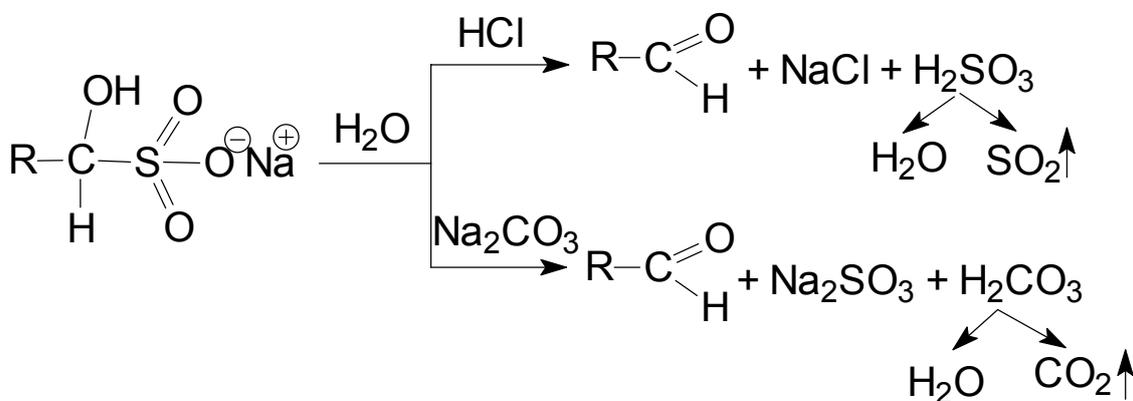
## 2. Присоединение S-нуклеофилов

**2.1. Присоединение гидросульфита натрия.** Реакция идет легко, без катализатора, так как гидросульфит-анион – активный нуклеофил, но объемный, поэтому из карбонильных соединений в реакции участвуют большинство альдегидов и метилкетонов, а также пространственно незатрудненные циклические кетоны.

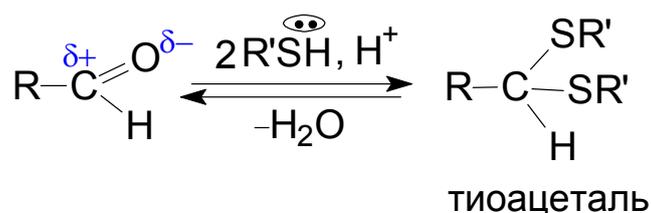


В результате образуется гидросульфитное производное (бисульфитное производное) альдегида или метилкетона. Продукт легко превращается в исходные соединения в условиях кислого или основного гидролиза, не растворим в органических растворителях.

Эти особенности позволяют использовать данную реакцию как качественную, а также для выделения и очистки карбонильных соединений.

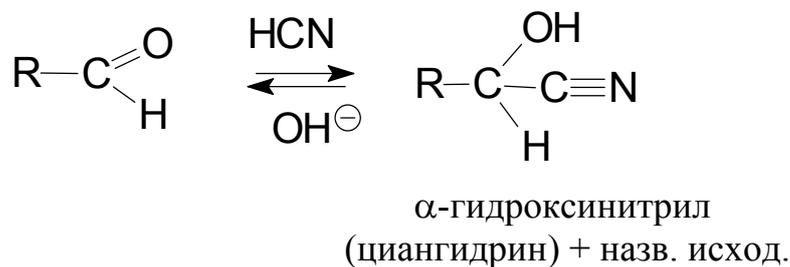


**2.1. Присоединение тиолов** (меркаптанов) идет аналогично присоединению спиртов с образованием тиацеталей.



### 3. Присоединение С-нуклеофилов

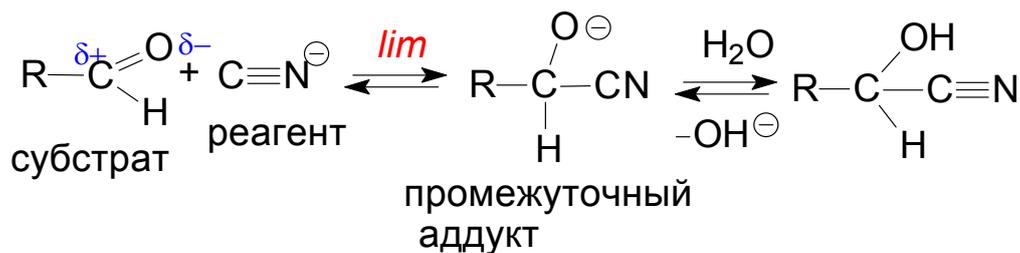
**3.1. Присоединение циановодорода** к альдегидам и кетонам идет в присутствии каталитических количеств основного катализатора с образованием соответствующего гидроксинитрила. В качестве катализаторов используют: NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, третичные амины и др. Реакция обратима.



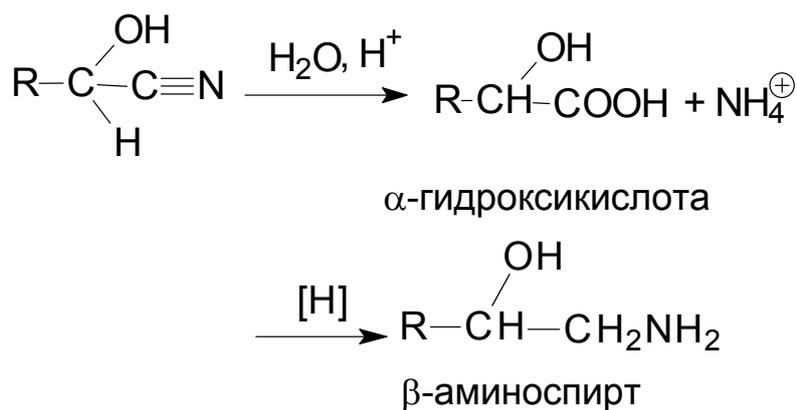
Механизм: A<sub>N</sub>.

Стадия основного катализа приводит к активации реагента.

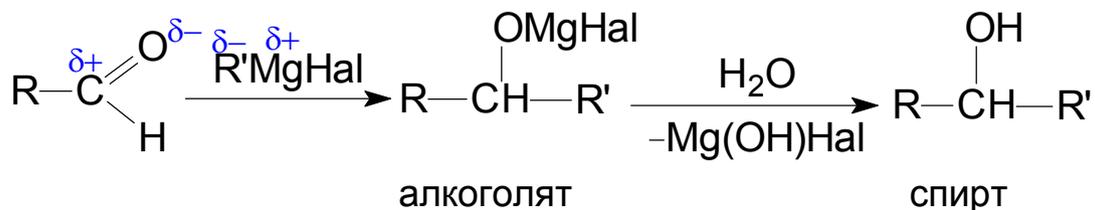




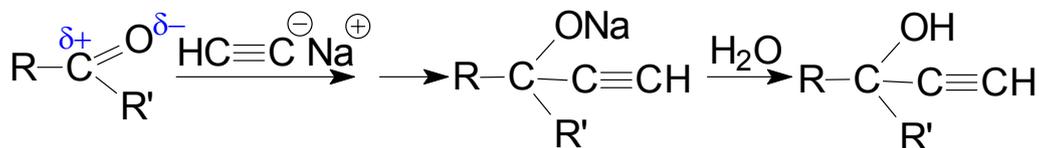
Образующийся гидроксинитрил в условиях кислотного гидролиза превращается в  $\alpha$ -гидроксикислоту, а под действием восстановителей – в  $\beta$ -аминоспирт.



**3.2. Присоединение металлорганических соединений**, например, литий- или магнийорганических реагентов (с  $\text{RMgHal}$  – это реакция Гриньяра). Реакция используется для получения спиртов (см. тему «Спирты и фенолы»).

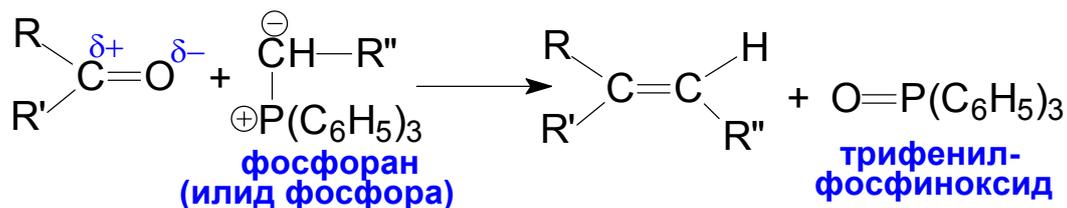


Аналогично реагируют литийорганические и другие металлорганические соединения. Так, присоединение ацетиленидов натрия позволяет получить ацетиленовые спирты.

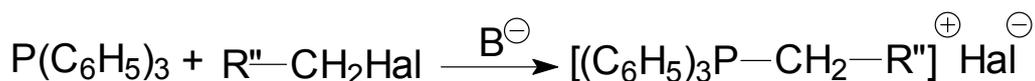


**3.3. Реакция Виттига** – химическая реакция альдегидов или кетонов с илидами фосфора (иногда их называют «реагентами Виттига»), которая приводит к образованию алкенов или алленов и оксида три-

фенилфосфина (Нобелевская премия 1979 г.). Метод позволяет стереоселективно получать *транс*-алкены.



Реагент получают взаимодействием трифенилфосфина с галогенопроизводными в присутствии основания.

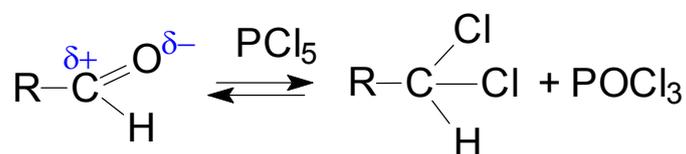


**Георг Виттиг** (нем. Georg Wittig; 16 июня 1897 г., Берлин – 26 августа 1987 г. (90 лет), Гейдельберг) – немецкий химик-органик, лауреат Нобелевской премии по химии (1979 г., совместно с Г. Ч. Брауном). Обучался в Тюбингенском (до 1916 г.) и Марбургском (1923–1926 гг.) университетах.

Исследования посвящены синтезу сложных и труднодоступных органических соединений. Получил в 1945 г. соединение, явившееся первым представителем класса илидов – биполярных ионов, в которых положительно заряженный атом (азота, фосфора и т. п.) ковалентно связан с отрицательно заряженным атомом углерода. Открыл в 1954 г. реакцию присоединения фосфинметиленов к альдегидам и кетонам по двойной углерод-кислородной связи для получения олефинов (**реакция Виттига**). Эти результаты Виттига нашли широкое применение, например, в промышленном синтезе витамина А, производных витамина D, стероидов и пр.

#### 4. Реакция альдегидов и кетонов с галогенонуклеофилами

Эта реакция идет под действием галогенидов фосфора или серы и позволяет получить *гем*-дигалогеналканы.



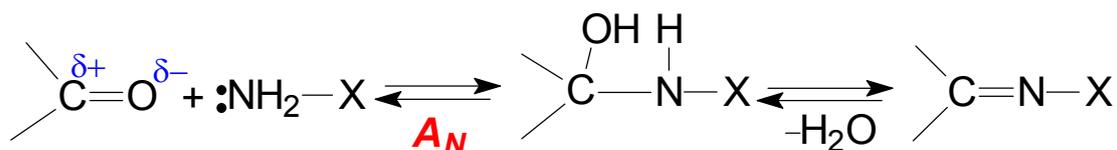
#### 5. Реакция с N-нуклеофилами

**5.1. Общая схема.** N-нуклеофилами являются азотсодержащие соединения общей формулы  $\text{NH}_2-\text{X}$ , включая аммиак.

$\text{NH}_2\text{-X}$ :

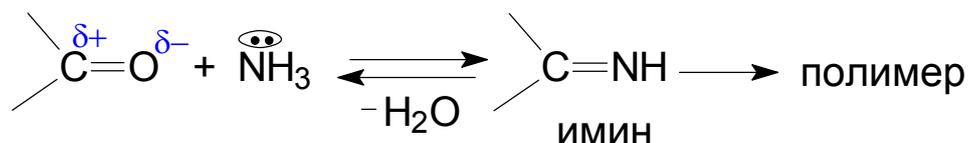
- $\text{NH}_3$ , аммиак;
- $\text{NH}_2\text{-R}$ , амины;
- $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ , гидразин;
- $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$  фенилгидразин;
- $\text{NH}_2\text{-NH-C(O)-NH}_2$ , семикарбазид (производное мочевины);
- $\text{NH}_2\text{-OH}$ ; гидроксилламин.

Взаимодействие этих соединений с альдегидами и кетонами идет как реакция присоединения – отщепления, то есть образующийся аддукт, как правило, самопроизвольно подвергается дегидратации.

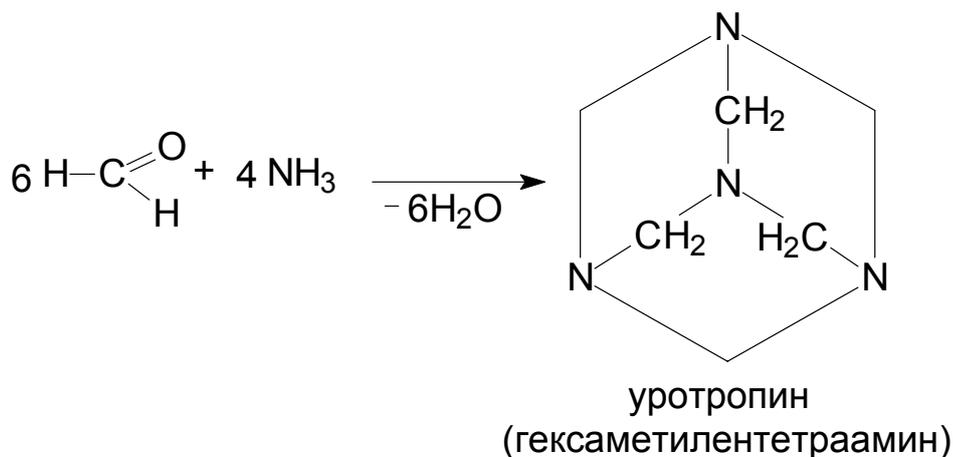


Обычно реакцию проводят в присутствии каталитических количеств кислоты, возможен катализ и основаниями. Механизм см. «Теоретические основы  $A_N$ -реакций».

### 5.2. Реакция с аммиаком и аминами.



Образующиеся имины, как правило, самопроизвольно превращаются в полимеры, которые могут иметь довольно сложное строение. Так, интересно протекает взаимодействие формальдегида с аммиаком с образованием уротропина (гексаметилентетраамина).



Молекула уротропина напоминает алмаз по пространственному строению, которое можно представить с помощью шаростержневой модели (рис. 10). Уротропин используют в медицине как антисептическое средство.

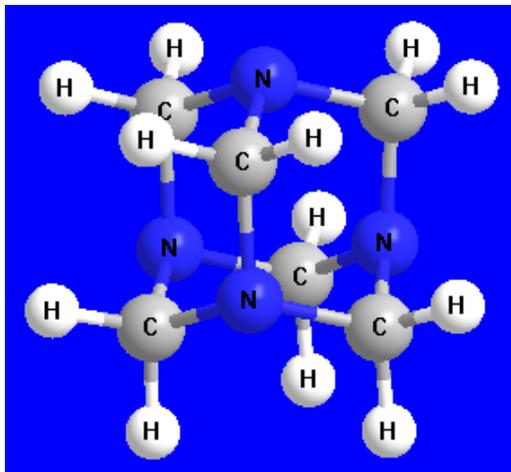
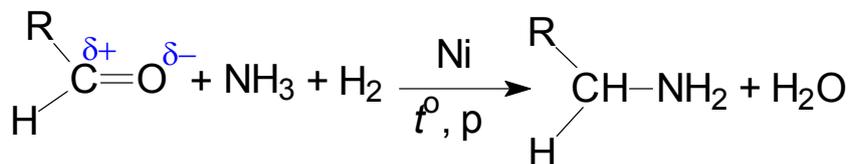
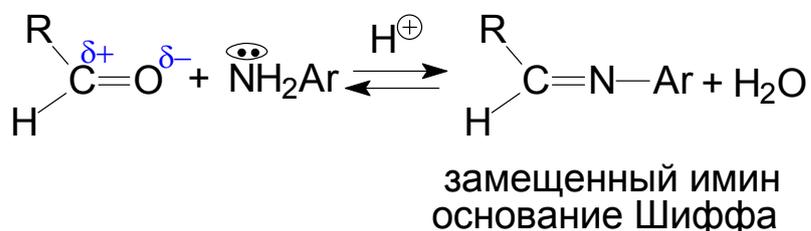


Рис. 10. Шаростержневая модель уротропина

Если реакцию альдегидов с аммиаком проводить в присутствии водорода и катализаторов гидрирования, то идет восстановительное аминирование с образованием аминов.

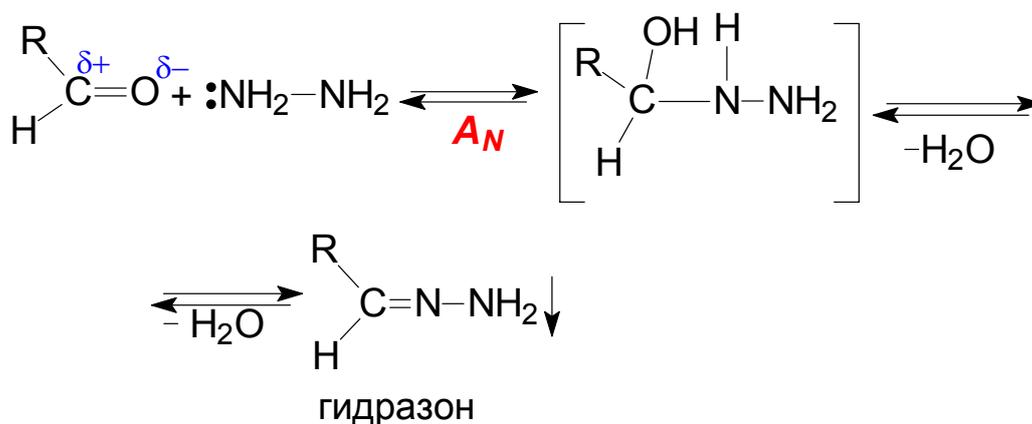


С аминами карбонильные соединения образуют более устойчивые замещенные имины, особенно если содержат хотя бы один ароматический заместитель. В последнем случае их называют основаниями Шиффа.

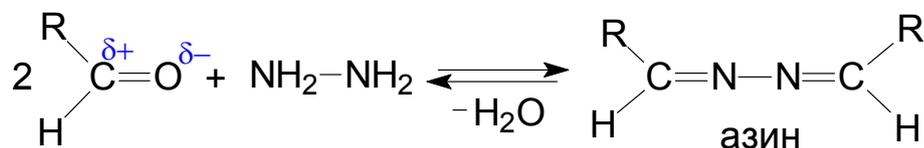


В результате гидролиза замещенных иминов в кислой среде образуются исходные альдегиды и кетоны, то есть реакция обратима.

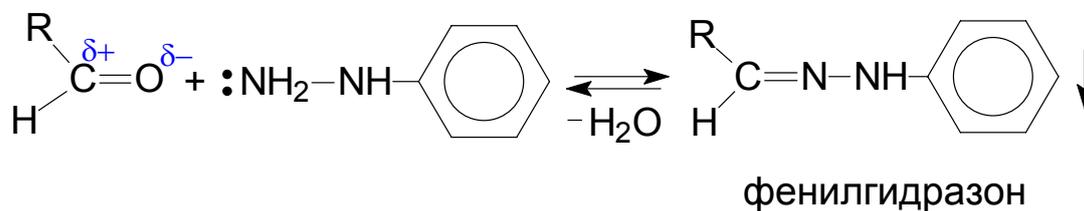
5.3. Реакция с гидразином и его производными приводит к образованию гидразонов.



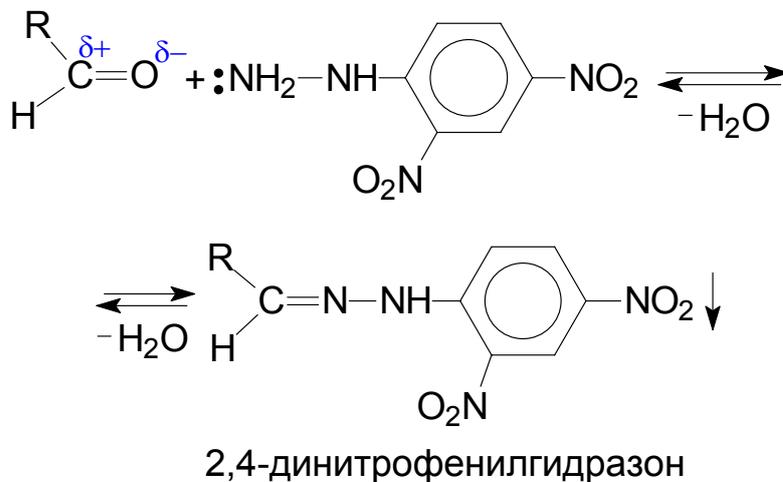
В случае проведения реакции с избытком карбонильного соединения в результате образуются азины.



Реакция с фенилгидразином протекает с образованием соответствующих фенилгидразонов.

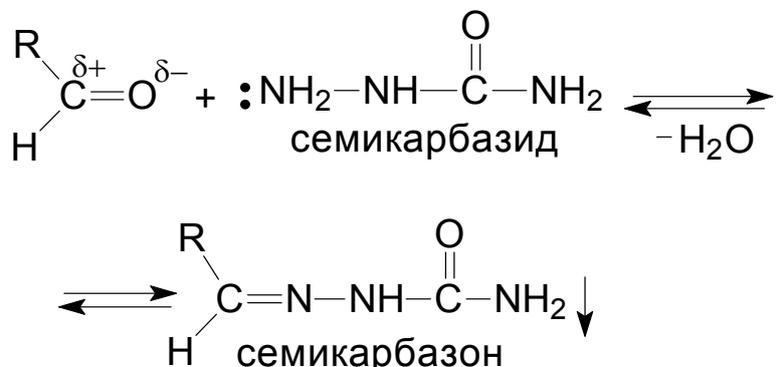


Аналогично идет реакция с 2,4-динитрофенилгидразином.

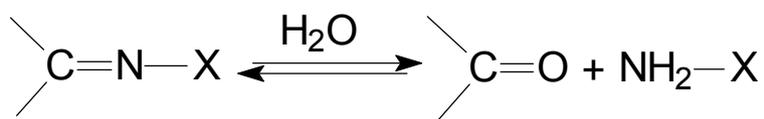


Полученные производные являются, как правило, кристаллическими веществами с четкими температурами плавления и ранее применялись для идентификации альдегидов и кетонов.

#### 5.4. Реакция с семикарбазидом (производным мочевины).



Все приведенные выше производные легко гидролизуются с образованием исходных альдегидов и кетонов.



5.5. Реакция с гидроксиламином приводит к образованию оксимов и является качественной на альдегиды и кетоны. В качестве реагента используют гидроксиламин гидрохлорид и реакцию проводят в присутствии метилоранжа.



Для оксимов характерно существование *син*- и *анти*-изомеров. В *син*-изомере OH-группа и младший заместитель находятся по одну сторону C=N кратной связи, в *анти*-изомере – по разные.



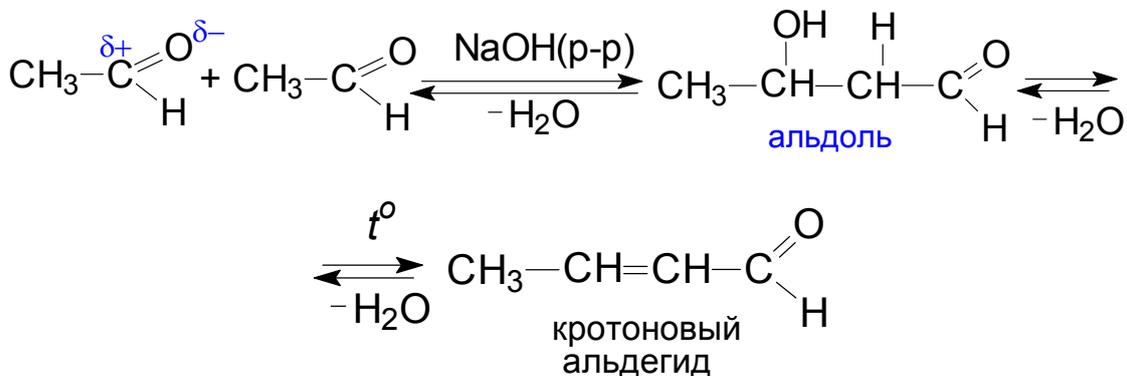
Под действием водоотнимающих средств оксимы альдегидов (альдоксимы) превращаются в нитрилы.





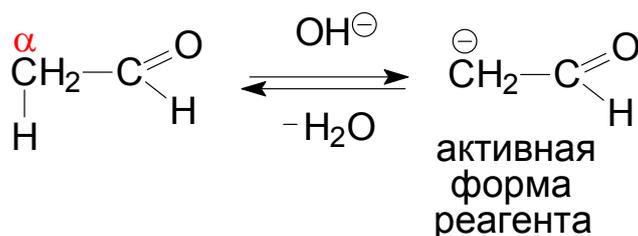
Для альдегидов и кетонов эта реакция возможна при наличии хотя бы одного атома водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе и обычно идет под действием разбавленных растворов оснований: NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>.

### 1. Конденсация алифатических альдегидов. Реакция Бородина (1872 г.)

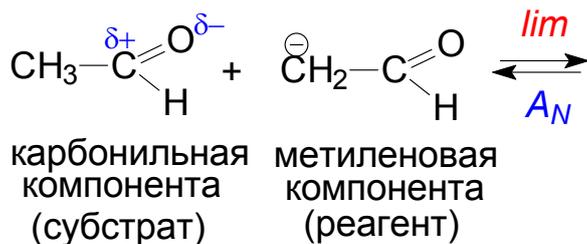


Механизм.

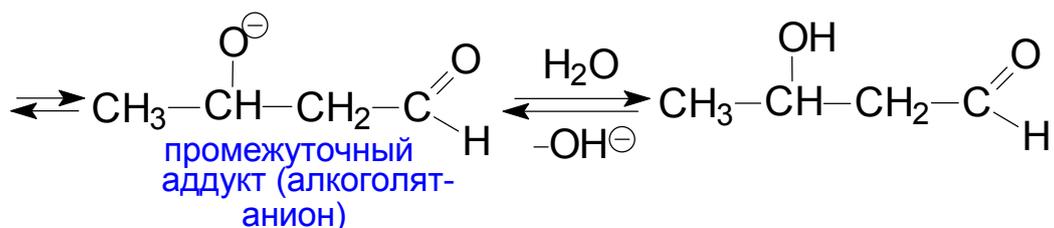
1-я стадия – основной катализ (активация реагента);



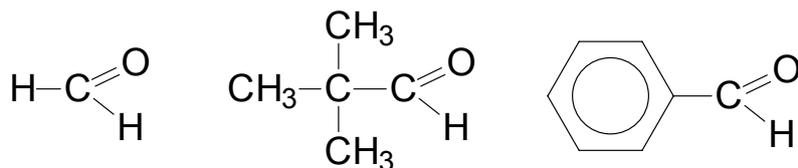
2-я стадия (лимитирующая) идет как  $A_N$ -реакция;



3-я стадия – регенерация катализатора.

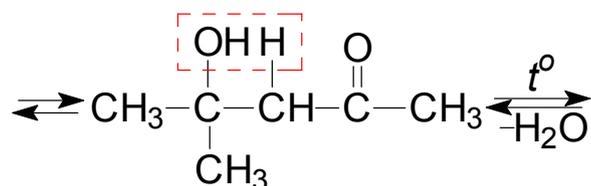
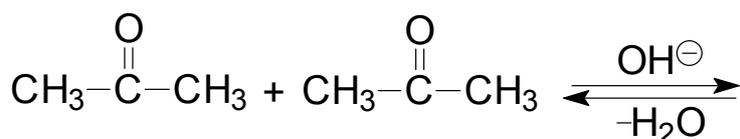




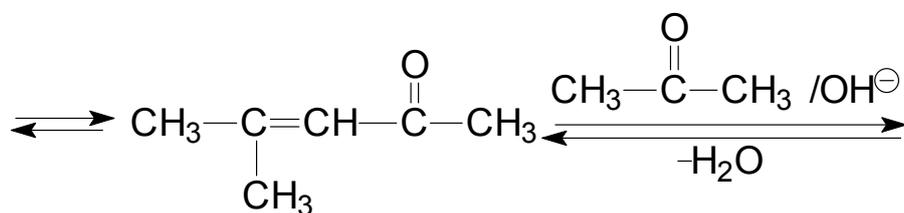


## 2. Конденсация алифатических кетонов

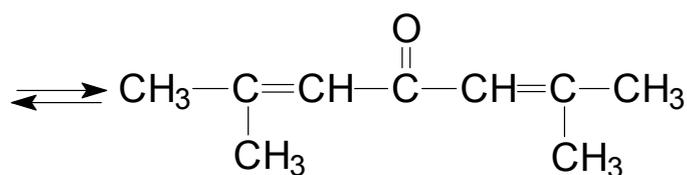
Кетоны менее активны в этой реакции, чем альдегиды, поэтому реакцию проводят при более высокой температуре. В качестве катализаторов для конденсации кетонов обычно используют менее растворимые основания:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Примером является альдольно-кетоновая конденсация ацетона.



4-гидрокси-4-метилпентан-2-он

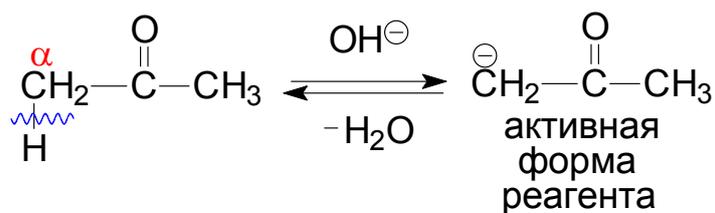


окись мезитила



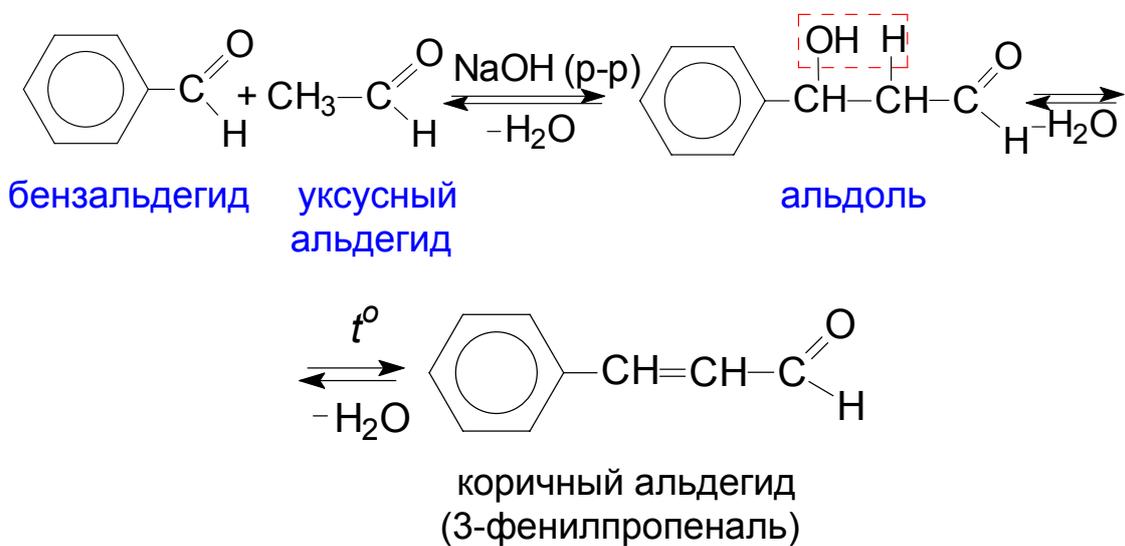
форон

Механизм.

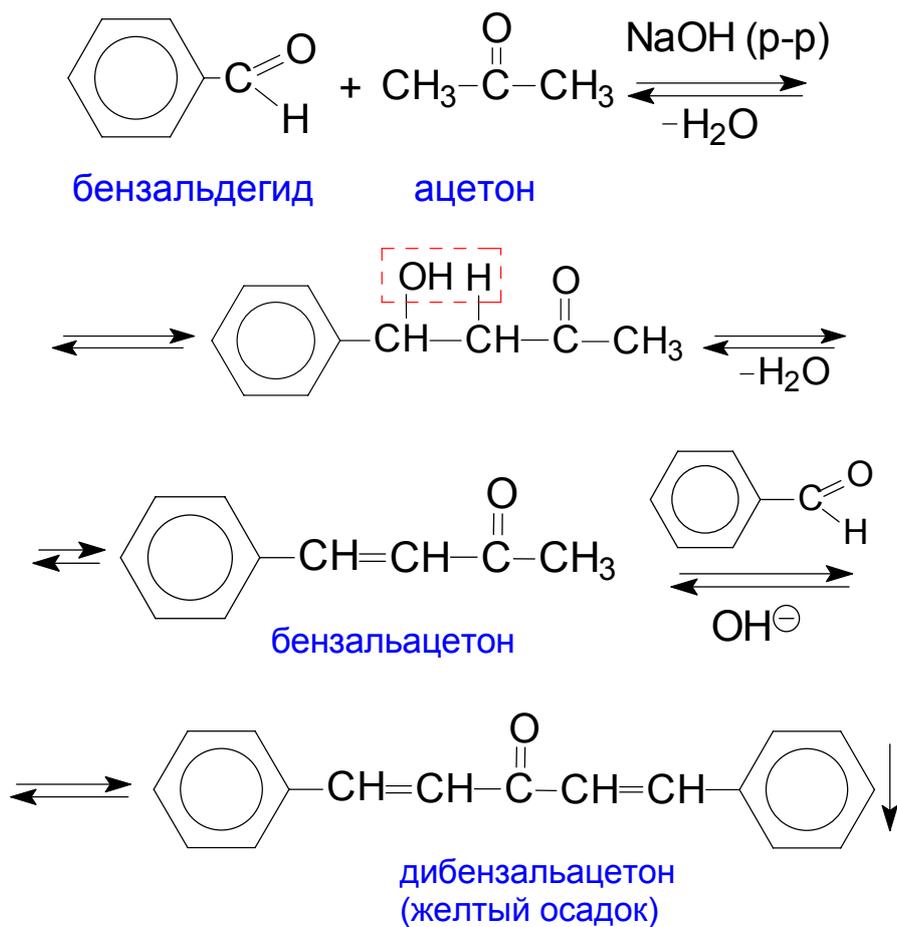




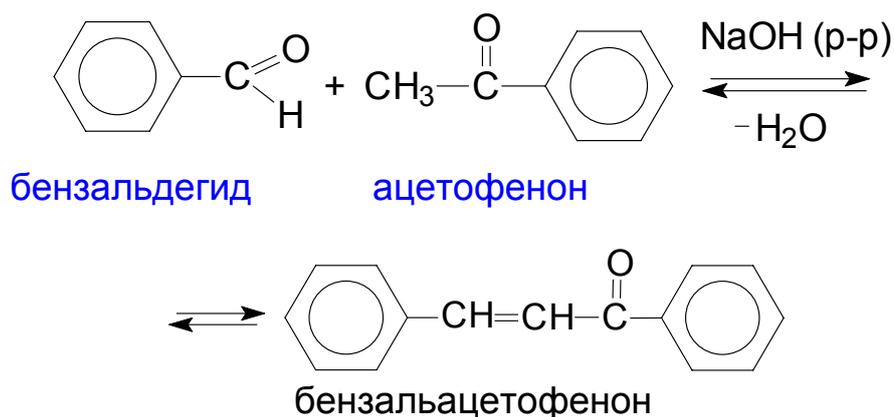
3.2. Альдольная конденсация с участием ароматических альдегидов с алифатическими альдегидами или кетонами – конденсация Кляйзена – Шмидта (1881 г.).



Другой пример – синтез бензаль- и дибензальацетона.

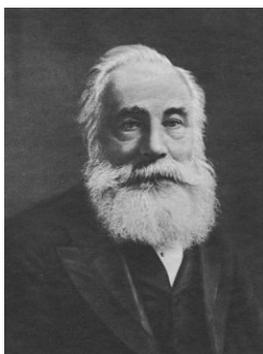


Синтез бензальацетофенона.



#### 4. Реакция Перкина (1868 г.)

Конденсация бензальдегида и уксусного ангидрида идет под действием слабых основных катализаторов (ацетата натрия, карбонатов натрия или калия). В результатеданной реакции образуется коричневая кислота.



**Сэр Уильям Генри Перкин (старший)**  
(англ. **Sir William Henry Perkin**)

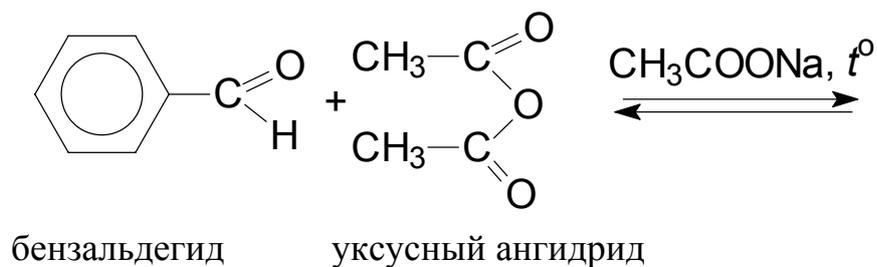
12.03.1838 г., Лондон – 14.07.1907,  
Садбери, Мидлсекс

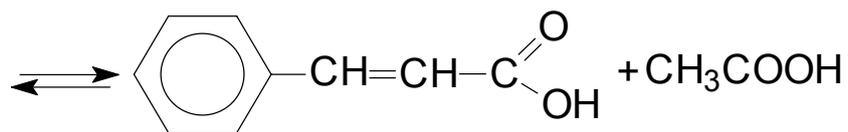
Английский химик-органик. В возрасте 18 лет открыл анилиновый краситель мовеин.

Родился 12 марта 1838 г. в восточной части Лондона; младший из семи сыновей Георгия Перкина (плотника).

В 1853 году 15-летний Перкин поступил в Королевский химический колледж в Лондоне (сейчас – часть Имперского колледжа Лондона), где он начал свое обучение под руководством Августа Вильгельма-фон-Гофмана. Затем в 18 лет Перкин, когда работал ассистентом Гофмана, открыл фиолетовый краситель анилинового ряда – мовеин.

Уильям Перкин, продолжая исследования в области органической химии, открывал и продавал синтетические красители, такие как Британский Фиолетовый и Перкинский Зеленый, открыл способы добычи комарина – одного из первых синтетических сырьевых материалов для изготовления духов, и коричневую кислоту. Реакция, проводимая при ее синтезе, позднее стала известна как реакция Перкина. Умер в возрасте 69 лет 14 июля 1907 г. в Садбери.

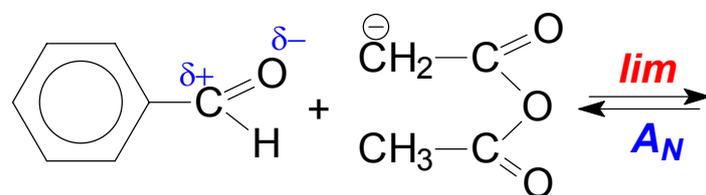
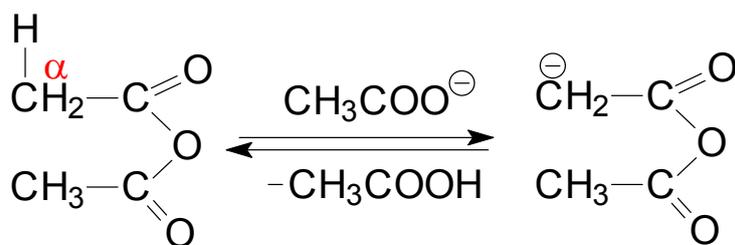




коричная кислота

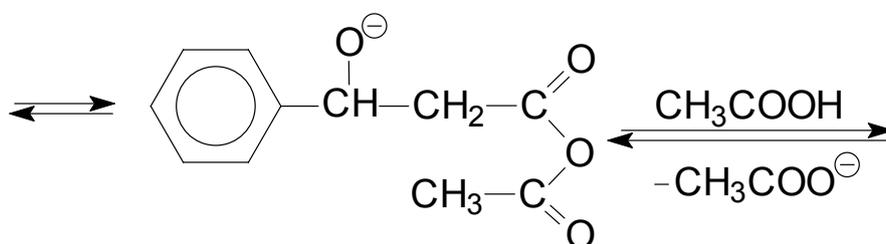
Механизм.

Стадия основного катализа – активация реагента.

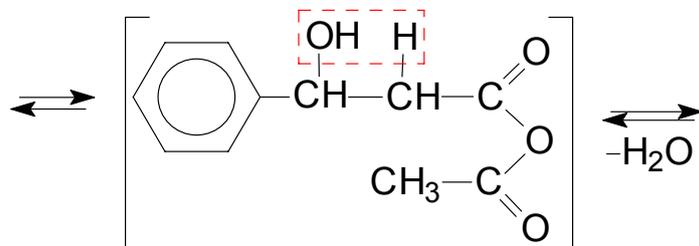


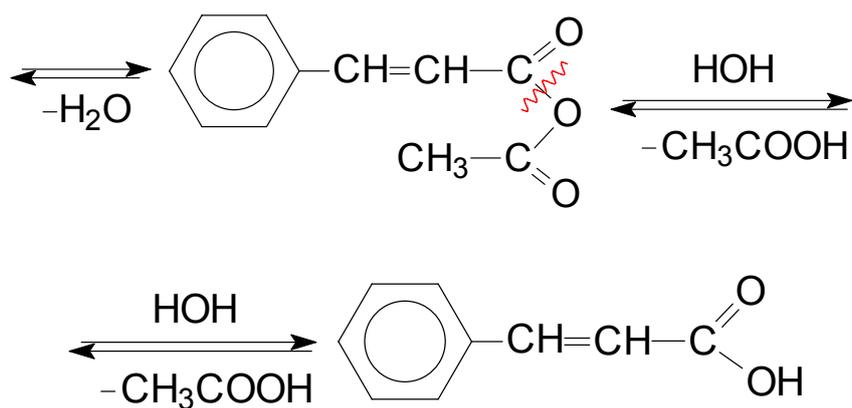
карбонильная  
компонента  
(субстрат)

метиленовая  
компонента  
(реагент)

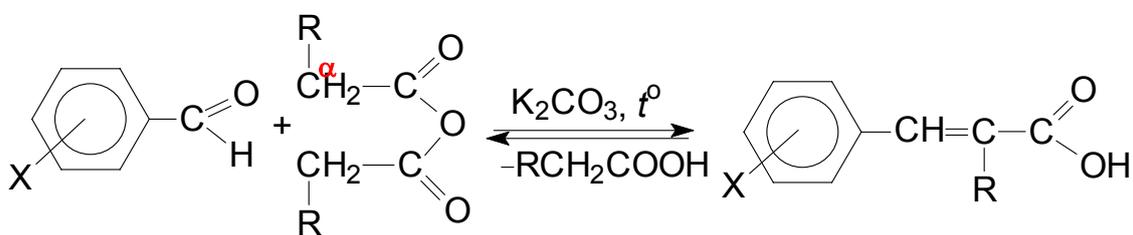


промежуточный аддукт  
(алкоголят-анион)



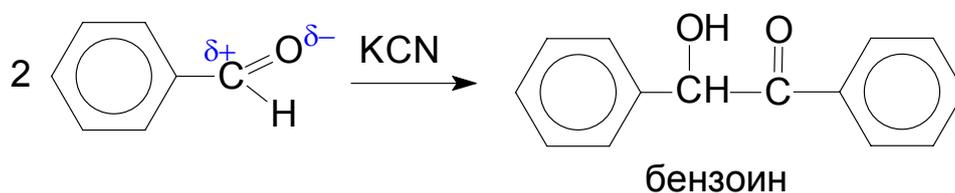


В метиленовой компоненте реакция идет, как обычно, по  $\alpha$ -углеродному атому.

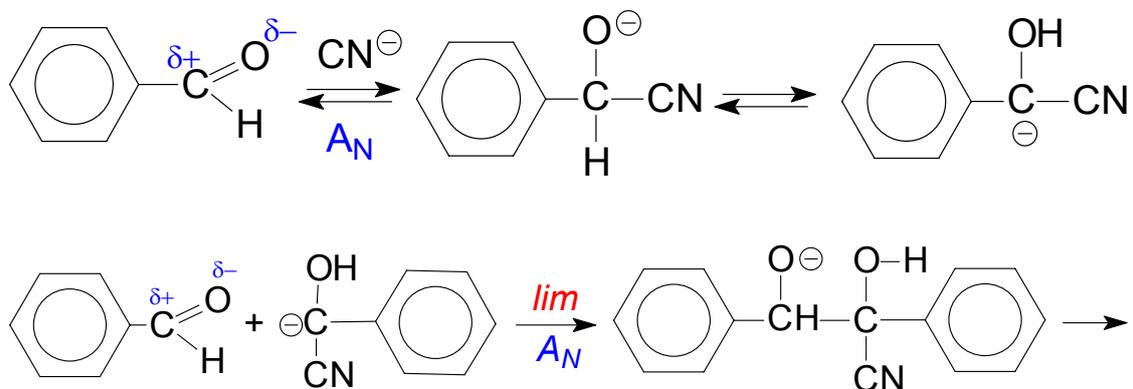


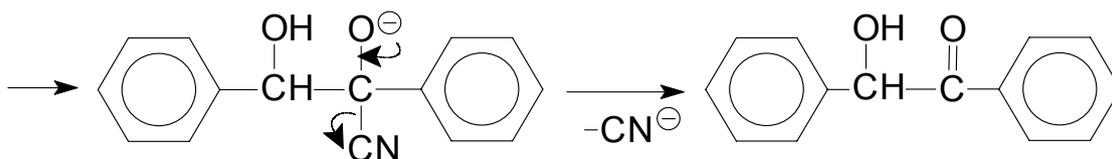
#### 4. Специфические реакции конденсации

**4.1. Бензиновая конденсация** – реакция бензальдегида в присутствии цианида калия с образованием бензоина.

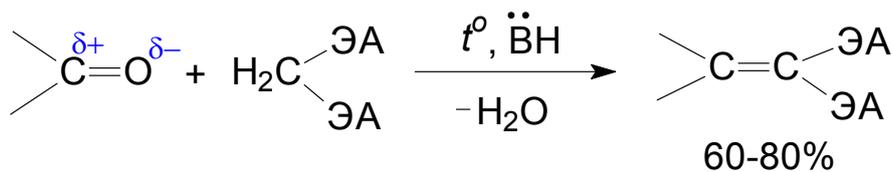


Механизм.



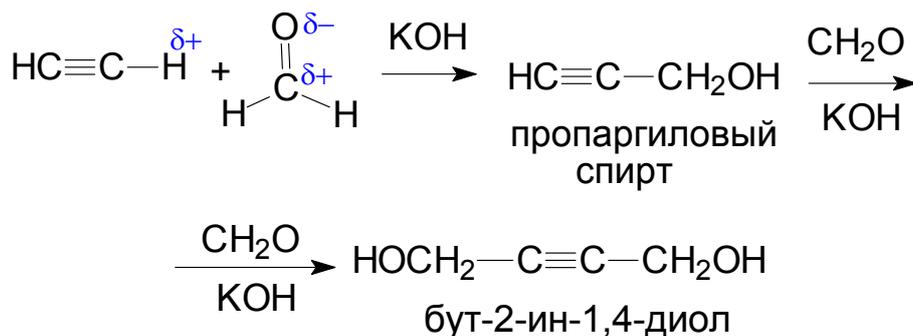


**4.2. Реакция Кневенагеля** – конденсация альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую компоненту в присутствии слабых оснований с образованием алкенов.



$\ddot{\text{ВН}}$ : амины ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{Py}$  и др.)

**4.3. Реакция Фаворского** – взаимодействие альдегидов или кетонов с терминальными алкинами в присутствии оснований.

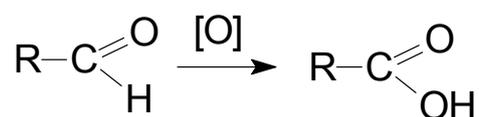


**4.4. Конденсация формальдегида и ацетона с фенолами** (см. тему «Спирты и фенолы»).

## § 9. ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

### 1. Альдегиды

Легко окисляются, превращаясь в соответствующие карбоновые кислоты.

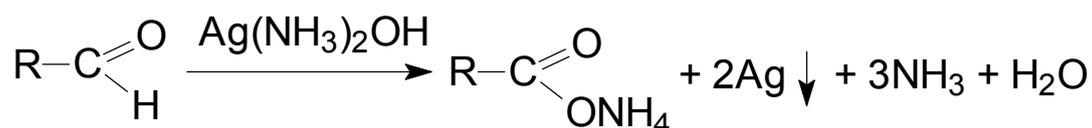


$[\text{O}]$ :  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

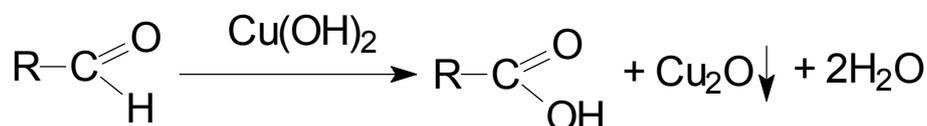
Ароматические альдегиды окисляются легче алифатических, даже кислородом воздуха, в том числе при хранении.

Окисление альдегидов используют в качественных реакциях на альдегидную группу.

Реакция серебряного зеркала идет под действием аммиачного раствора оксида серебра (внешний признак – образование серебристого зеркала на стенках сосуда).



Аналогично идет реакция с гидроксидом меди (внешний признак – образование красного осадка медь(I)-оксида).

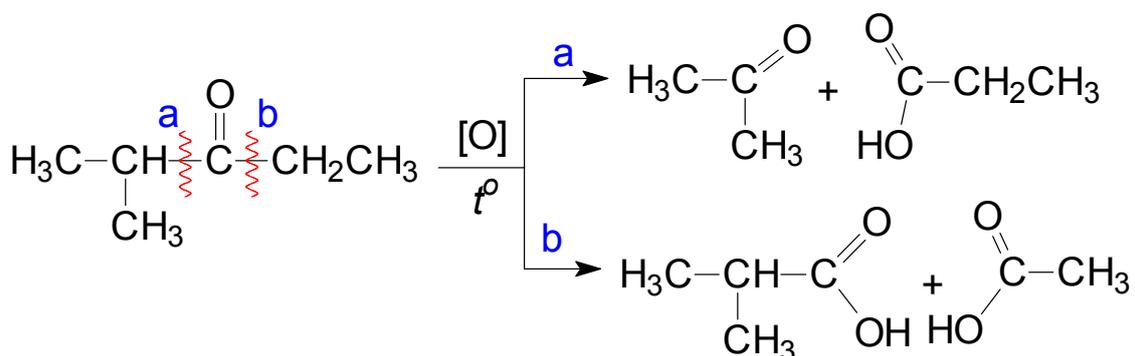


Обычно используют реактив (жидкость) Фелинга – смесь медь(II)-гидроксида и тартатов натрия и калия (солей винной кислоты). Эту реакцию *не дают* ацетальдегид и ароматические альдегиды.

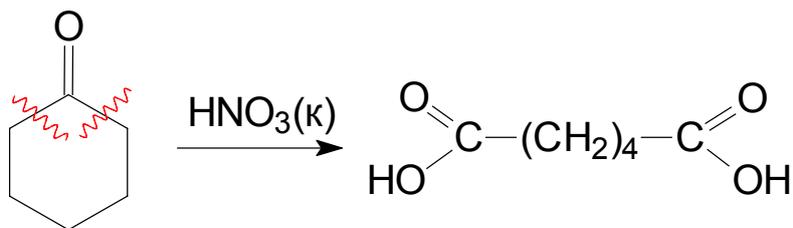
## 2. Кетоны

Кетоны довольно устойчивы к действию окислителей, их окисление возможно в жестких условиях: с использованием сильных окислителей в кислой среде при нагревании.

**Правило Попова:** окисление кетонов идет с разрывом С–С-связей по обе стороны от кето-группы.



Практическое значение имеет окисление циклических кетонов, что используется в синтезе дикарбоновых кислот.

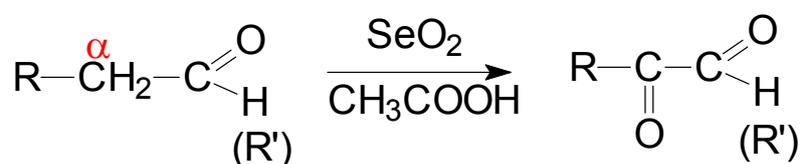


циклогексанон

адипиновая кислота

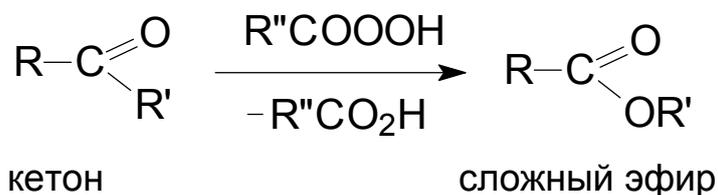
### 3. Селективное окисление карбонильных соединений по $\alpha$ -углеродному атому

Идет под действием диоксида селена. В результате образуются  $\alpha$ -дикарбонильные соединения ( $\alpha$ -диальдегиды,  $\alpha$ -дикетоны или  $\alpha$ -оксоальдегиды).



### 4. Реакция Байера – Виллигера (1899 г.)

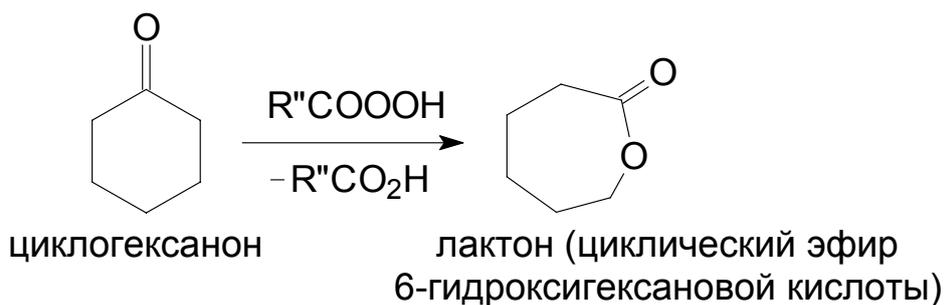
Окисление кетонов надкислотами с образованием сложных эфиров карбоновых кислот.



кетон

сложный эфир

Для циклических кетонов.

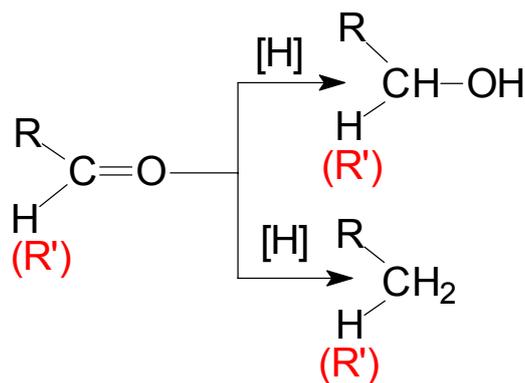


циклогексанон

лактон (циклический эфир  
6-гидроксигексановой кислоты)

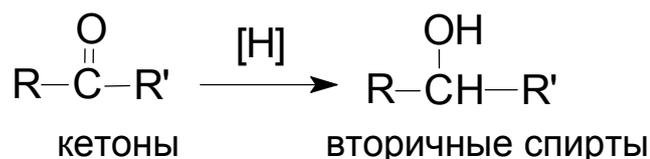
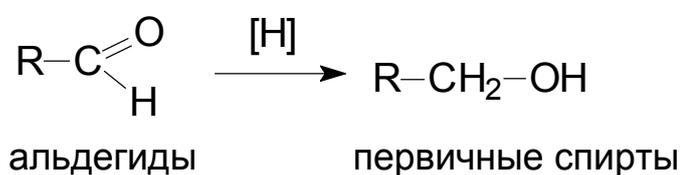
## § 10. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Карбонильную группу можно восстановить как до спиртовой, так и до метиленового звена.



### 1. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов

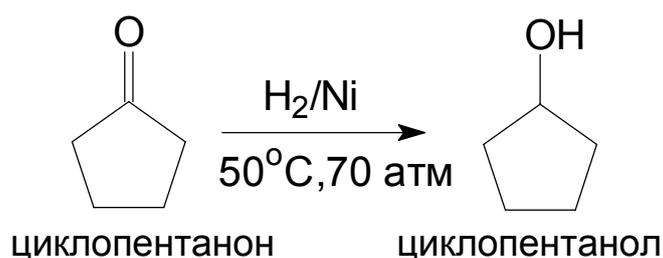
Альдегиды при восстановлении превращаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные спирты.



[H]: NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/Ni, Na/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, и т. д.

Реакция идет под действием борогидрида натрия, алюмогидрида лития, натрия в спирте, в условиях каталитического гидрирования.

#### 1.1. Каталитическое гидрирование.

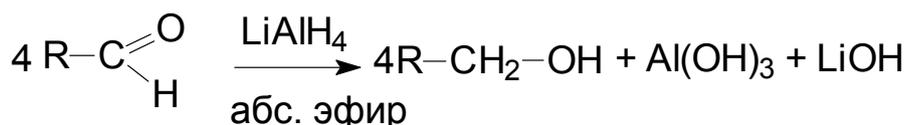


В этих условиях восстанавливаются также C=C, C≡C, C=N, C≡N, NO<sub>2</sub>, COOR.

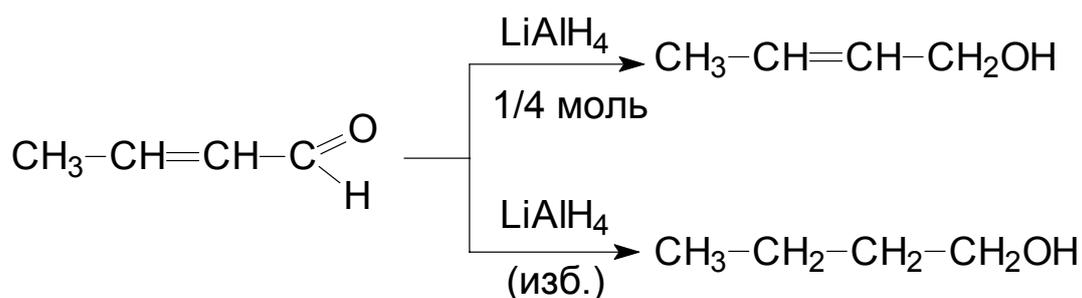
1.2. Восстановление гидридами металлов – важнейший лабораторный метод восстановления карбонильной группы до спиртовой. Используют NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> и их производные, например цианоборогидрид натрия Na[B(CN)H<sub>3</sub>].

Борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$  гладко восстанавливает  $\text{C}=\text{O}$ , причем с участием всех четырех H-атомов реагента. При этом не затрагиваются изолированные связи  $\text{C}=\text{C}$ , хотя восстанавливаются сопряженные двойные связи. Борогидрид натрия в обычных условиях не восстанавливает карбоксильную и сложноэфирную группы, нитрильную и нитрогруппы.

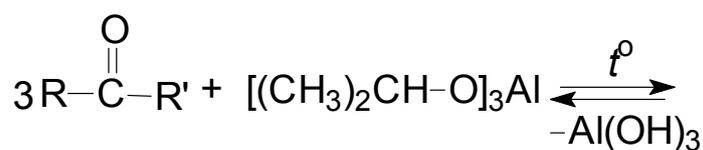
Алюмогидрид лития восстанавливает карбонильную группу  $\text{C}=\text{O}$ , но также  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$ , сопряженные диены,  $\text{C}\equiv\text{C}$ .



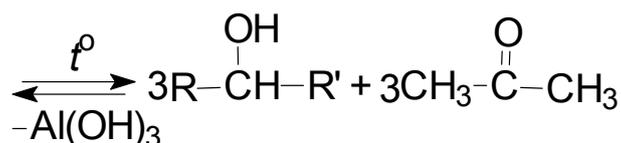
Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений возможно селективное восстановление группы  $\text{C}=\text{O}$  при использовании эквивалентного количества реагента, тогда как с избытком реагента восстановлению подвергаются обе двойные связи.



**1.3. Реакция Меервейна – Понндорфа – Верлея** (1925 г.) – это восстановление алкоголятами металлов, которое позволяет селективно восстановить карбонильную группу, не затрагивая кратных связей.



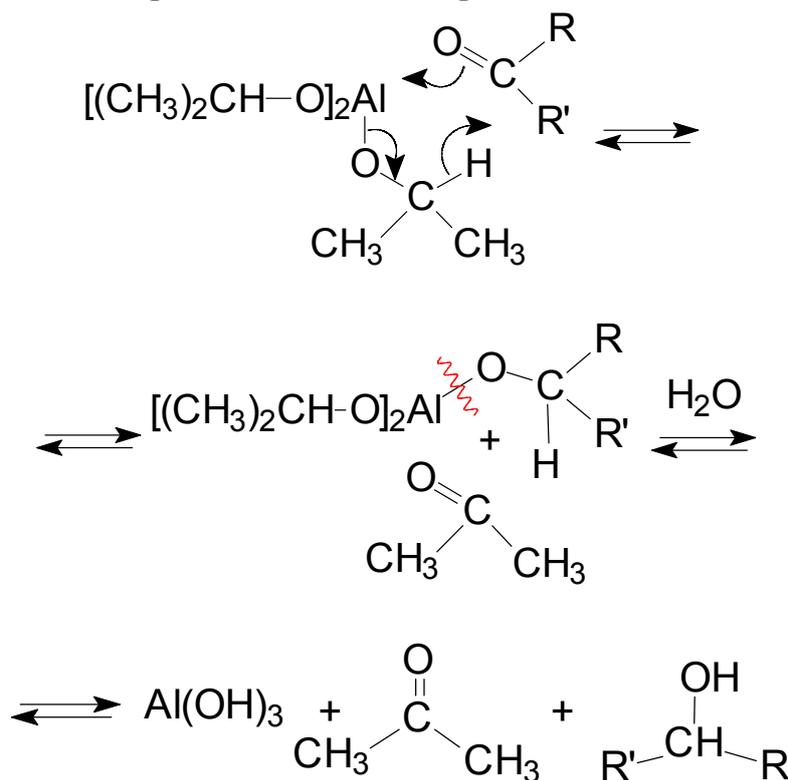
Кетон      *изопропилат алюминия*



спирт

ацетон

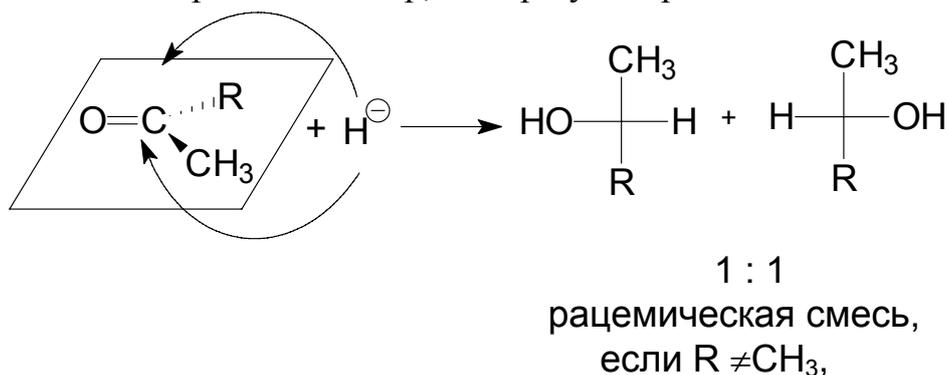
Реакция идет через циклическое переходное состояние.



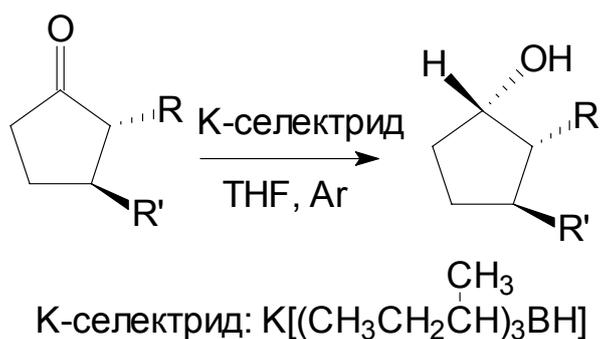
Реакция обратима, причем обратное превращение используется для окисления спиртов и называется окислением по Оппенауэру.

#### 1.4. Стереохимия восстановления карбонильных соединений.

Восстановление обычными реагентами идет с одинаковой скоростью с обеих сторон плоской карбонильной группы. Если в результате реакции возникает один хиральный центр, то образуется рацемическая смесь:



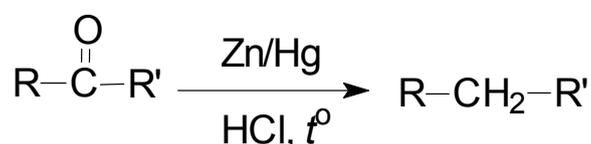
В настоящее время известны хиральные реагенты, которые позволяют осуществить стереоселективное восстановление карбонильной группы. Одним из таких реагентов является К-селектрид (тривтор-бутилборогидрид калия), содержащий хиральный центр в углеводородном радикале.



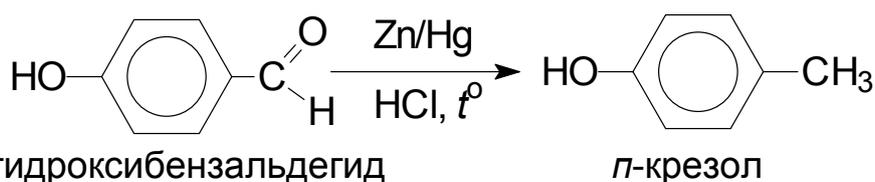
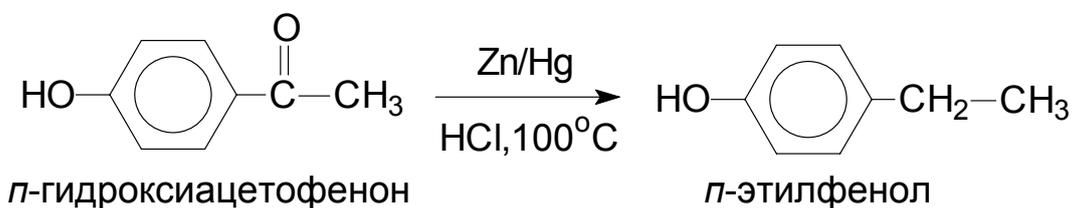
Эта реакция нашла широкое применение в полном синтезе простагландинов и их аналогов.

## 2. Восстановление карбонильных соединений до углеводородов

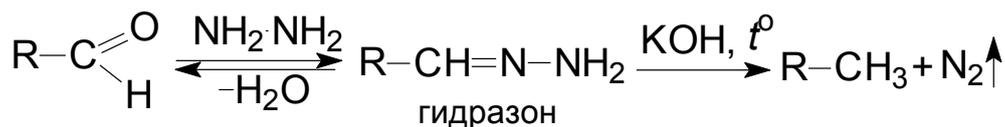
**2.1. Реакция Клемменса** (1913 г.) – это восстановление карбонильных соединений активными металлами в кислой среде. Обычно используют амальгамированный цинк в соляной кислоте.



Приведем примеры использования реакции Клемменса в органическом синтезе.



**2.2. Реакция Кижнера – Вольфа** (1911 г.) – восстановление карбонильных соединений, устойчивых к действию оснований.

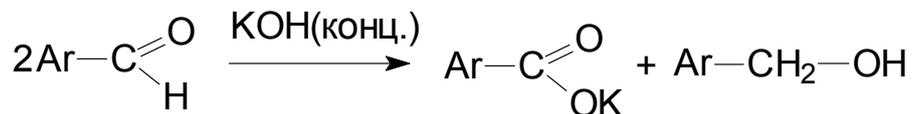


Реакция идет через образование гидразона, который при нагревании со щелочью подвергается отщеплению молекулы азота.

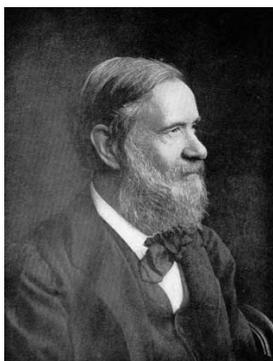
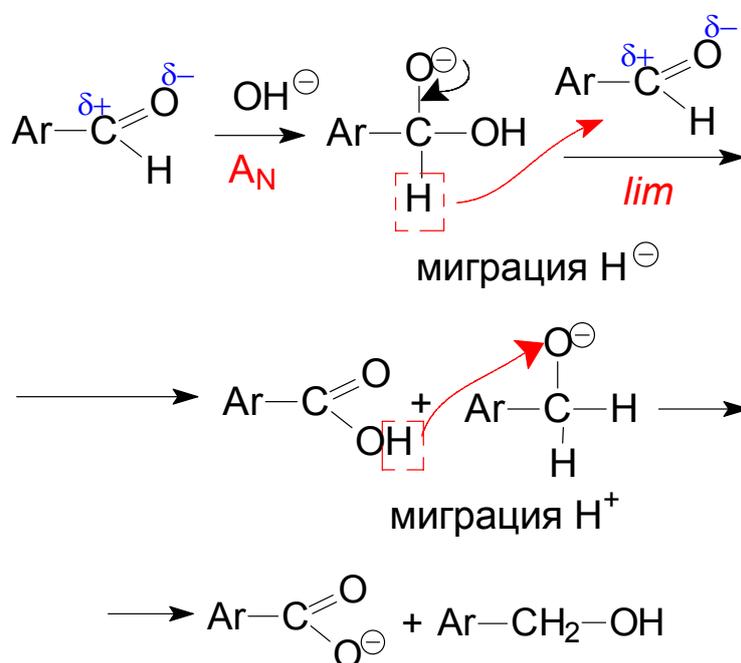
### 3. Реакции диспропорционирования

В этих реакциях одна молекула альдегида восстанавливается в спирт, окисляя вторую молекулу в кислоту, которая в щелочной среде выделяется в виде соли.

**3.1. Диспропорционирование ароматических альдегидов** – реакция Канницаро (1853 г.) – идет под действием концентрированных растворов щелочей.



Механизм.



**Канницаро Станислао**  
(13.07.1826–10.05.1910)

Итальянский химик. Один из основателей атомно-молекулярной теории. Открыл окислительно-восстановительное диспропорционирование ароматических альдегидов (реакция Канницаро). Главное значение работ Канницаро заключается в предложенной им системе основных химических понятий, означавшей реформу атомно-молекулярных представлений. Установил и обосновал правильные атомные веса многих металлов, на основе закона Авогадро четко разграничил понятия «атом», «молекула» и «эквивалент» и внес ясность в запутанный вопрос о различии атомных, молекулярных и эквивалентных весов.





### Тищенко Вячеслав Евгеньевич

(19.08.1861, Санкт-Петербург –  
25.02.1941, Ленинград)

Химик-органик. Член-корреспондент АН СССР (1928 г.), академик АН СССР (1935 г.). Лауреат Государственной премии (1941 г.).

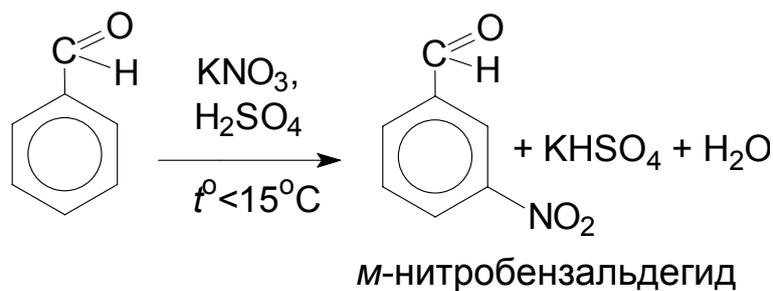
Родился в семье служащего. Окончил в 1879 г. 5-ю гимназию и поступил в Петербургский университет на Естественное отделение физико-математического факультета. После окончания университета (1884 г.) был оставлен там для подготовки к профессорскому званию. Научную деятельность начал еще в студенческие годы. В 1882 г. в лаборатории органической химии университета под руководством А. М. Бутлерова начал изучать взаимодействие параформальдегида с водными растворами галогеноводородных кислот. Результаты исследований печатались в «Журнале Русского физико-химического общества» в 1883–1884 гг. Работы были высоко оценены Д. И. Менделеевым, который пригласил В. Е. Тищенко в качестве лаборанта и лекционного ассистента на кафедре химии.

Работа в сотрудничестве с Д. И. Менделеевым продолжилась с 1884 г. до 1890 г., (до тех пор, пока Д. И. Менделеев не был вынужден покинуть университет). В научном плане Тищенко начал заниматься сравнительным изучением химической природы различных сортов нефти. Он установил, что бакинская нефть содержит те же углеводороды, что и американская. В 1891–1893 гг. он продолжал эти исследования, и они также были опубликованы в указанном выше журнале. В 1906 г. открыл реакцию конденсации альдегидов жирного ряда (реакция Тищенко). Предложил промышленный способ синтеза камфоры из скипидара и др.

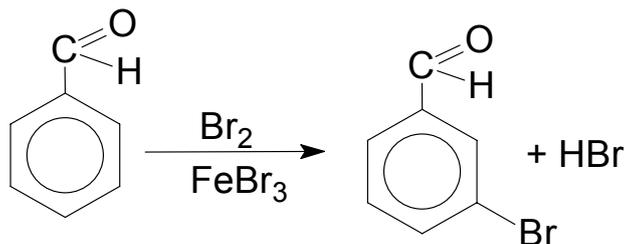
## § 11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО АРОМАТИЧЕСКОМУ КОЛЬЦУ

Карбонильная группа, непосредственно связанная с бензольным кольцом, обладает –I-, –M-эффекты, и, как электроноакцепторный заместитель, дезактивирует бензольное кольцо в  $S_E$ -реакциях, дестабилизирует все три  $\sigma$ -аддукта, но особенно при *o*- и *n*-замещении, поэтому является *m*-ориентантом (ориентантом II рода). В этой связи реакции электрофильного замещения идут медленнее, с использованием более активных реагентов в присутствии катализаторов.

При этом следует учитывать, что ароматические альдегиды легко окисляются в соответствующие кислоты, поэтому, например, нитрование бензальдегида проводят при температуре, не превышающей 15–20°C:



Бромирование бензальдегида идет в присутствии кислот Льюиса также преимущественно в *m*-положение.



## § 12. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

### 1. Общие реакции альдегидов и кетонов

Это реакции с азотистыми основаниями (внешний признак – образование кристаллического осадка).

### 2. Реакции на метилкетоны

К реакциям на метилкетоны относятся:

- 1) иодоформная проба;
- 2) реакция с гидросульфитом натрия;
- 3) реакции с азотистыми основаниями;

### 3. Реакции, характерные для альдегидов

К характерным для альдегидов реакциям относятся:

- 1) реакция с гидросульфитом натрия;
- 2) реакция серебряного зеркала;
- 3) реакция с жидкостью Фелинга;
- 4) реакции с азотистыми основаниями.

# ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## 1. Классификация и номенклатура

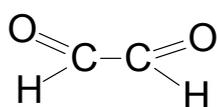
Дикарбонильные соединения классифицируют прежде всего в зависимости:

– от природы карбонильной группы (диальдегиды, diketоны и кетоальдегиды);

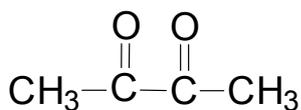
– от относительного расположения двух карбонильных групп.

Различают:

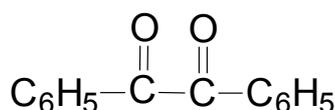
1) 1,2- или  $\alpha$ -дикарбонильные соединения;



глиоксаль  
этандиаль

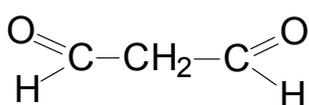


диацетил  
бутандион-2,3

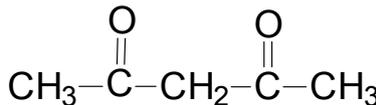


дифенилэтандион

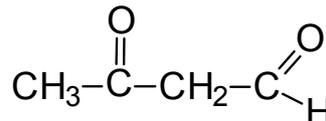
2) 1,3- или  $\beta$ -дикарбонильные соединения;



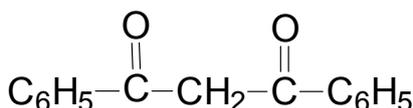
малоновый  
альдегид  
пропандиаль



пентандион-2,4  
ацетилацетон

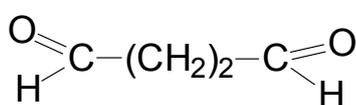


3-оксобутаналь

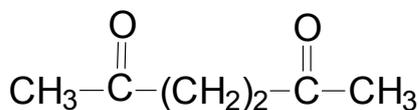


1,3-дифенилпропандион-1,3

3) 1,4- или  $\gamma$ -дикарбонильные соединения.



янтарный альдегид  
бутандиаль

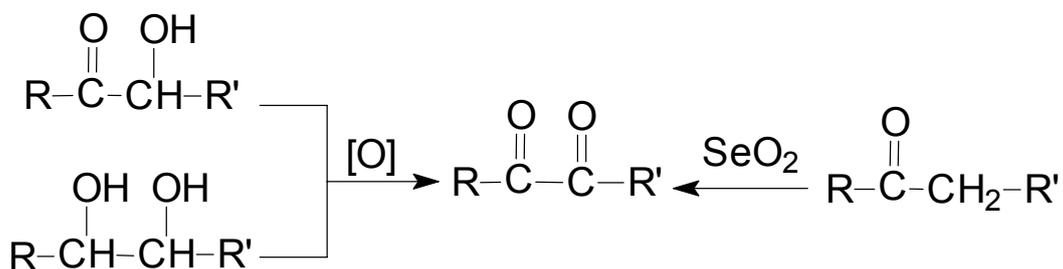


гександион-2,5  
ацетонилацетон

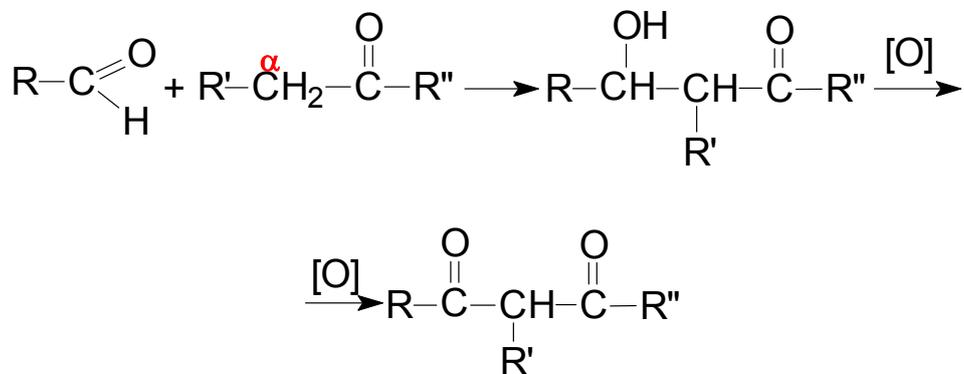
## 2. Способы получения

**2.1.  $\alpha$ -Дикарбонильные соединения.** В синтезе этих соединений обычно используют реакции окисления соответствующих исходных

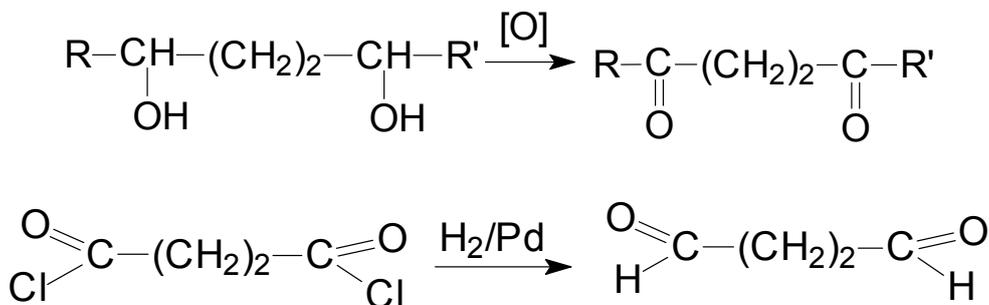
веществ:  $\alpha$ -гидроксикарбонильных соединений, вицинальных диолов, карбонильных соединений.



**2.2.  $\beta$ -Дикарбонильные соединения** можно получить окислением  $\beta$ -гидроксикарбонильных соединений, которые доступны путем альдольной конденсации.



**2.3.  $\gamma$ -Дикарбонильные соединения.**

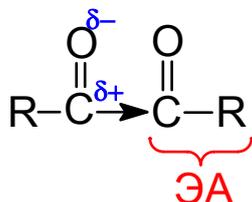


### 3. Особенности химических свойств дикарбонильных соединений

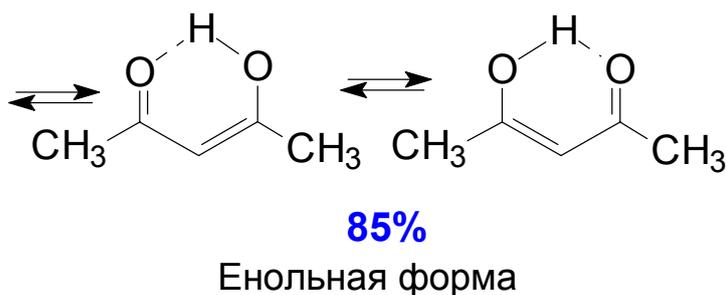
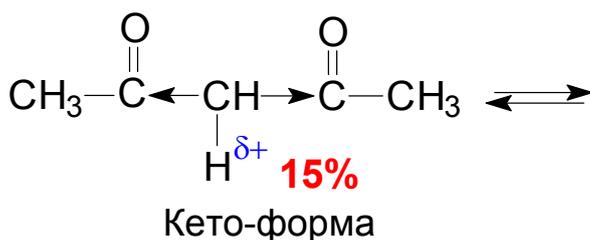
Возможны реакции альдегидов и кетонов с участием одной или двух карбонильных групп.

$\alpha$ -Дикарбонильные соединения наиболее активны в  $A_N$ -реакциях, так как вторая карбонильная группа является электроноакцепторным заместителем и увеличивает положительный заряд на карбонильном

атоме углерода (электронный фактор). В результате взаимодействия с нуклеофилами образуется два ряда производных: как с участием одной, так и обеих карбонильных групп.



Для  $\beta$ -дикарбонильных соединений важным является существование стабилизированной енольной формы.



**Енольная форма** стабилизирована за счет внутримолекулярной водородной связи и образования сопряженной системы.

Таким образом, в  $\beta$ -дикарбонильных соединениях наблюдается повышенная СН-кислотность:  $pK_a = 4 \div 10$ , для сравнения  $pK_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,76$ .

Существование стабилизированной енольной формы обуславливает для этих соединений двойственную реакционную способность с участием обеих этих форм: возможны реакции как по группе  $\text{C}=\text{O}$ , так и по енольному фрагменту.

$\beta$ -Дикарбонильные соединения образуют устойчивые комплексные соли (хелаты) с ионами двух- и трех-валентных металлов:  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(III)}$ .



# НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## § 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

Эти соединения содержат карбонильную группу и кратную связь. Их классифицируют:

1) по относительному расположению карбонильной группы и кратной связи;

2) по строению УВ-остатка (алифатические, циклические и т. д.).

В общем виде формулу алифатических ненасыщенных карбонильных соединений можно представить следующим образом:

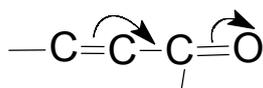


Если группы расположены далеко друг от друга в молекуле, то для соединения характерны реакции изолированных группы C=O и кратной связи.

Особый класс соединений представляют собой *кетены*.

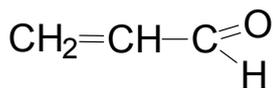


Особым строением и свойствами обладают  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения, в которых имеется  $\pi,\pi$ -сопряженная система.

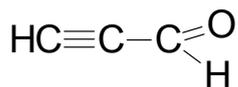


$\pi,\pi$ -сопряженная система

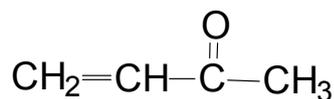
Представителями алифатических  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений являются.



акролеин  
пропеналь

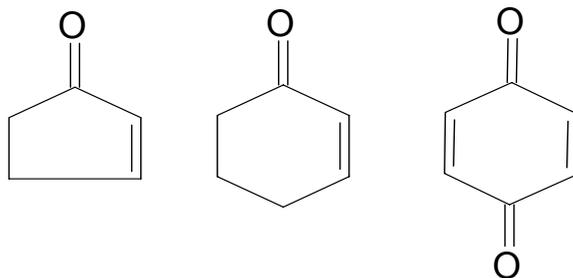


пропаргиловый  
альдегид  
пропиналь



метилвинилкетон  
бут-3-ен-2-он

К циклическим  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям относятся следующие вещества.



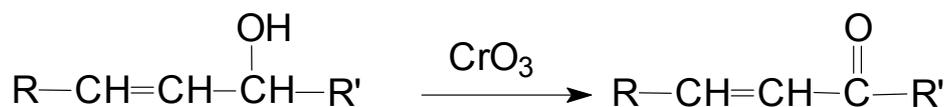
2-циклопентенон    2-циклогексенон    *p*-бензохинон

## § 2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

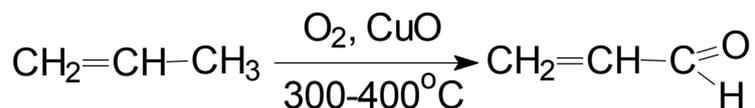
### 1. Методы получения

**1.1. Альдольно-кратоновая конденсация** (см. «Альдольно-кратоновая конденсация карбонильных соединений»).

**1.2. Реакции окисления** следует проводить реагентами, позволяющими сохранить углерод-углеродную кратную связь.



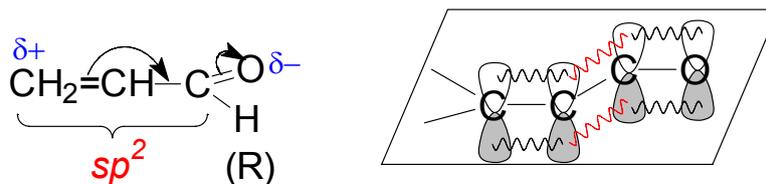
Акролеин получают аллильным окислением пропилена.



акролеин

### 2. Строение и характеристика реакционной способности $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений

Во фрагменте  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного карбонильного соединения, например, акролеина, в связи с наличием  $\pi,\pi$ -сопряженной системы все  $\sigma$ -связи находятся в одной плоскости (копланарны), что хорошо видно на шаростержневой модели акролеина (рис. 11).



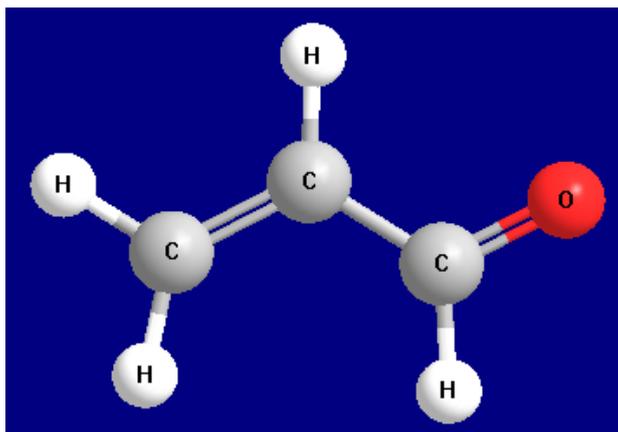
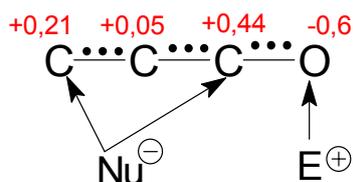


Рис. 11. Шаростержневая модель акролеина

Благодаря участию атома кислорода в  $\pi, \pi$ -сопряженной системе имеется неравномерное распределение электронной плотности, в результате чего на карбонильном и  $\beta$ -углеродном атоме возникает частичный положительный заряд. Вследствие этого по этим С-атомам возможна атака нуклеофильных реагентов, а по атому кислорода идет атака электрофилов.



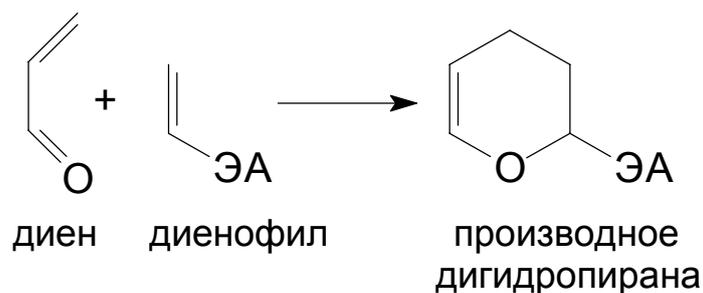
Для  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений характерны реакции:

- 1) по карбонильной группе;
- 2) по поляризованной кратной связи (присоединение, полимеризация, диенового синтеза и др.);
- 3) окисления;
- 4) восстановления.

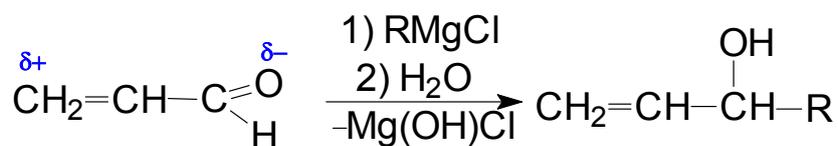
### 3. Химические свойства $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений

**3.1. Присоединение реагентов  $HX$**  ( $HX = HNaI, HOH, NH_3$  и др.). Считается, что эта реакция контролируется электронным фактором (неравномерным распределением электронной плотности в  $\alpha, \beta$ -ненасыщенном карбонильном фрагменте) и идет как 1,4-присоединение, при котором  $H^+$  присоединяется к атому кислорода, а  $X^-$  – к  $\beta$ -углеродному атому.

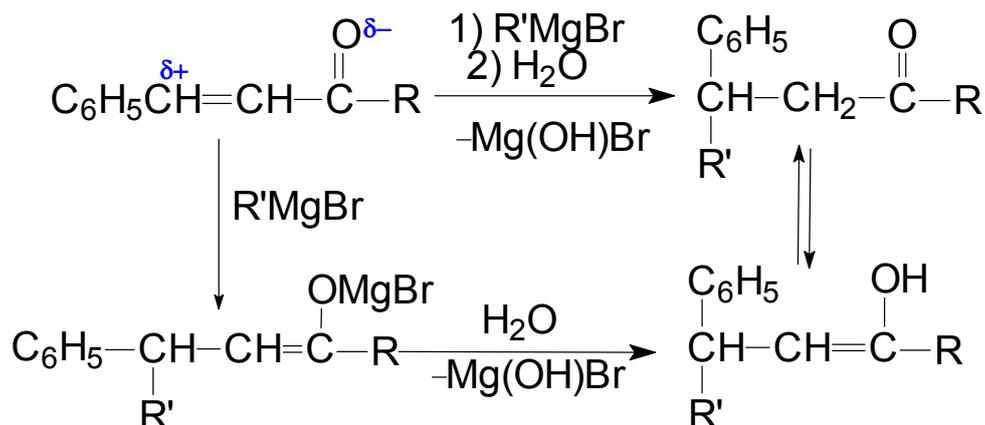




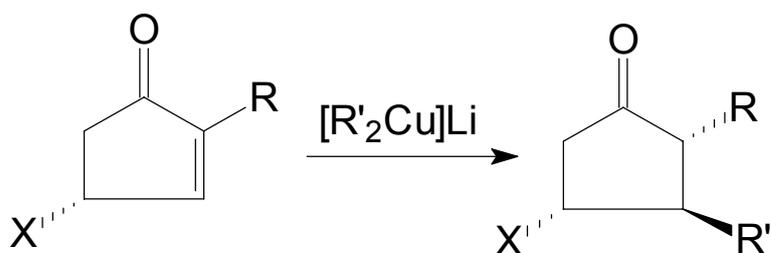
**3.4. Присоединение металлоорганических соединений.** При действии реактивов Гриньяра на  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды, как правило, идет 1,2-присоединение (по карбонильной группе) с образованием спиртов аллильного типа.



С  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами обычно идет 1,4-присоединение реактивов Гриньяра через образование промежуточного алкоголята енола.

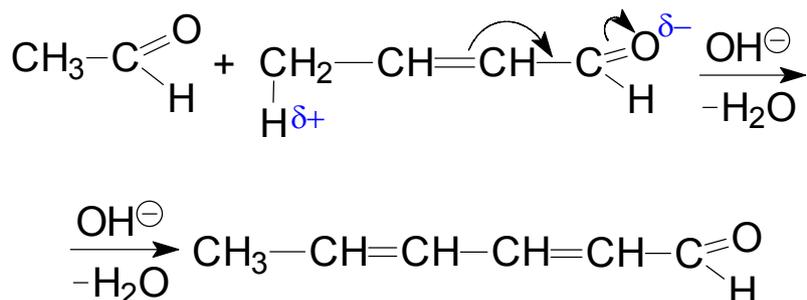


Для реализации регио- и стереоселективного 1,4-присоединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям были разработаны литийкупратные реагенты.



Эти реагенты нашли широкое применение в схемах полного синтеза простагландинов и их аналогов, в том числе с использованием оптически активных соединений.

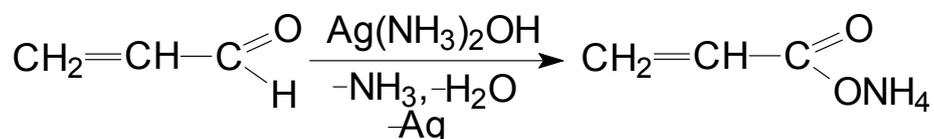
**3.5. Реакции конденсации** с участием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений в качестве метиленовой компоненты протекают по более удаленному от карбонильной группы атому углерода ( $\gamma$ -C-атому), поскольку мезомерный эффект карбонильной группы распространяется по всей сопряженной системе без уменьшения, что обуславливает поляризацию C–H связи у  $\gamma$ -C-атома.



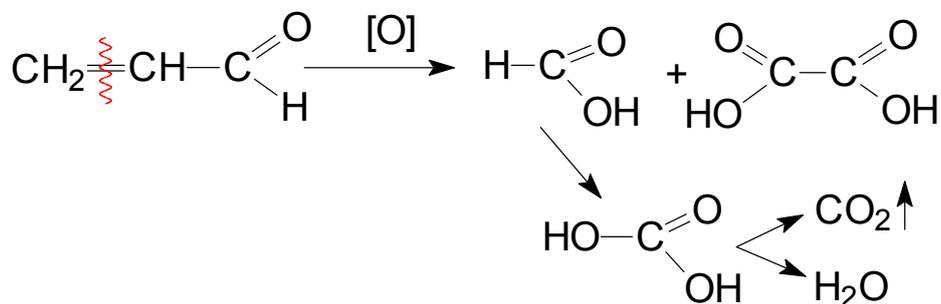
### 3.6. Реакции окисления.

Различают:

1) мягкое окисление (для альдегидов) идет только по альдегидной группе с сохранением углерод-углеродной кратной связи;

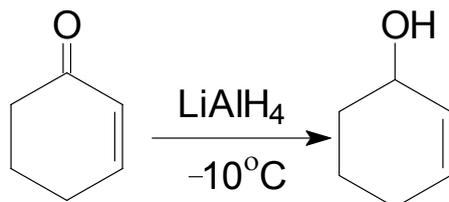
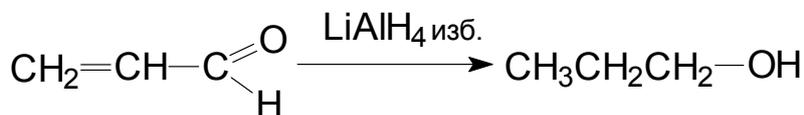
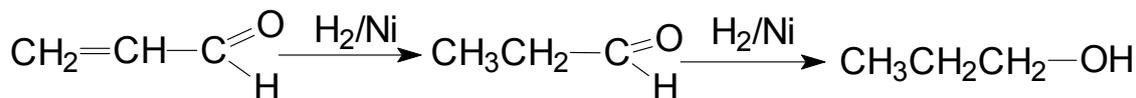


2) жесткое окисление протекает как по группе C=O, так и по углерод-углеродной кратной связи. При окислении акролеина образующаяся наряду со щавелевой (этандиовой) муравьиная кислота далее окисляется до угольной, которая разлагается на углекислый газ и воду.



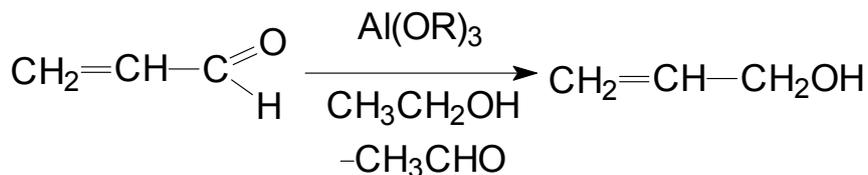
**3.7. Восстановление**  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений может идти как по углерод-углеродной кратной связи, так и по

группе C=O, а также с участием этих двух структурных фрагментов в зависимости от условий реакции.



2-циклогексенон 2-циклогексенол, 97%

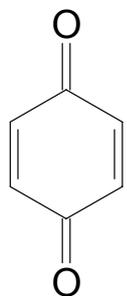
Селективно восстановить группу C=O, не затрагивая C=C-связь, можно алкоголятами алюминия по методу Меервейна-Понндорфа-Верлея; а также пропан-2-олом на катализаторе, состоящем из оксидов цинка и магния (ZnO–MgO).



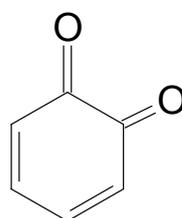
### § 3. ХИНОНЫ

#### 1. Номенклатура

Это циклические ненасыщенные дикетоны, содержащие в шестичленном цикле две кето-группы и две двойные связи.

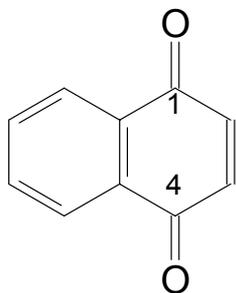


*p*-бензохинон  
1,4-бензохинон

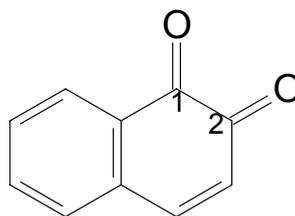


*o*-бензохинон  
1,2-бензохинон

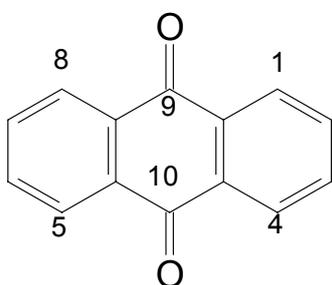
Названия хинонов формируют на основе названий соответствующих аренов с указанием положений кето-групп, например, 1,4-бензохинон, 1,2-нафтахинон, 9,10-антрахинон.



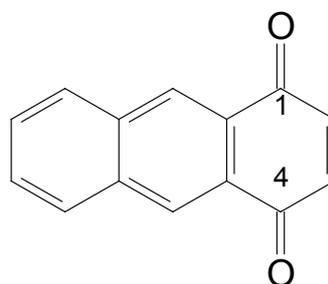
1,4-нафтахинон



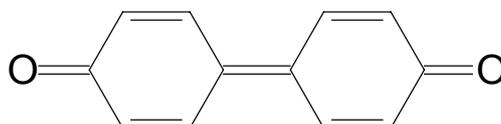
1,2-нафтахинон



9,10-антрахинон

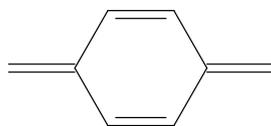


1,4-антрахинон



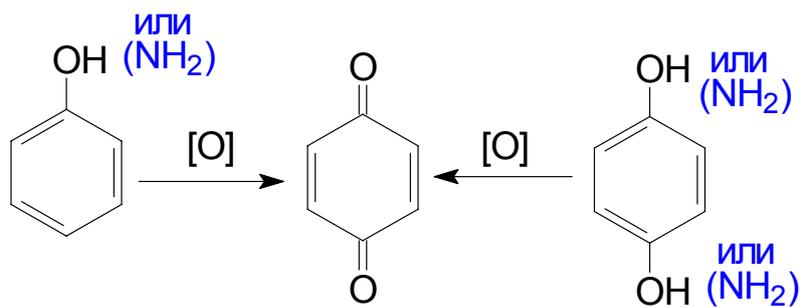
4,4'-дифенохинон

Обычно группировку называют хиноидной.

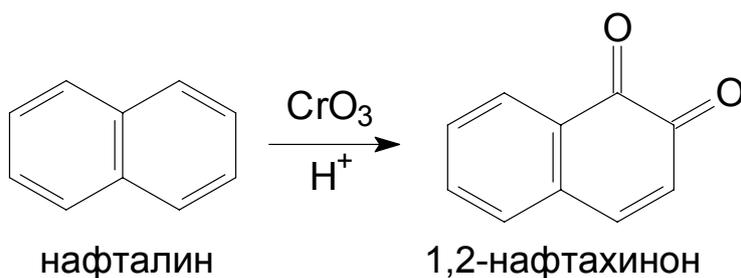
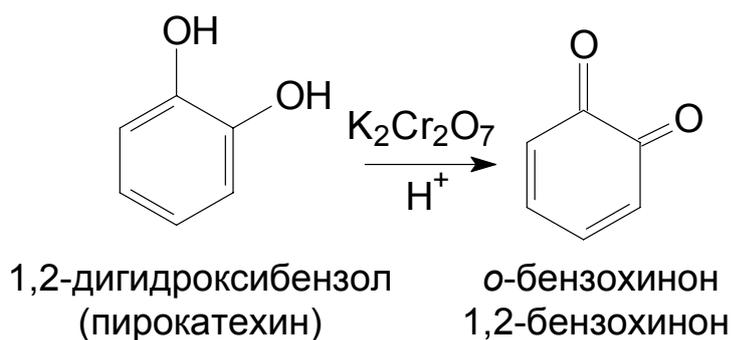


## 2. Способы получения

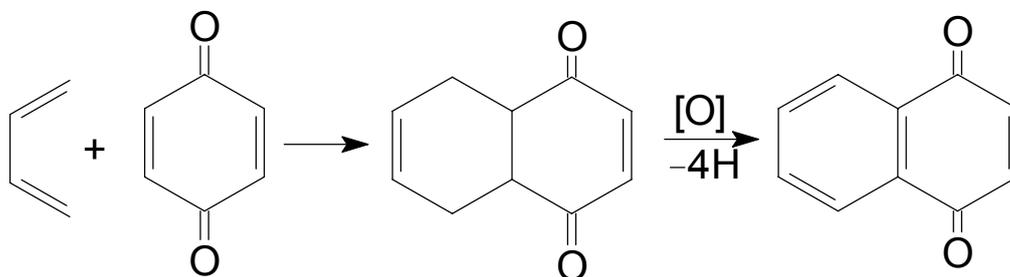
**2.1. Реакции окисления.** Хиноны образуются в результате окисления фенолов, ароматических аминов (анилина, толуидинов), 1,2- и 1,4-дигидроксибензолов, соответствующих фенилендиаминов, аминофенолов, многоядерных аренов (нафталина, антрацена). В качестве реагентов можно использовать достаточно сильные окислители (хромовую смесь, триоксид хрома), а также такие мягкие окислители, как  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.



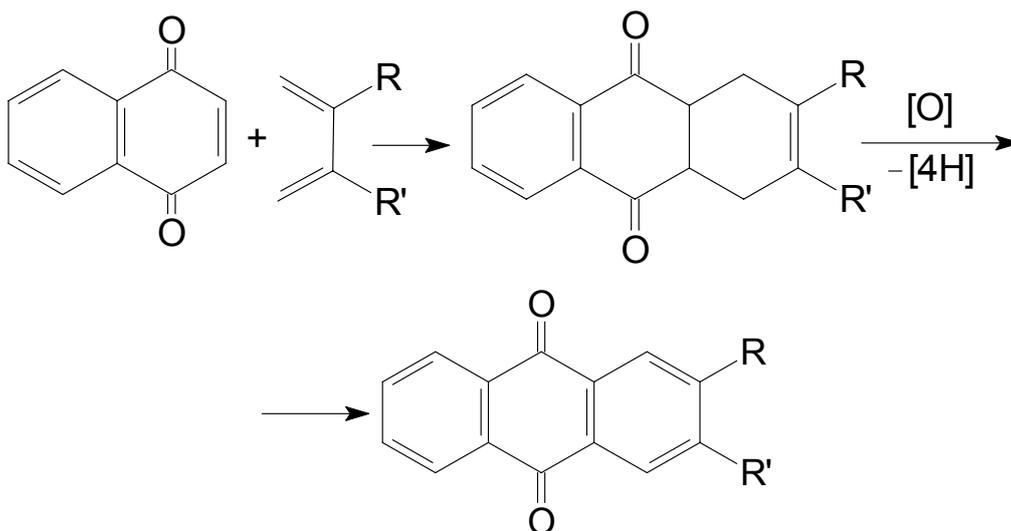
[O] =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ ,  $\text{CrO}_3/\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  и др.



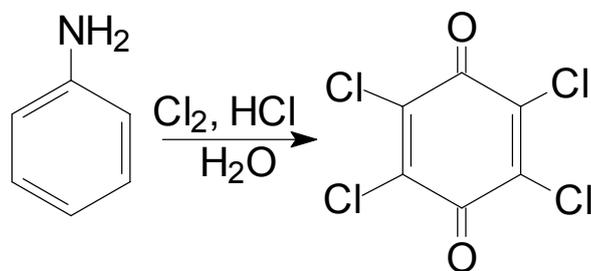
**2.2. Диеновый синтез.** Реакции диенового синтеза позволяют получать би-, три- и другие полициклические хиноны. Например, взаимодействие бутадиена-1,3 с 1,4-бензохиноном приводит к образованию циклоаддукта, который легко превращается в 1,4-нафтахинон.



Аналогично из 1,4-нафтахинона в результате диенового синтеза и последующего окисления получают 9,10-антрахинон и его гомологи.

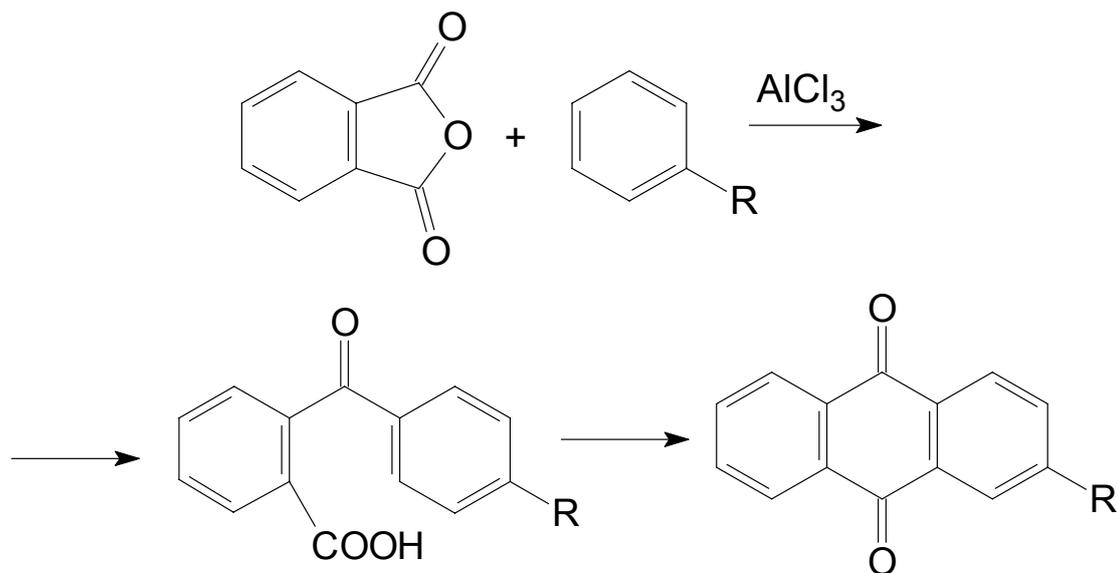


**2.3. Специфические методы.** В результате взаимодействия анилина с хлором образуется тетрахлор-1,4-бензохинон (*p*-хлоранил).

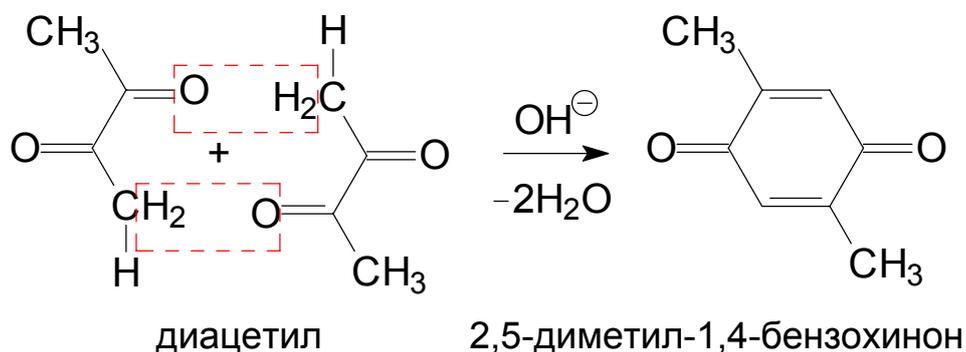


тетрахлор-1,4-бензохинон (*p*-хлоранил)

Ацилирование аренов фталевым ангидридом и последующая циклизация дают 9,10-антрахинон и его гомологи.



Конденсация в щелочной среде 1,2-дикарбонильных соединений дает 2,5-диалкил-1,4-бензохиноны.



### 3. Структура и характеристика реакционной способности

Все атомы углерода в цикле находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, следовательно все  $\sigma$ -связи этих атомов расположены в одной плоскости, валентный угол примерно  $120^\circ$ . Таким образом, шестичленный цикл является плоским, как в бензоле. Это видно на шаростержневой и полусферической моделях *n*-бензохинона (рис. 12).

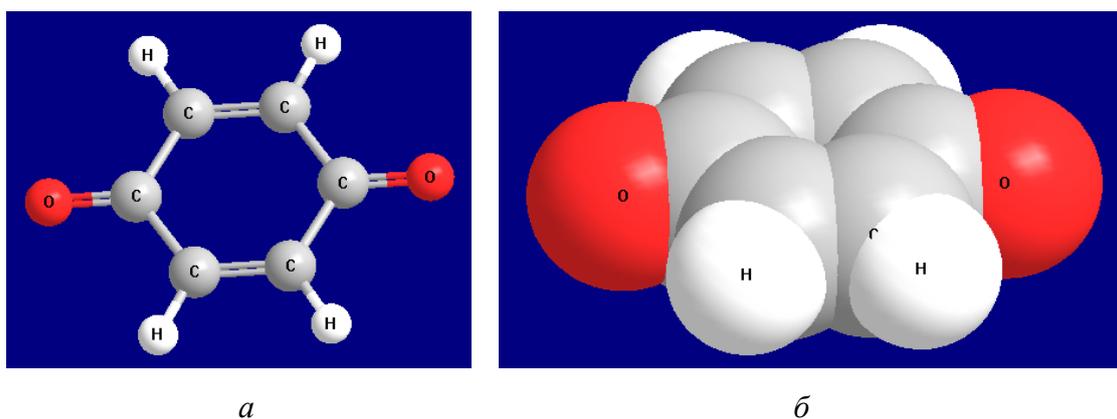
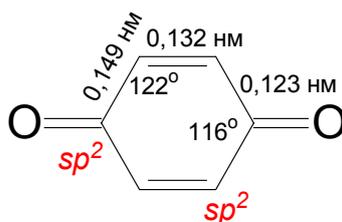


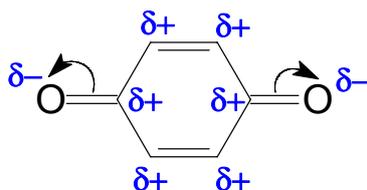
Рис. 12. Шаростержневая модели: *a* – полусферическая, *б* – *n*-бензохинона

В отличие от бензола длины углерод-углеродных связей в кольце неодинаковы и составляют 0,132 и 0,149 нм. Длина связи C=O равна 0,123 нм.



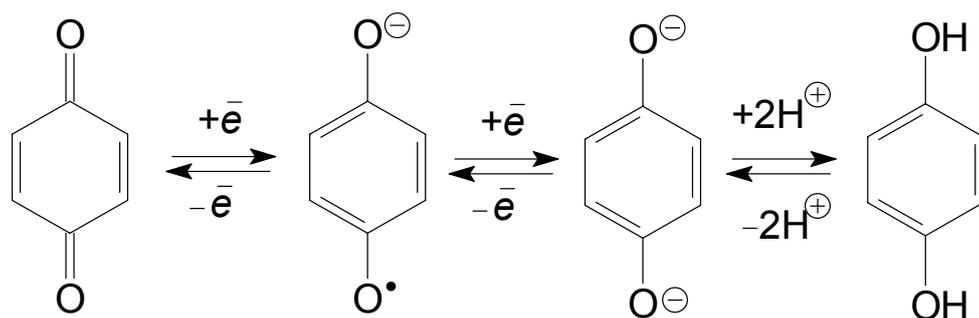
В хинонах  $\pi$ -электроны каждой из связей  $C=C$  цикла участвует в сопряжении с одной из кето-групп. Такое явление называется кроссопряжением.

Благодаря смещению электронов все углеродные атомы цикла являются электронодефицитными и приобретают частичный положительный заряд, что обуславливает ряд химических свойств соединений этого класса, например, взаимодействие с нуклеофильными реагентами.



#### 4. Химические свойства хинонов

**4.1. Хиноны как окислители.** Благодаря наличию положительного заряда на  $C$ -атомах цикла хиноны способны легко присоединять электроны и восстанавливаться, выполняя при этом роль окислителей:



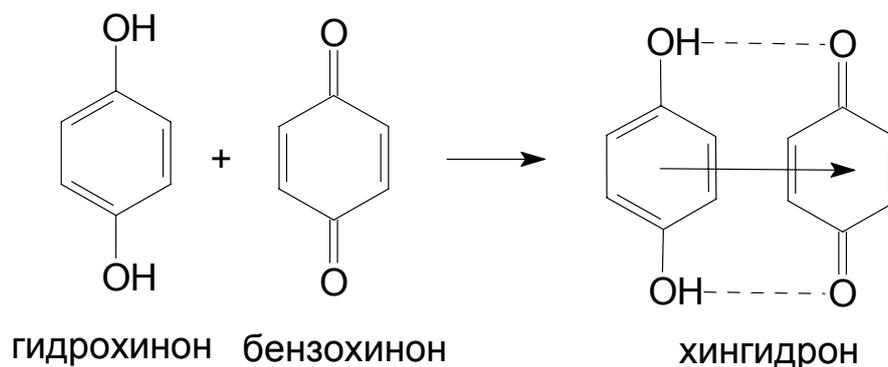
1,4-бензохинон      анион-радикал      дианион      гидрохинон  
 желтое кристаллическое вещество      семихинон      бесцветное кристаллическое вещество

Так, в результате присоединения электрона бензохинон превращается в анион-радикал семихинон, стабилизированный с участием  $\pi$ -ароматической системы. Дальнейшее восстановление семихинона приводит к дианиону, который протонируется с образованием гидрохинона.

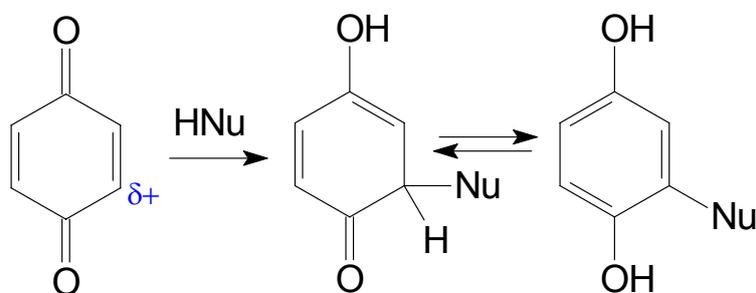
Процесс обратим на всех стадиях, поэтому для хинонов характерно образование стабильной редокс-системы.



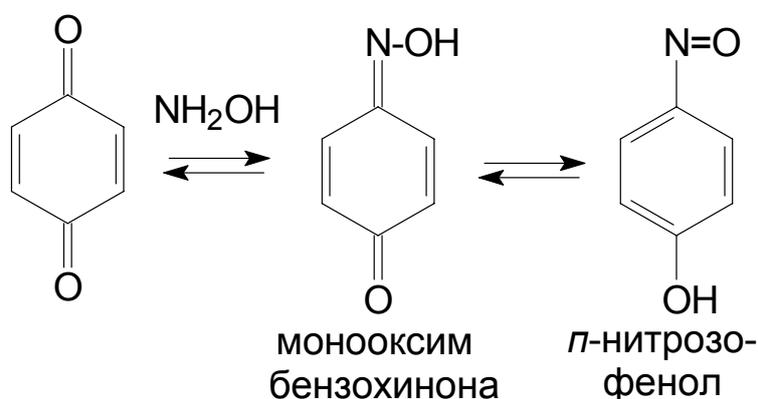
При сливании эквимольных количеств гидрохинона и хинона выпадают черные кристаллы хингидрона.



**4.2. Реакции с нуклеофилами.** Атака нуклеофилов направлена на электронодефицитные С-атомы цикла. При этом, как правило, реализуется 1,4-присоединение по фрагменту  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона.



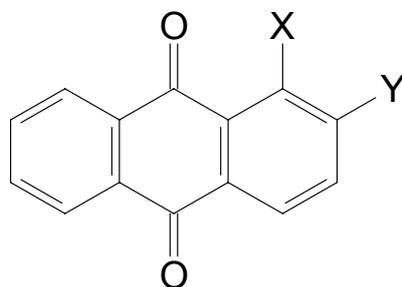
Некоторые нуклеофилы реагируют по карбонильной группе, например, гидроксилламин образует монооксим *p*-бензохинона, который находится в таутомерном равновесии с *p*-нитрозофенолом.



**4.3. Диеновый синтез** (см. «Способы получения»).

## 5. Красители со структурой хинонов

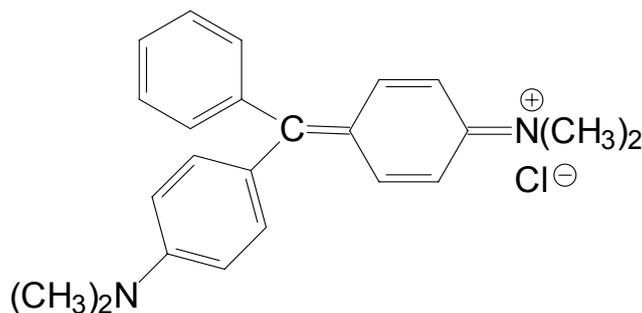
Это прежде всего **производные 9,10-антрахинона** – ализарин ( $X = NH_2$ ,  $Y = CH_3$ ) (желтого цвета).



$X, Y = OH, NH_2, NHR, NR_2$

Алкоголяты алюминия окрашены в красный цвет, алкоголяты железа – в фиолетовый цвет.

Другой класс красителей, содержащих хиноидную структуру, образуют **производные ди- и трифенилметана**, например, фенолфталин (см. тему «Спирты, фенолы»), или малахитовый зеленый.

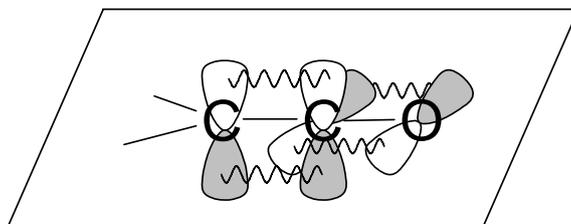


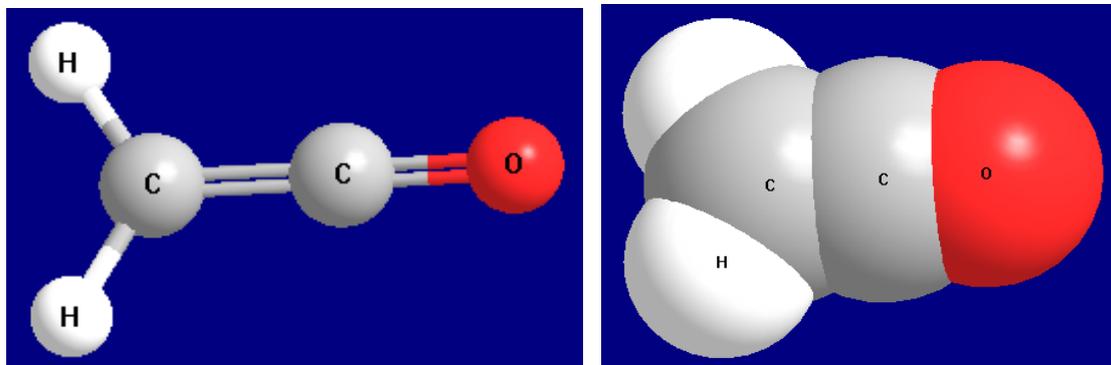
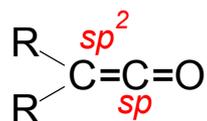
малахитовый зеленый

## § 4. КЕТЕНЫ

### 1. Строение

Атом углерода карбонильной группы находится в *sp*-гибридном состоянии, для которого характерен валентный угол  $180^\circ$ , таким образом, для структуры кетена характерно линейное строение (рис. 13).





а)

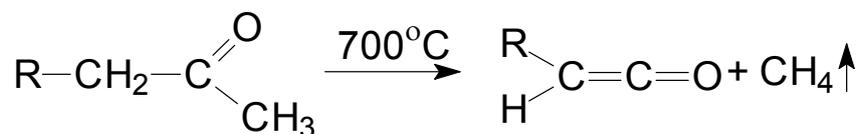
б)

Рис. 13. Шаростержневая (а) и полусферическая (б) модели кетена

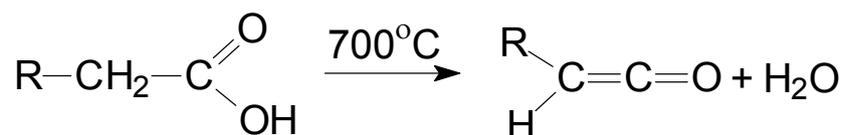
Это соединения с кумулированными кратными связями, в которых нет  $\pi, \pi$ -сопряженной системы.

## 2. Способы получения

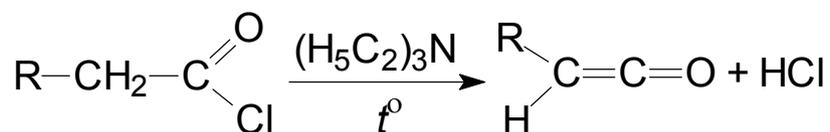
### 2.1. Из кетонов в результате пиролиза.



### 2.2. Из карбоновых кислот и их производных.



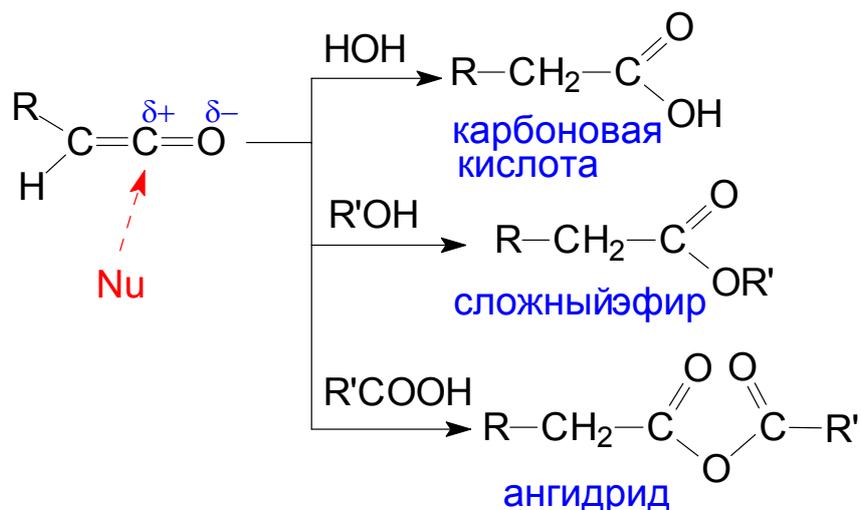
В более мягких условиях кетены можно получить из хлорангидридов карбоновых кислот.



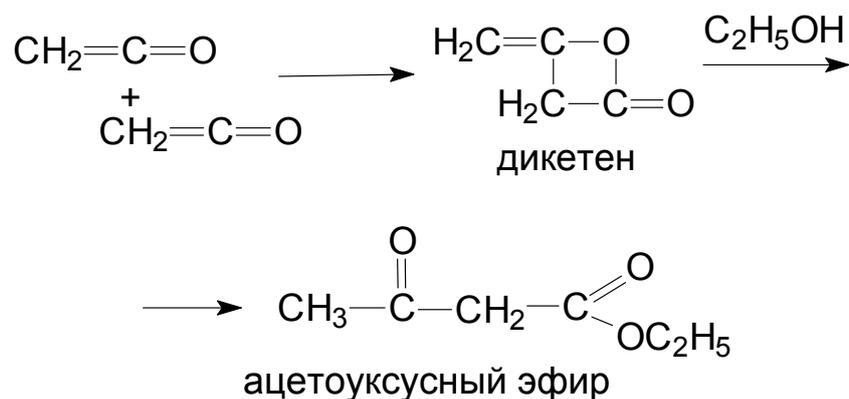
## 3. Химические свойства

Характерны реакции присоединения нуклеофильных реагентов, димеризации, циклоприсоединения и др.

### 3.1. Реакции нуклеофильного присоединения.



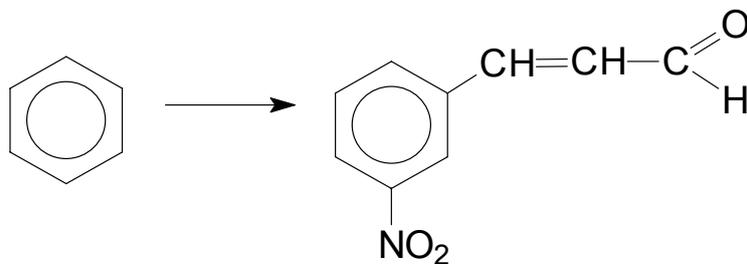
3.2. Димеризация кетенов протекает легко с образованием дикетенов, которые являются активными ацилирующими средствами.

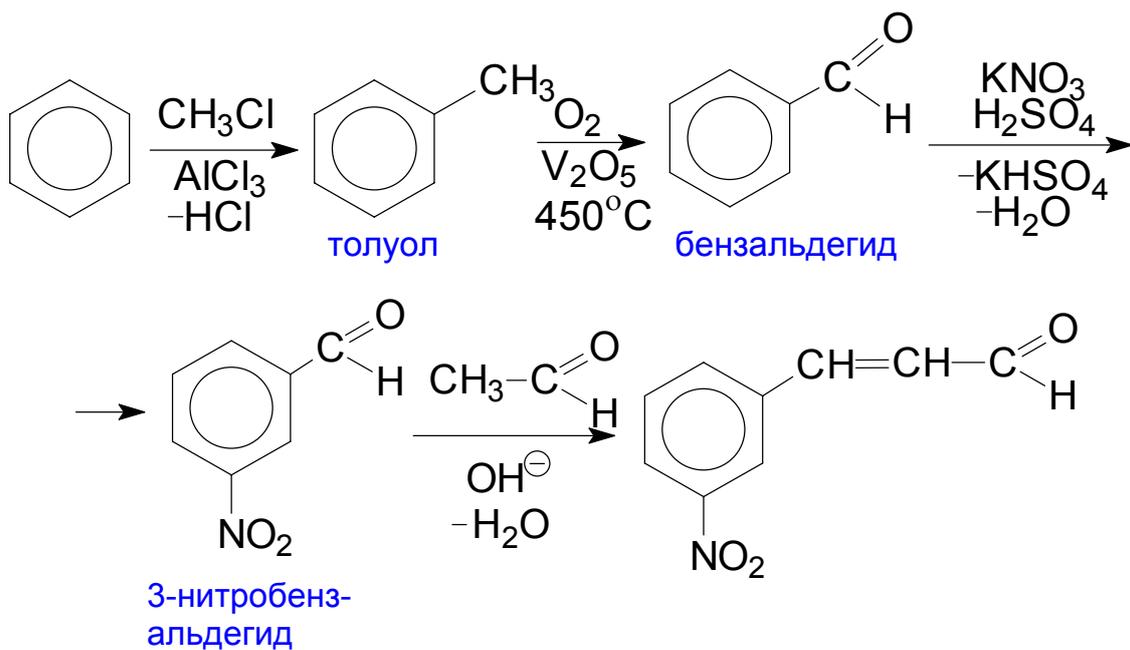


## § 5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ С УЧАСТИЕМ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Предложите схему следующего превращения:

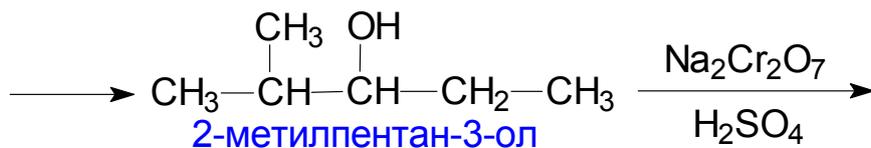
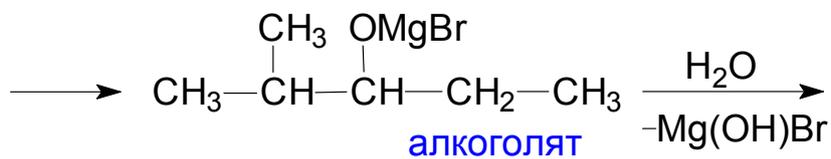
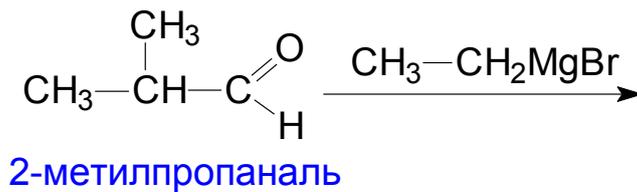
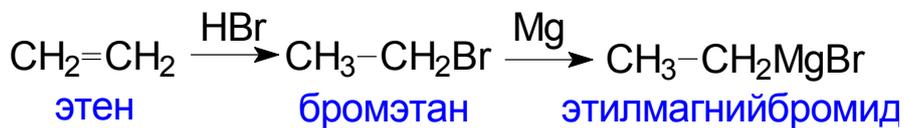
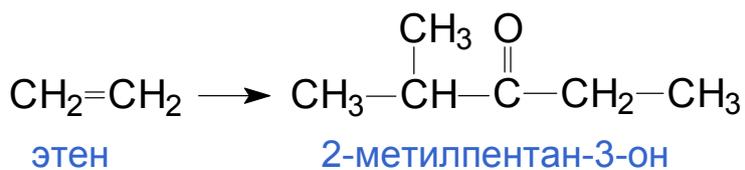
*Бензол*  $\rightarrow$  *3-(3-нитрофенил)пропен-2-аль*.

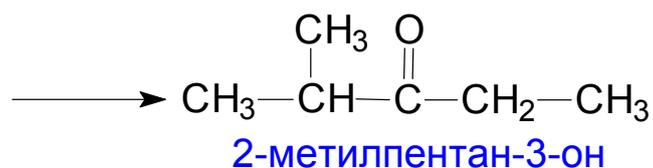




Предложите схему следующего превращения:

*Этен → 2-метилпентан-3-он.*





## § 6. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

### 1. Альдегиды

**1.1. Формальдегид** (муравьиный, метаналь) – газ, обладает резким запахом, хорошо растворим в воде и спиртах.

В промышленности формальдегид получают окислением метанола в присутствии железо-молибденовых катализаторов ( $\text{O}_2$ ,  $t^\circ = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ ).

Применение: основная часть формальдегида используется в производстве фенол- и мочевиноформальдегидных смол. Формалин (40%-ный водный раствор формальдегида, стабилизированный добавлением 6–10% метанола) применяется как антисептическое средство.

**1.2. Ацетальдегид** (этаналь, уксусный альдегид) – низкокипящая жидкость с резким запахом, хорошо растворима в воде и многих органических растворителях.

В промышленности получают окислением этилена ( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) – Вакер-процесс.

Используется для производства многих органических соединений (уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилацетата, бутилового спирта, хлораля). Метальдегид (циклический тетрамер ацетальдегида) применяется как топливо (сухой спирт).

**1.3. Акролеин** (акриловый альдегид) – бесцветная жидкость с резким запахом, растворим в воде (21%), обладает слезоточивым действием, в промышленности получают окислением пропилена ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $t^\circ = 350^\circ\text{C}$ ).

Применяется для производства многих органических соединений (акрилонитрила, глицерина, пиридина, ряда аминокислот).

**1.4. Бензальдегид** – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, растворим в органических растворителях (эфире, бензоле, этаноле), не растворим в воде. В промышленности получают окислением толуола диоксидом марганца, по реакции Гаттермана – Коха или гидролизом бензилиденхлорида.

Используется для получения коричной кислоты и коричневого альдегида, бензилбензоата, красителей трифенилметанового ряда.

## **2. Кетоны**

**2.1. Ацетон** (пропанон, диметилкетон) – бесцветная жидкость с характерным запахом, растворим в воде и органических растворителях. В промышленности ацетон получают кумольным методом, окислением пропилена, окислением или дегидрированием изопропилового спирта.

Применяется как растворитель, а также в синтезе уксусного ангидрида и кетена.

**2.2. Циклогексанон** – бесцветная жидкость с раздражающим запахом, растворим в органических растворителях и ограниченно – в воде. Получают из фенола восстановлением в циклогексанол с последующим окислением.

Используется как сырье в синтезе адипиновой кислоты и в производстве  $\epsilon$ -капролактама, который необходим для получения синтетического волокна капрон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина, А. Э. Органическая химия. Основной курс / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2013. – 808 с.
2. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. Э. Щербина и [др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 615 с.
3. Органическая химия: в 2 кн. / В. Л. Белобородов [и др.]; под общ. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.
4. Травень, В. Ф. Органическая химия: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – Т. 2. – 582 с.
5. Реутов, О. А. Органическая химия: в 4 т. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: МГУ, 1999. – Т. 1. – 557 с.; Т. 2. – 624 с.; Т. 3. – 544 с.; Т. 4. – 727 с.
6. Нейланд, О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
7. Щербина, А. Э. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений / А. Э. Щербина, И. П. Антоневиц, О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2005. – 256 с.
8. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2006. – 412 с.
9. Марч, Дж. Органическая химия: в 4 т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. – 352 с.; Т. 2. – 381 с.; Т. 3. – 459 с.; Т. 4. – 468 с.
10. Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ .....	4
§ 1. Классификация, изомерия, номенклатура .....	4
§ 2. Способы получения спиртов .....	9
§ 3. Способы получения фенолов .....	16
§ 4. Физические свойства, строение, реакционная способность спиртов и фенолов .....	18
§ 5. Кислотные свойства спиртов и фенолов .....	21
§ 6. Спирты и фенолы как нуклеофильные реагенты .....	28
§ 7. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах и фенолах .....	32
§ 8. Реакции дегидратации спиртов .....	37
§ 9. Окисление спиртов и фенолов .....	41
§ 10. Восстановление фенолов .....	46
§ 11. Реакции электрофильного замещения в фенолах .....	47
§ 12. Простейшие пробы на спирты и фенолы .....	57
§ 13. Отдельные представители спиртов и фенолов .....	57
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ .....	59
§ 1. Классификация, изомерия, номенклатура .....	59
§ 2. Способы получения простых эфиров .....	61
§ 3. Физические свойства и строение простых эфиров .....	64
§ 4. Химические свойства простых эфиров .....	65
§ 5. Циклические эфиры .....	69
§ 6. Отдельные представители простых эфиров .....	72
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ .....	73
§ 1. Классификация, изомерия, номенклатура .....	73
§ 2. Способы получения карбонильных соединений .....	77

§ 3. Физические свойства, строение, характеристика реакционной способности альдегидов и кетонов.....	83
§ 4. Кислотно-основные свойства альдегидов и кетонов.....	84
§ 5. Теоретические основы реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.....	85
§ 6. Примеры $A_N$ -реакций.....	89
§ 7. Реакции карбонильных соединений с участием $\alpha$ -углеродного атома.....	102
§ 8. Альдольно-кратоновая конденсация карбонильных соединений.....	102
§ 9. Окисление альдегидов и кетонов.....	111
§ 10. Восстановление карбонильных соединений.....	113
§ 11. Реакции электрофильного замещения карбонильных соединений по ароматическому кольцу.....	120
§ 12. Качественные реакции альдегидов и кетонов.....	121
ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	122
НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	126
§ 1. Классификация, номенклатура.....	126
§ 2. Получение и свойства $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений.....	127
§ 3. Хиноны.....	132
§ 4. Кетены.....	139
§ 5. Примеры решения синтетических задач с участием карбонильных соединений.....	141
§ 6. Отдельные представители альдегидов и кетонов.....	143
ЛИТЕРАТУРА.....	145

Учебное издание

**Антоневич Инесса Петровна**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.  
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ**

Тексты лекций

Редактор *А. Д. Микитюк*

Компьютерная верстка *А. С. Аристова*

Корректор *А. С. Аристова*

Издатель:

«Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.