

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. Антоневи́ч. – 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

© Антоневи́ч 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 углеводородов, 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:

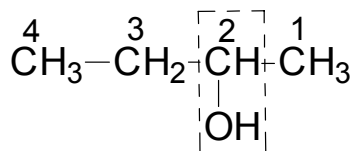
- 1) по типу гибридизации С-атома, связанного с ОН-группой;
- 2) строению УВ остатка;
- 3) положению ОН-группы у первичного, вторичного или третичного атома углерода;
- 4) количеству ОН-групп;
- 5) относительному расположению двух и более гидроксильных групп и т. д.

Таким образом, различают следующие классы гидроксилсодержащих соединений.

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

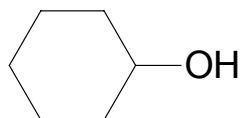
1.1.1. По строению углеводородного остатка:

а) алканолаы;



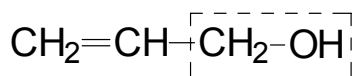
бутан-2-ол
метилэтилкарбинол
вторбутиловый спирт

б) циклоалканолаы;



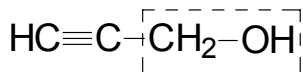
циклогексан-2-ол
циклогексильный спирт

в) ненасыщенные спирты:
– алкенолы и циклоалкенолы;



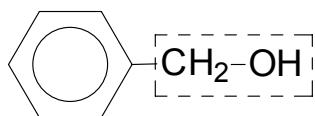
проп-2-ен-1-ол
винилкарбинол
аллиловый спирт

– алкинолы;

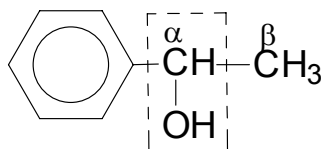


проп-2-ин-1-ол
пропаргиловый спирт

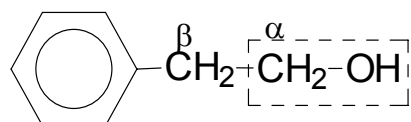
– жирноароматические спирты.



фенилметанол
фенилкарбинол
бензиловый спирт

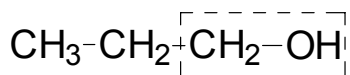


1-фенилэтан-1-ол
метилфенилкарбинол
 α -фенилэтиловый спирт

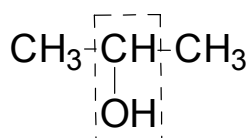


2-фенилэтан-1-ол
бензилкарбинол
 β -фенилэтиловый спирт

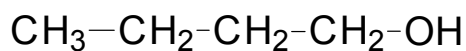
1.1.2. По положению OH-группы различают: первичные, вторичные, третичные спирты.



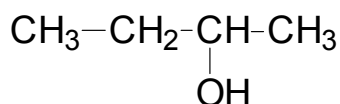
первичный
пропан-1-ол
этилкарбинол
пропиловый спирт



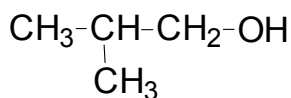
вторичный
пропан-2-ол
диметилкарбинол
изопропиловый спирт



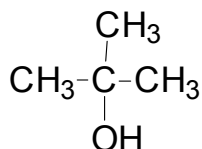
первичный
бутан-1-ол
бутиловый спирт



вторичный
бутан-2-ол
вторбутиловый спирт



первичный
2-метилпропан-1-ол
изобутиловый спирт



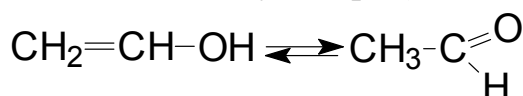
третичный
2-метилпропан-2-ол
третбутиловый спирт

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

1.2.1. Енолы.

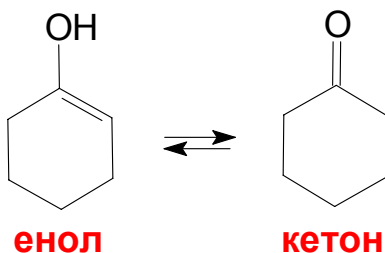
Правило **Эльтекова – Эрленмейера**: соединения, у которых OH -группа находится при C -атоме, образующем кратную связь, неустойчивы и изомеризируются в соответствующие альдегиды или кетоны. Правило распространяется на простейшие соединения.

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

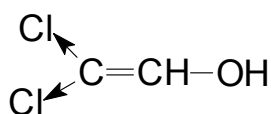


Енол, неустойчив

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

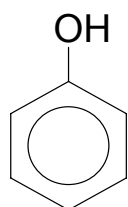


Наличие электроноакцепторных заместителей, особенно нескольких, повышает устойчивость енола.

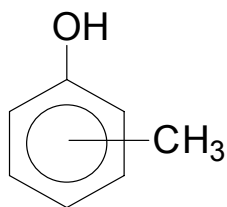


2,2-дихлорэтен-1-ол

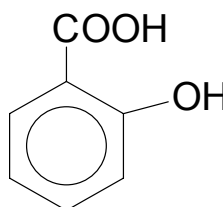
1.2.2. Фенолы можно рассматривать как енолы, стабилизированные за счет образования ароматической π, π -сопряженной системы.



фенол



о-
м-
п- крезол



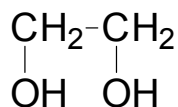
о-гидрокси-
бензойная
кислота
салицило-
вая кислота

1.3. По количеству OH-групп различают:

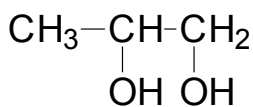
1.3.1. Одно-, двух-, трехатомные ... многоатомные спирты:

а) одноатомные спирты (см. выше);

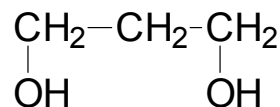
б) двухатомные спирты (гликоли, диолы);



этан-1,2-диол
этиленгликоль

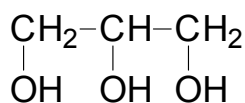


пропан-1,2-диол
пропиленгликоль



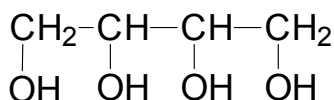
пропан-1,3-диол

в) трехатомные спирты;



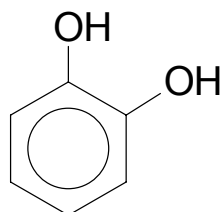
пропан-1,2,3-триол
глицерин

г) многоатомные спирты.

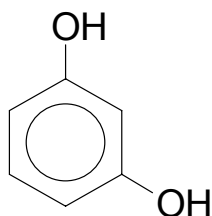


бутан-1,2,3,4-тетраол (эритрит)

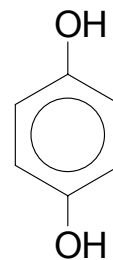
1.3.2. Многоатомные фенолы.



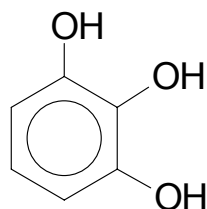
1,2-дигидрокси-
бензол, пирокатехин



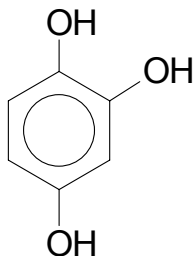
1,3-
дигидроксибензол
резорцин



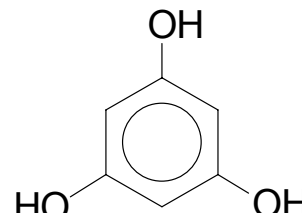
1,4-
дигидроксибензол
гидрохинон



1,2,3-тригидрокси-
бензол, пирогаллол



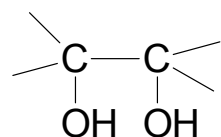
1,2,4-тригидрокси-
бензол



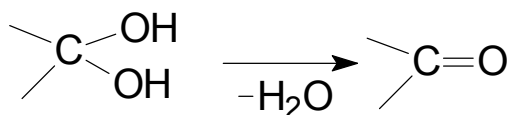
1,3,5-тригидрокси-
бензол, флороглюцин

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.

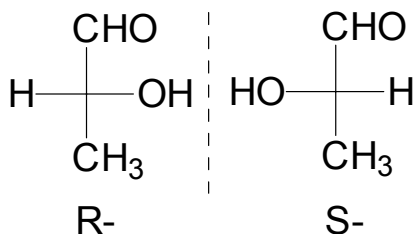
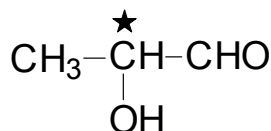


вицинальный

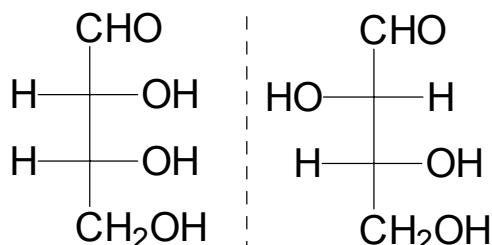
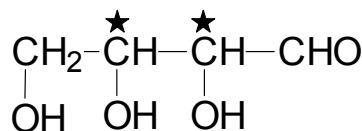


геминальный

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 «Стереоизомерия органических соединений»).

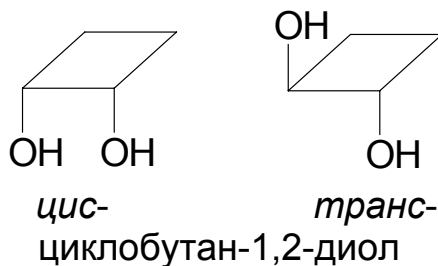


2-гидроксипропаналь
энантиомеры



D-эритроза D-треоза
диастереомеры

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

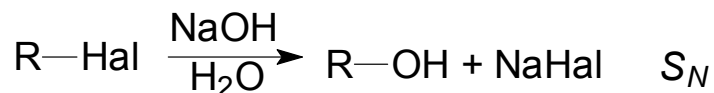


цис-
циклобутан-1,2-диол *транс*-
циклобутан-1,2-диол

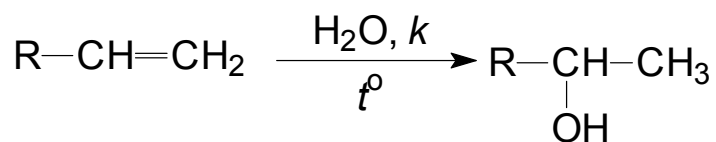
§ 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ

1. Лабораторные методы

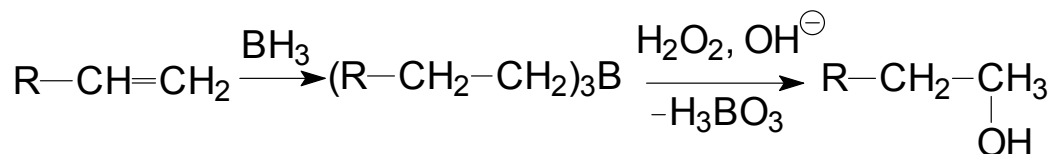
1.1. Гидролиз галогенопроизводных обычно проводят в присутствии щелочи (щелочной гидролиз). Реакция идет по S_N1 или S_N2 механизму (см. тему «Галогенопроизводные углеводородов»).



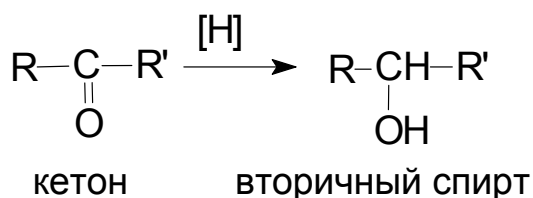
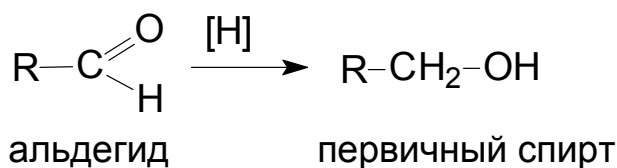
1.2. Гидратация алкенов протекает в присутствии кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4) или гетерогенных катализаторов (Al_2O_3) при повышенной температуре (см. тему «Непредельные углеводороды»). В соответствии с правилом Марковникова в результате реакции преимущественно образуется вторичный или третичный спирт.



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

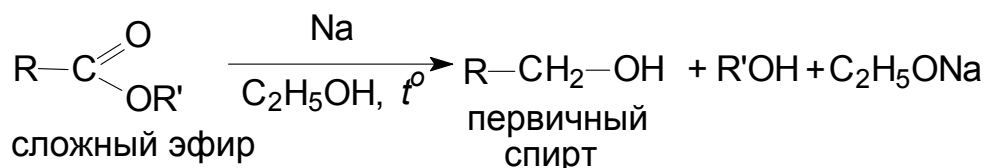


1.4. Восстановление альдегидов и кетонов под действием различных восстановителей (NaBH_4 , LiAlH_4 , H_2/Ni , t° , p) приводит к образованию соответствующих спиртов.

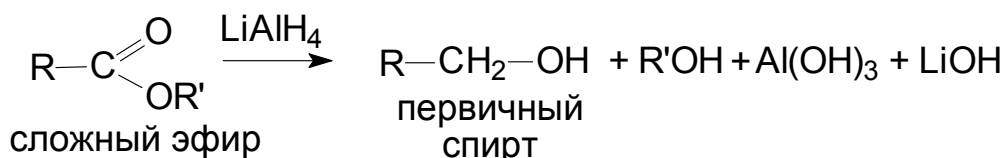


1.5. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот.

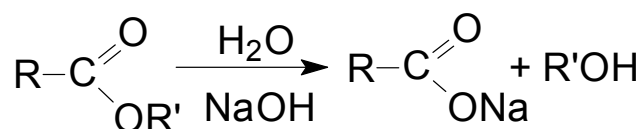
1. Метод Буво-Блана. Реакция идет под действием металлического натрия в спирте.



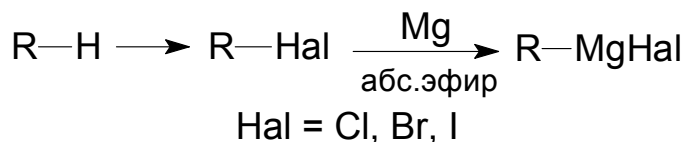
2. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот алюмогидридом лития обычно проводят в абсолютном эфире.



1.6. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот.



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

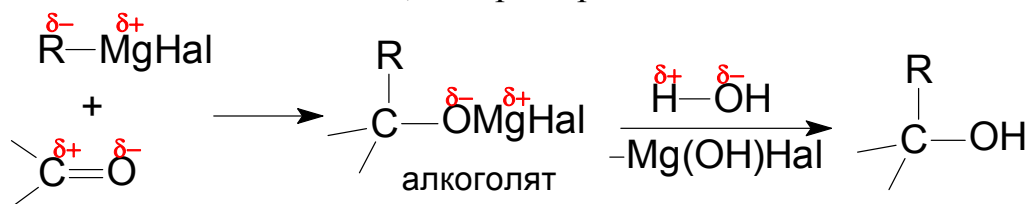


Гриньяр (Grignard) Франсуа Огюст Виктор

(06.05.1871, Шербур – 13.12.1935, Лион)

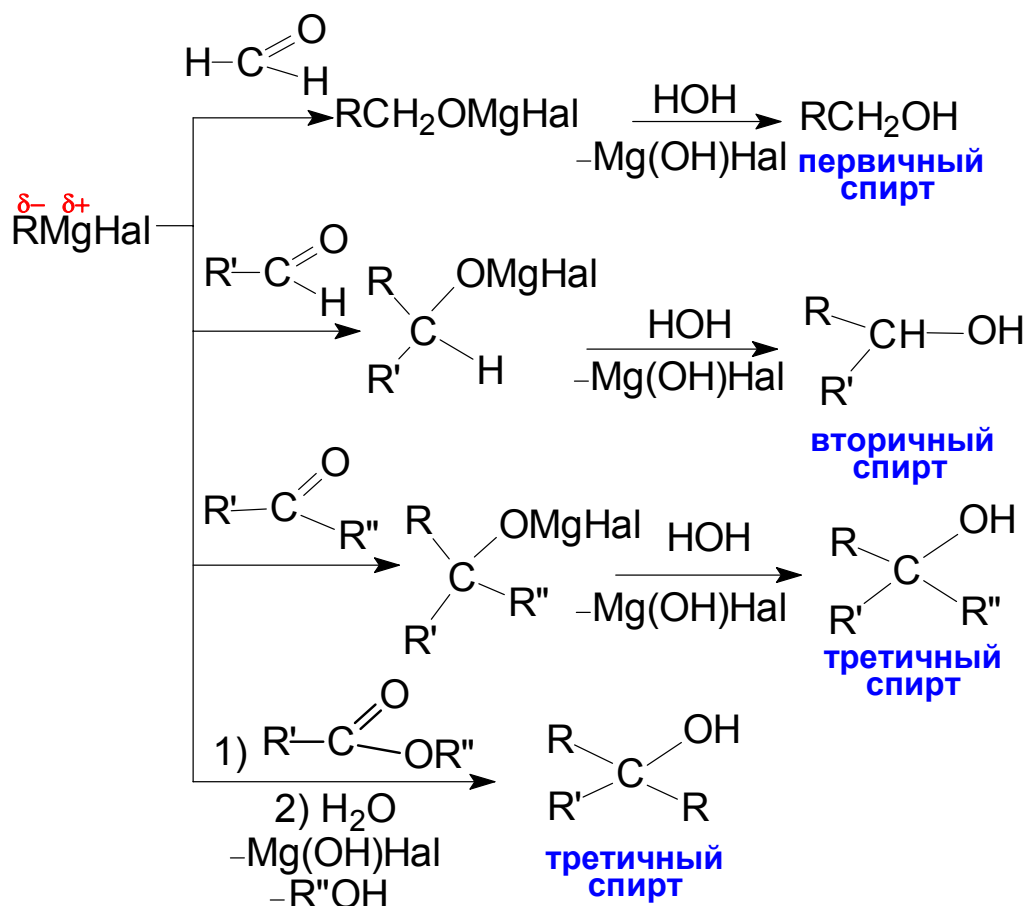
Французский химик-органик, член Парижской АН (1926 г.). Преподаватель, а затем профессор университета в Нанси (с 1909 г.). В 1900 г. совместно со своим учителем Ф. Барбье получил раствор эфиратов смешанных магниевых-галогенорганических соединений и применил их для синтеза многих классов органических 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 алкилмагниггалогенидов 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.

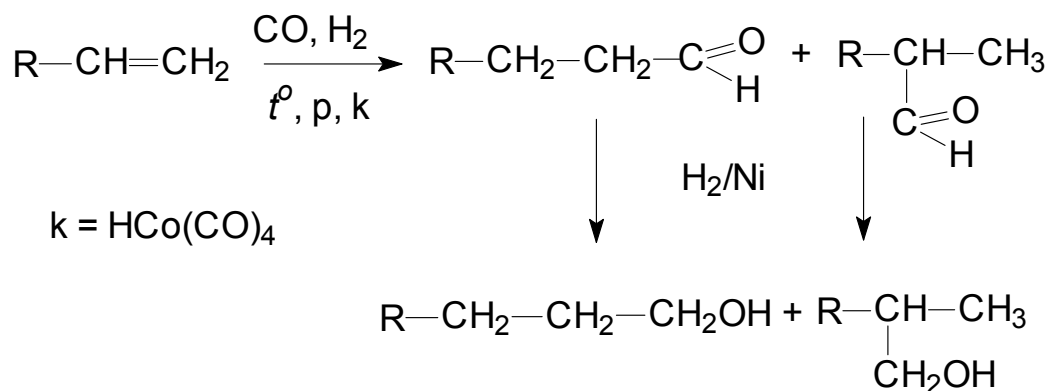


Взаимодействие реактивов Гриньяра с эпоксидами (оксиранами), например, с этиленоксидом, также приводит к образованию спиртов, которые в свою очередь содержат большее число С-атомов.

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.

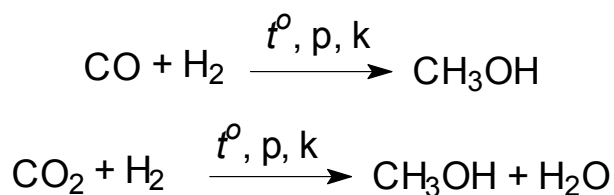


$$t^\circ = 100\text{--}180^\circ\text{C}, p = 10\text{--}53 \text{ МПа}, k = \text{HCo(CO)}_4, \text{Ni(CO)}_6, \text{Rh(CO)}_6.$$

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.

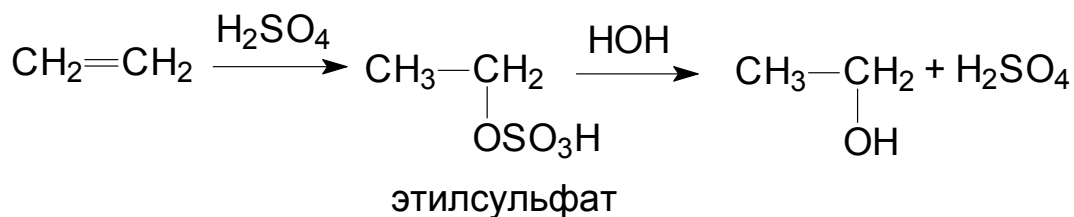
2. Гидрирование оксида или диоксида углерода (синтез-газа).



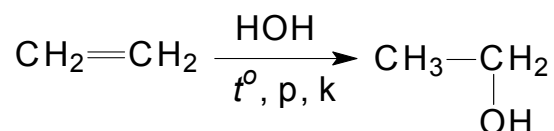
$$t^\circ = 200\text{--}300^\circ\text{C}, p = 50\text{--}150 \text{ атм}, k = \text{оксиды Zn, Cr, Al и др.}$$

2.3. Синтез этанола.

1. Сернокислый метод.



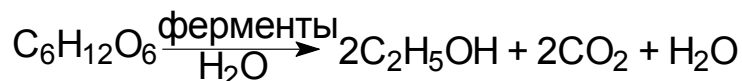
2. Гидратация этилена.



$$t^\circ = 280-300^\circ\text{C}, p = 70-80 \text{ атм}, k = \text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2.$$

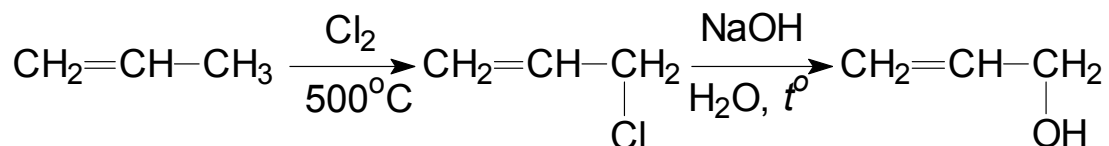
3. Ферментативный метод.

Этанол образуется при ферментативном расщеплении углеводов в процессе спиртового брожения обычно в присутствии дрожжей.

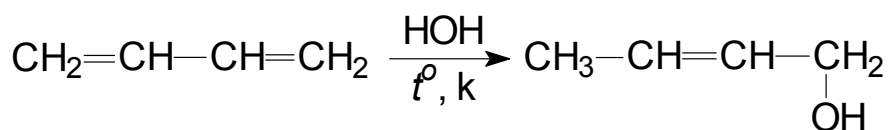


2.4. Синтез аллиловых спиртов.

1. Аллиловый спирт получают щелочным гидролизом аллилхлорида, который доступен из пропилена по методу Львова.

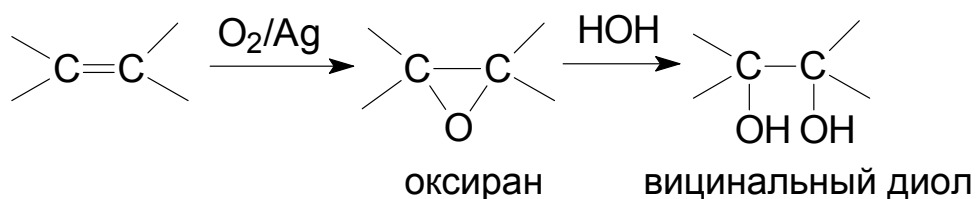


2. Гидратация сопряженных диенов.

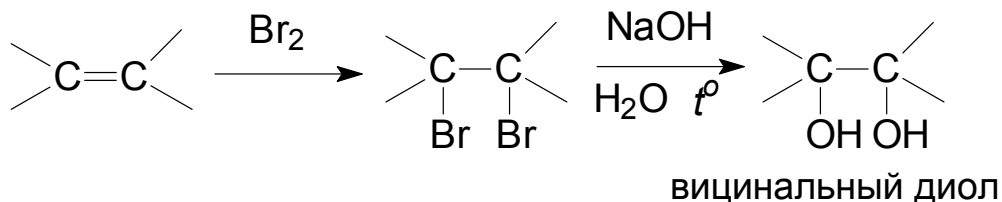


3. Получение двухатомных спиртов

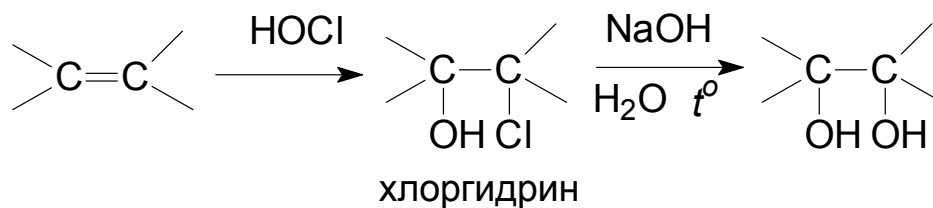
3.1. Гидролиз оксиранов (эпоксидов), которые могут быть получены эпексидированием алкенов.



3.2. Гидролиз вицинальных дигалогенопроизводных, которые можно получить из соответствующих алкенов.

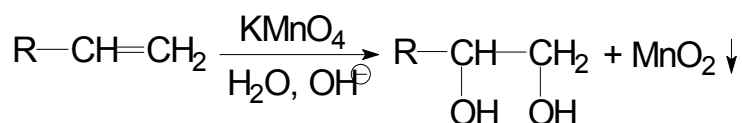


3.3. Гидролиз хлор- или бромгидринов.

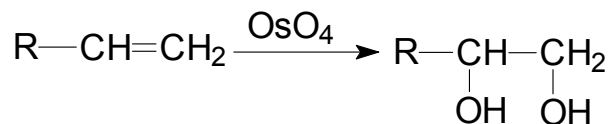


3.4. *Цис-гидроксилирование алкенов* возможно несколькими методами (см. тему «Непредельные углеводороды»).

– реакция Вагнера;

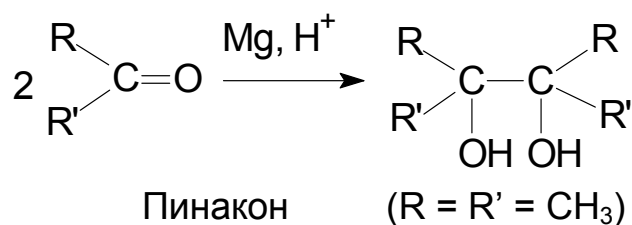


– гидроксилирование тетраоксидом осмия.



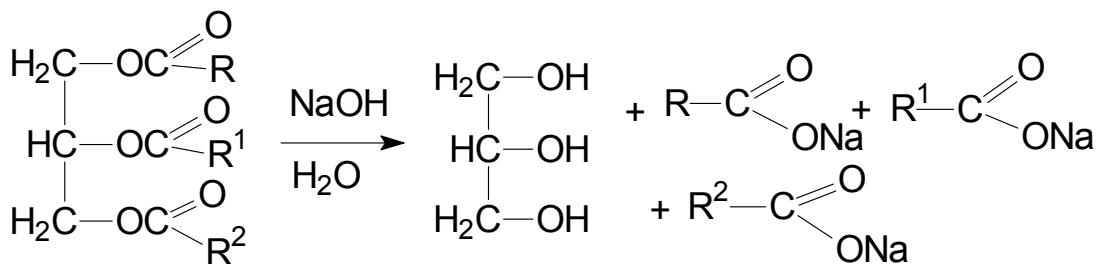
3.5. Синтез пинаконов восстановлением кетонов.

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

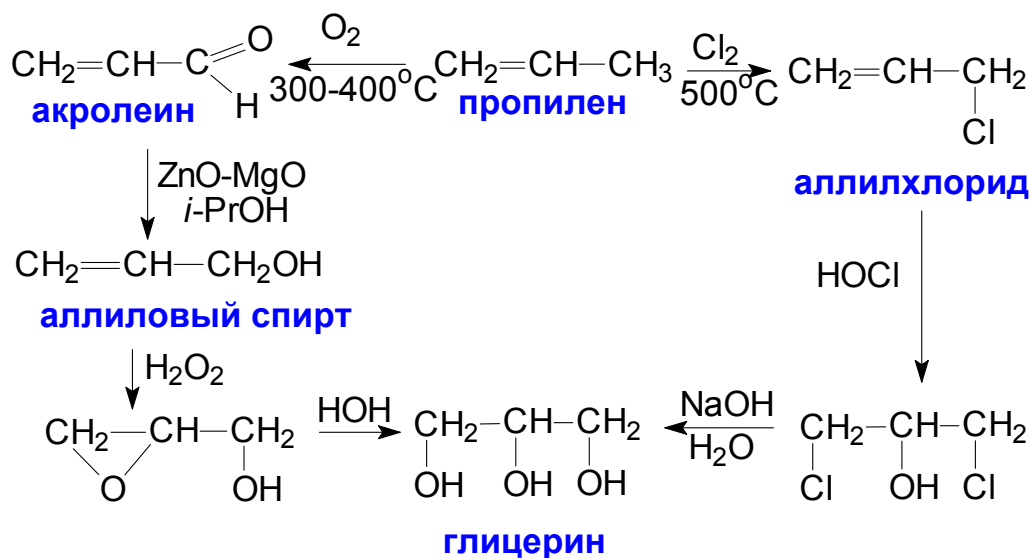


4. Получение трехатомных спиртов (на примере глицерина)

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.



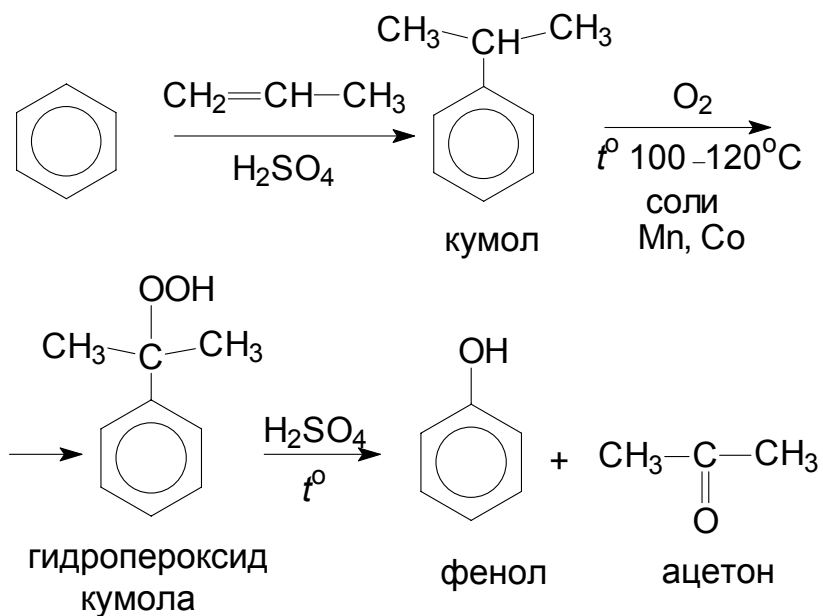
§ 3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОВ

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

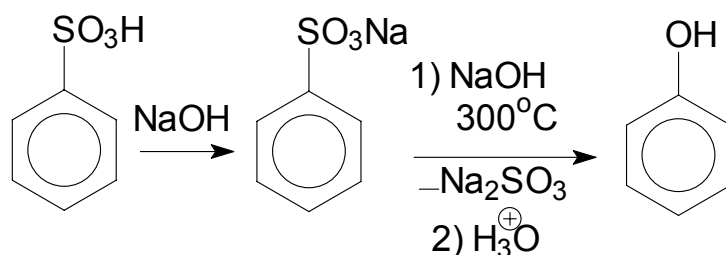
Кумольный метод (Удрис Р. Ю., Сергеев П. Г., 1942 г.) – важный промышленный метод получения фенола, его гомологов и ацетона.



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, α - и β -нафтолов, а также многоатомных фенолов. Исходные аренсульфоновые кислоты легко доступны сульфированием аренов.

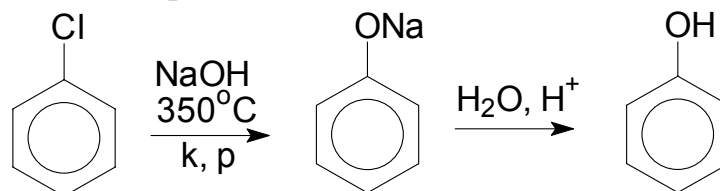


Бензолсульфоновая кислота

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

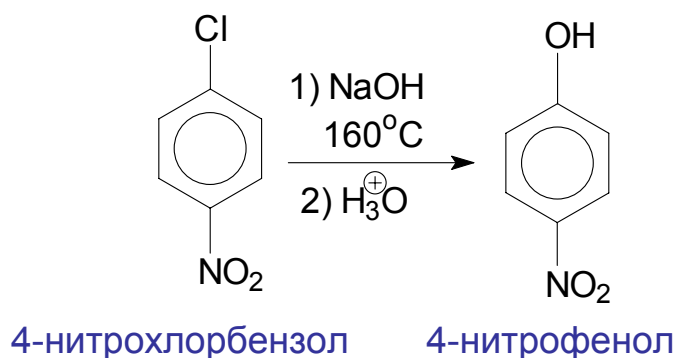
4. Гидролиз арилгалогенидов

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



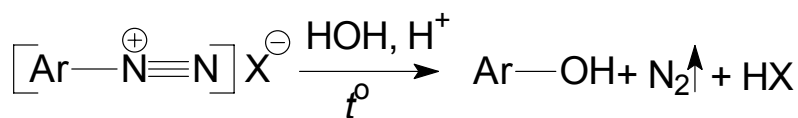
Хлорбензол

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



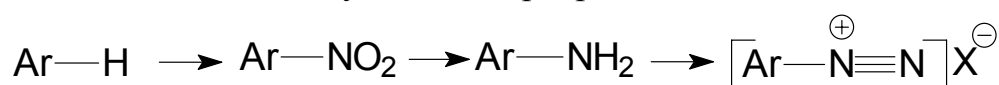
5. Гидролиз солей диазония (см. тему «Азо- и диасоединения»)

Гидролиз солей диазония идет при нагревании их водных растворов.



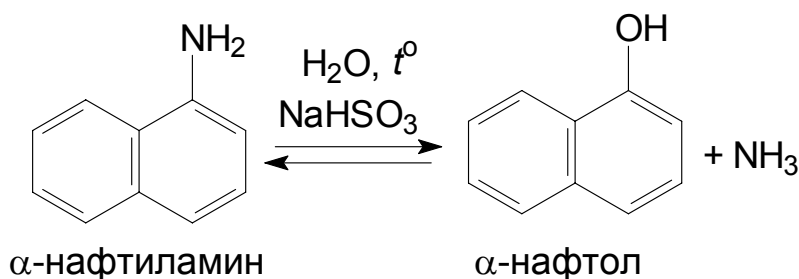
фенол, ~60%

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 (BF₃, соли Fe²⁺, Cu²⁺, Ti³⁺). 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).

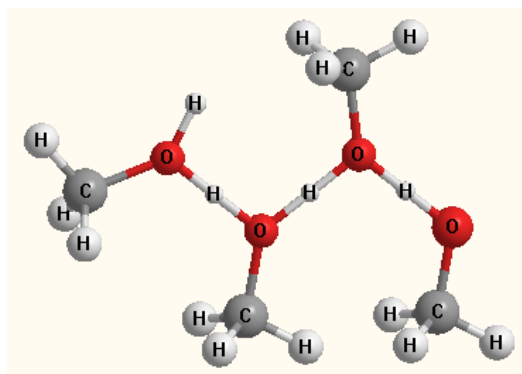
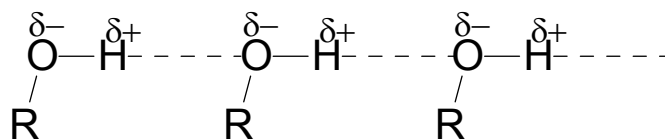


Рис. 1. Ассоциированные межмолекулярной водородной связью молекулы метанола, представленные с помощью шаростержневых моделей

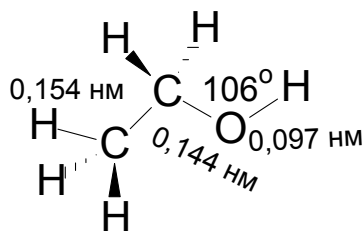
Энергия водородной связи значительно меньше энергии ковалентной связи, тем не менее ее наличие сказывается на свойствах гидроксилсодержащих соединений, прежде всего – на температурах кипения спиртов, которые значительно выше, чем температуры кипения простых эфиров или углеводородов с такой же молекулярной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



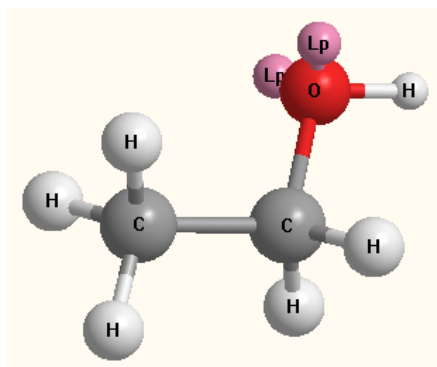


Рис. 2. Шаростержневая модель молекулы этанола

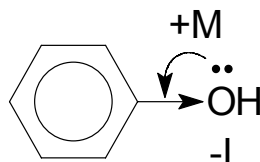
В спиртах валентный угол у атома кислорода близок тетраэдрическому, что свидетельствует об его sp^3 -гибридном состоянии. При этом роль двух заместителей выполняют две неподеленные электронные пары атома кислорода. В табл. 1 приведены некоторые физические параметры связей в молекулах спиртов.

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 π -электронами бензольного кольца (рис. 3).



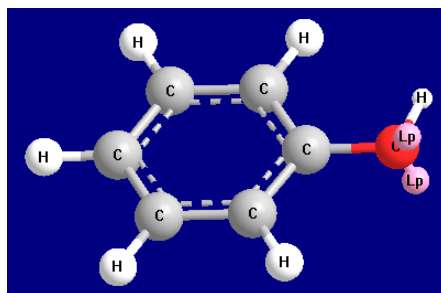


Рис. 3. Шаростержневая модель молекулы фенола

3. Общая характеристика реакционной способности спиртов и фенолов

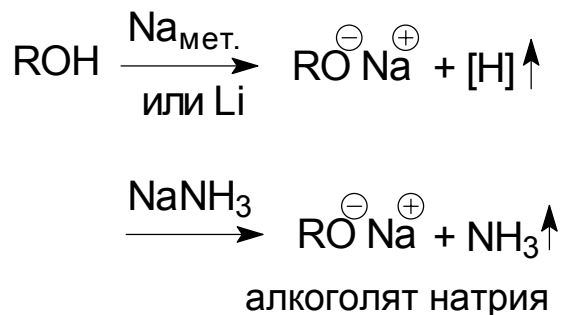
Для спиртов и фенолов характерны реакции с участием полярных O–H, C–O связей, неподеленной пары электронов атома кислорода, а также углеводородного остатка.

§ 5. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

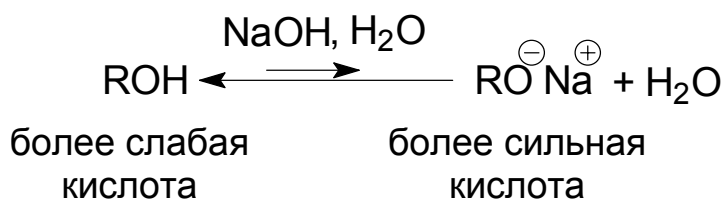
1. Общие положения

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

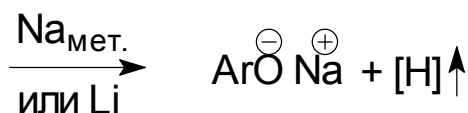
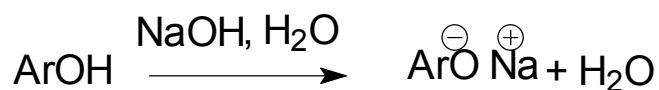
1.1. Спирты превращаются в соответствующие соли (алкоголяты) под действием щелочных металлов или сильных оснований.



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).

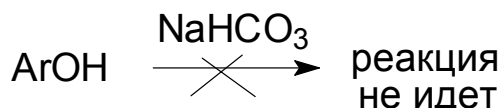


1.2. Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, реагируют не только со щелочными металлами, но и с водными растворами щелочей.

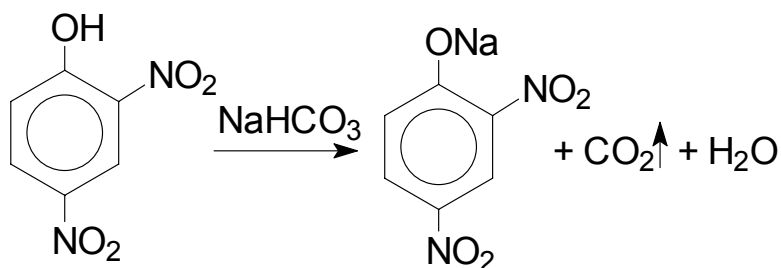


фенолят натрия (при Ar = C₆H₅)

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



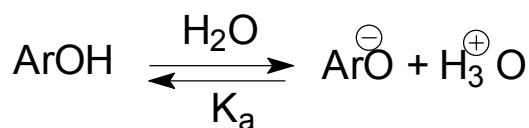
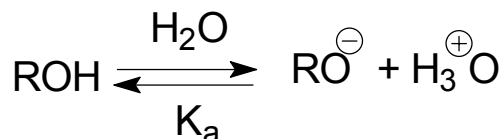
Исключение: фенолы с двумя сильными электроноакцепторными заместителями являются более сильными кислотами, чем угольная, и вытесняют ее из карбонатов.



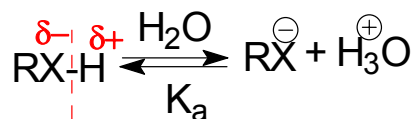
2,4-динитрофенолят натрия

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.

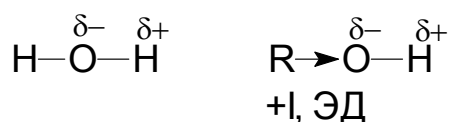
Электронодонорные (ЭД) заместители понижают полярность связи O–H и препятствуют стабилизации аниона, поэтому понижают кислотность соединения (табл. 2).

Таблица 2

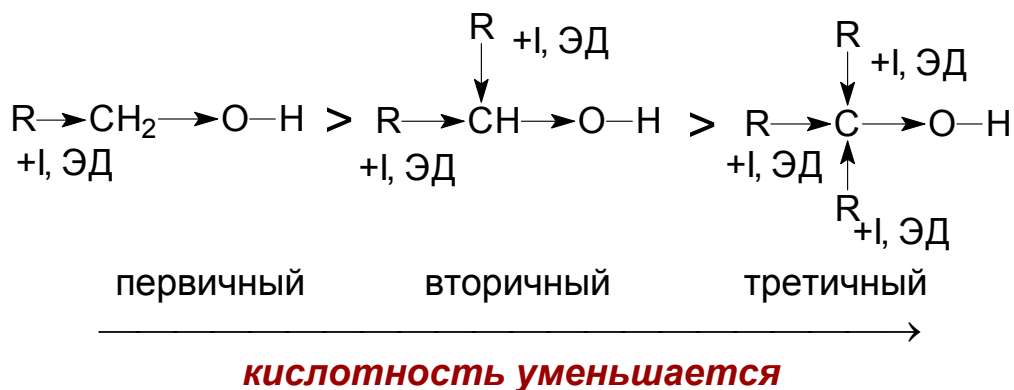
Кислотные свойства некоторых спиртов

| Спирты | pKa (в воде) | ↑ Кислотность увеличивается |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| CH ₃ OH | 15,2 | |
| CH ₃ CH ₂ OH | 15,8 | |
| (CH ₃) ₂ CHOH | 16,9 | |
| (CH ₃) ₃ COH | 19,2 | |

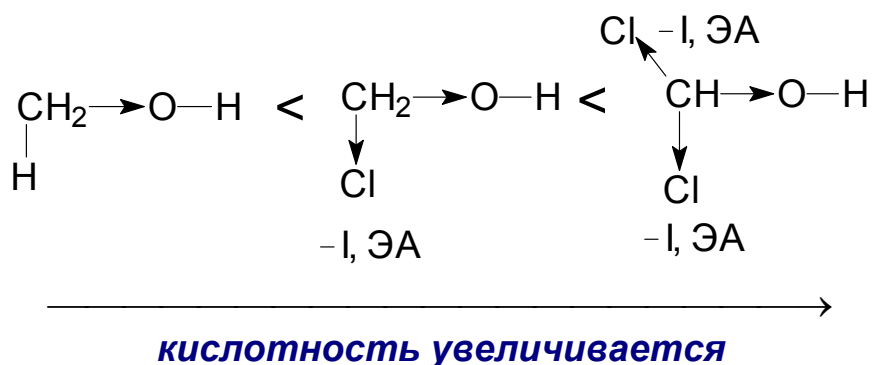
Спирты являются более слабыми кислотами, чем вода, поскольку содержат ЭД-заместитель.



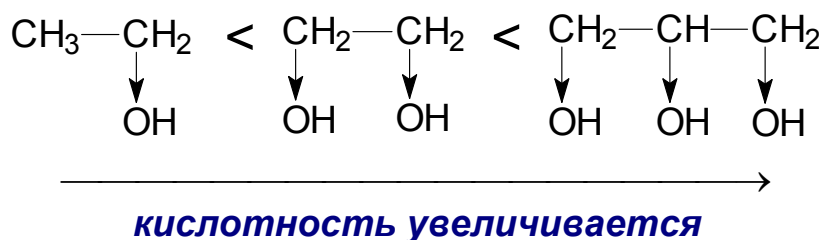
Представим спирты в ряду.



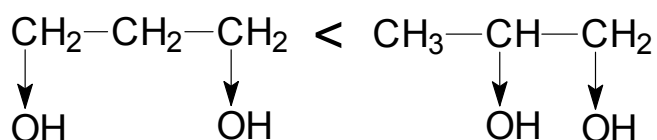
Электроноакцепторные (ЭА) заместители повышают полярность связи О–Н, способствуют стабилизации аниона, поэтому повышают кислотность соединения.



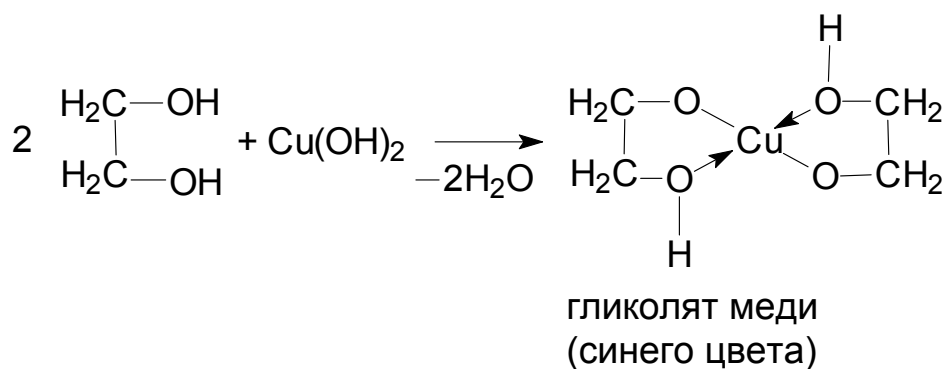
Вицинальные диолы и триолы являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты, так как ОН-группа, связанная с атомом углерода в sp^3 -гибридном состоянии, за счет отрицательного индуктивного эффекта (-I) – это ЭА-заместитель.



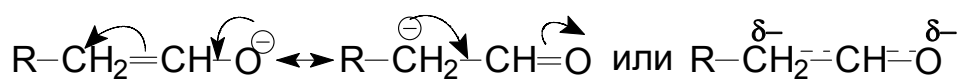
При этом действие -I-эффекта заместителя сильнее сказывается, если ОН-группы расположены у соседних С-атомов, так как индуктивный эффект быстро затухает по цепи связей. По этой причине пропан-1,2-диол является более сильной кислотой, чем пропан-1,3-диол.



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.

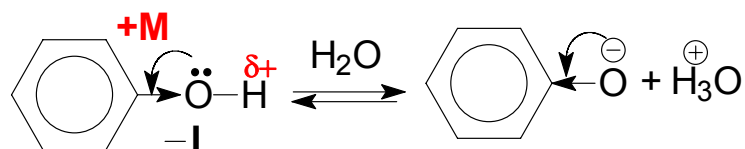


Аналогичная стабилизация наблюдается в фенолят-анионе (см. п. 3), что способствует повышению кислотности фенолов.

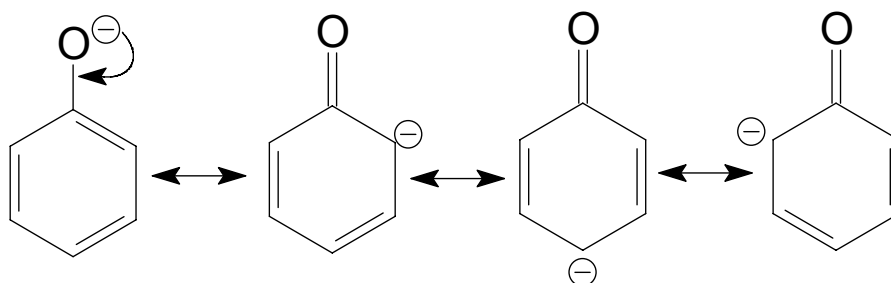
3. Кислотность фенолов

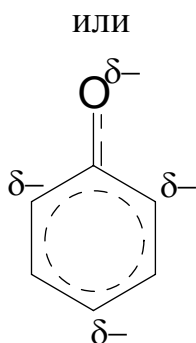
Фенолы являются более сильными кислотами, чем алканола и вода, так как:

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.

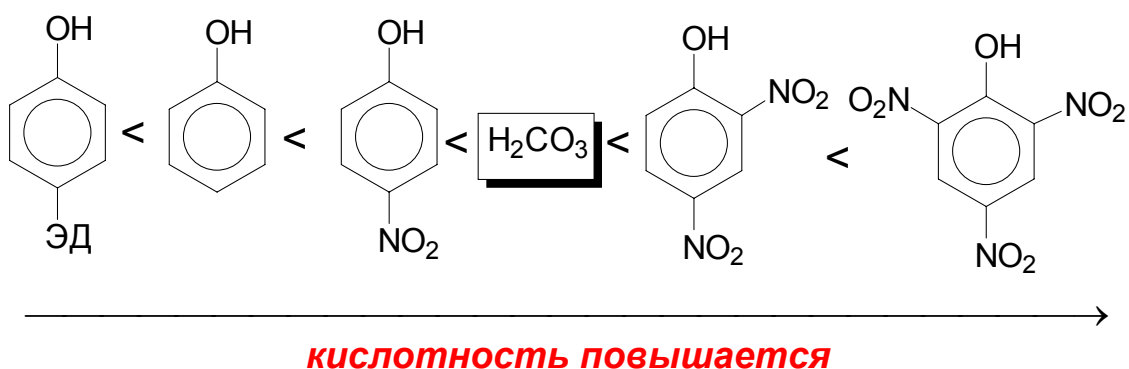
алканолаы < вода < фенолы

—————>
кислотность увеличивается

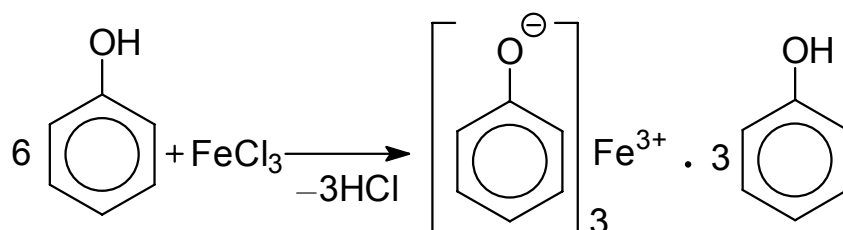
Влияние заместителей: **ЭД** – понижают, а **ЭА** – повышают кислотность фенолов.

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

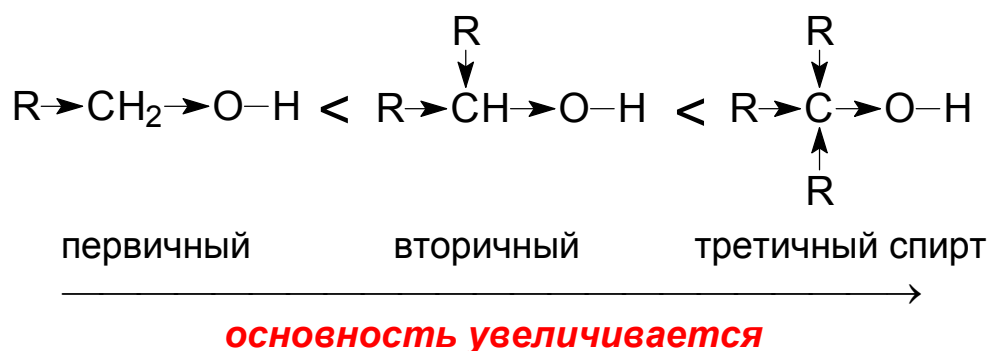
Цветные реакции фенолов

| 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 |
| α -нафтол | зеленая, затем фиолетовый осадок |

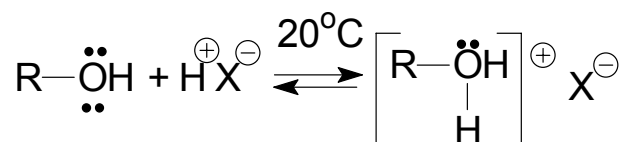
4. Основность спиртов

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.

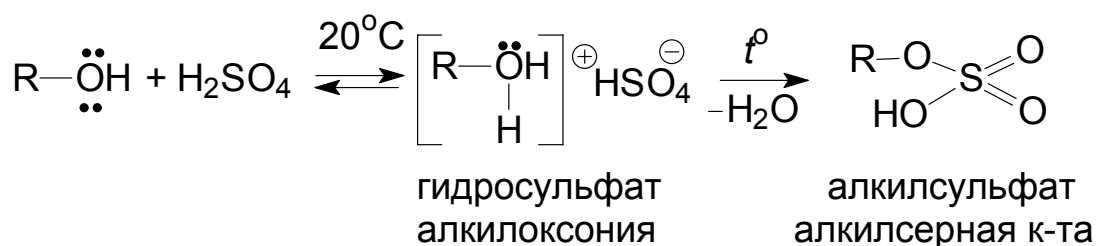


Спирты проявляют основные свойства в реакциях с сильными кислотами при комнатной температуре, образуя оксониевые соли.

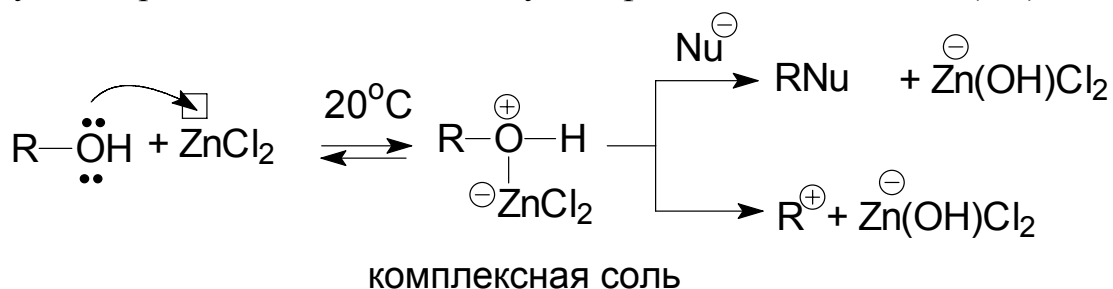


HX = H₂SO₄, HCl, HBr, HI и др.

В результате при действии кислоты создается выгодная уходящая группа – HOH, что позволяет использовать данную реакцию как стадию кислотного катализа в S_N-реакциях с участием спиртов как субстратов:



Спирты с кислотами Льюиса превращаются в соответствующие соли, что также используется для активации субстрата в последующих реакциях, в том числе нуклеофильного замещения (S_N).



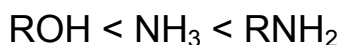
В фенолах неподеленная электронная пара кислорода участвует в сопряжении с π-электронами ароматической системы, электронная плотность на атоме кислорода понижена, поэтому фенолы не образуют оксониевых солей с минеральными кислотами.

§ 6. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ КАК НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

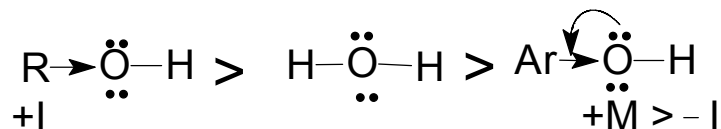
1. Общие положения

Спирты проявляют свойства нуклеофила за счет неподеленной электронной пары атома кислорода. По нуклеофильности, как и по основности, спирты слабее аммиака и аминов, то есть это довольно слабые нуклеофилы.

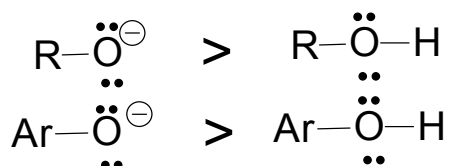
Таким образом, нуклеофильность повышается в ряду.



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



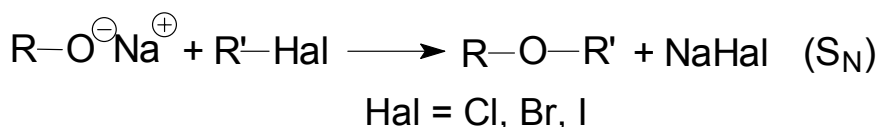
Повышение нуклеофильности этих соединений возможно за счет превращения их в анионы, поскольку анионы спиртов и фенолов являются более сильными нуклеофилами, чем исходные соединения.



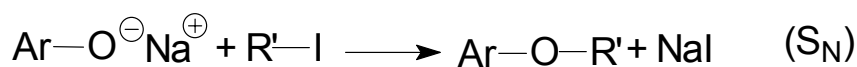
2. Реакции спиртов и фенолов как нуклеофильных реагентов

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

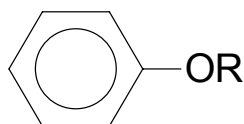
При взаимодействии алкоголятов или фенолятов с алкилгалогенидами образуются простые эфиры спиртов или фенолов (*реакция Вильямсона*, 1852 г.). Эта реакция используется для получения как симметричных ($\text{R} = \text{R}'$), так и несимметричных ($\text{R} \neq \text{R}'$) простых эфиров.



Для алкилирования фенолов в качестве галогеналкана используют иодпроизводные.



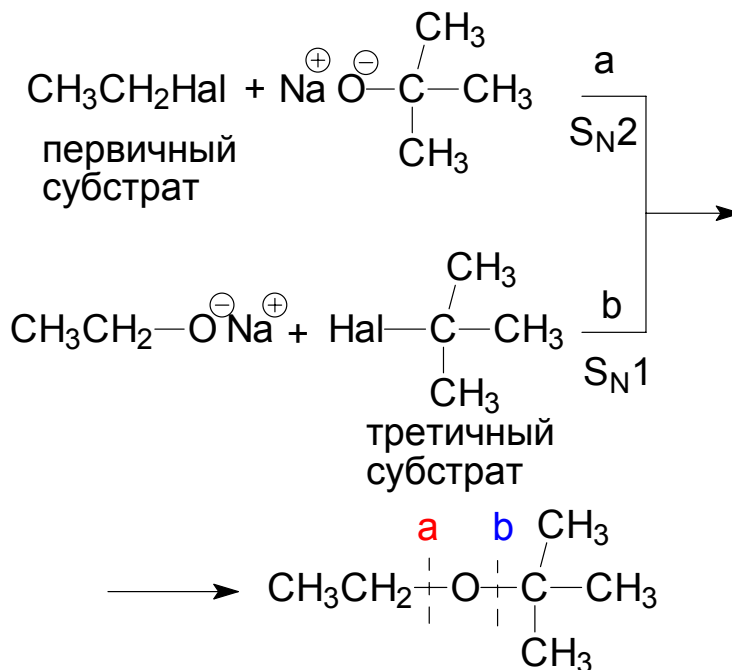
В ряду фенолов таким образом можно получить:



R = CH₃, анизол;
R = C₂H₅, фенетол.

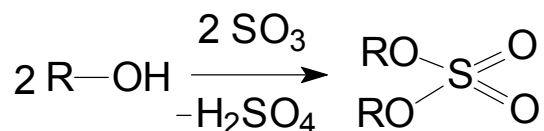
Планирование синтеза Вильямсона. Для уменьшения протекания побочных реакций следует использовать первичный субстрат, чтобы реакция шла по S_N2-механизму. Например, для этил*трет*-бутилового

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.

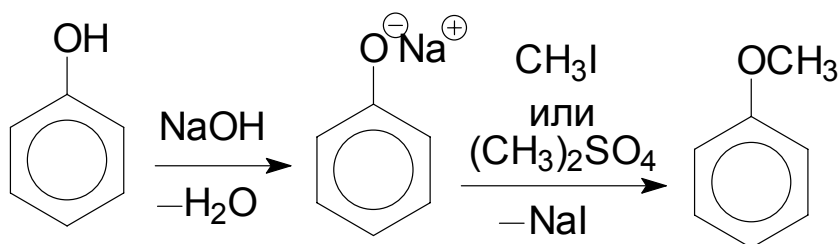


Особенности алкилирования фенолов.

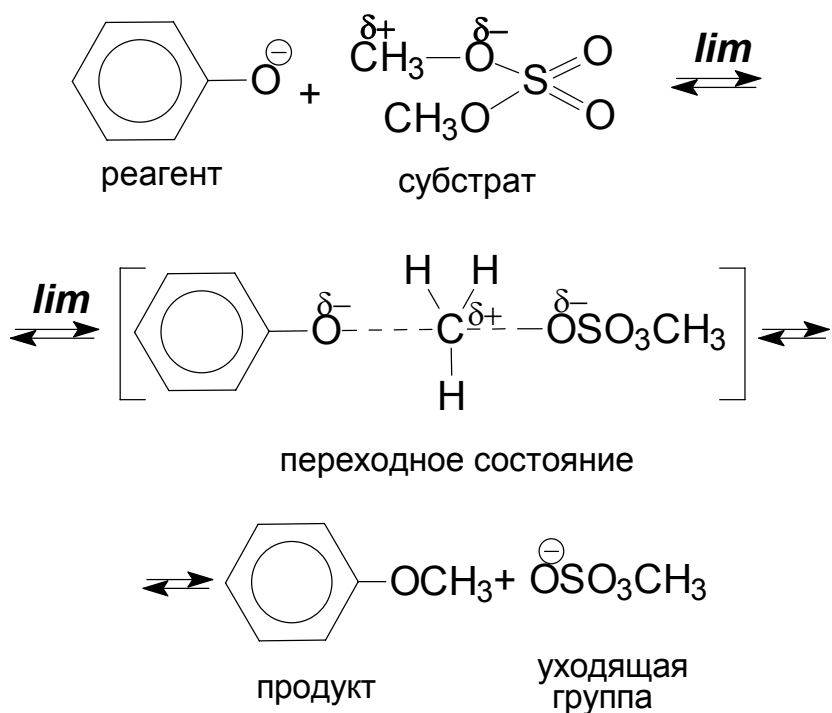
Для получения простых эфиров фенолов обычно используют: 1) фенолят-анион как более активную форму реагента; 2) более активные алкилирующие средства (алкилиодиды R-I, или диалкилсульфаты. Последние можно получить из спирта.



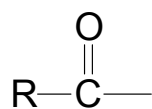
диалкилсульфат,
при R = CH₃ – диметилсульфат
(ДМС) (CH₃)₂SO₄



Механизм: S_N2 .

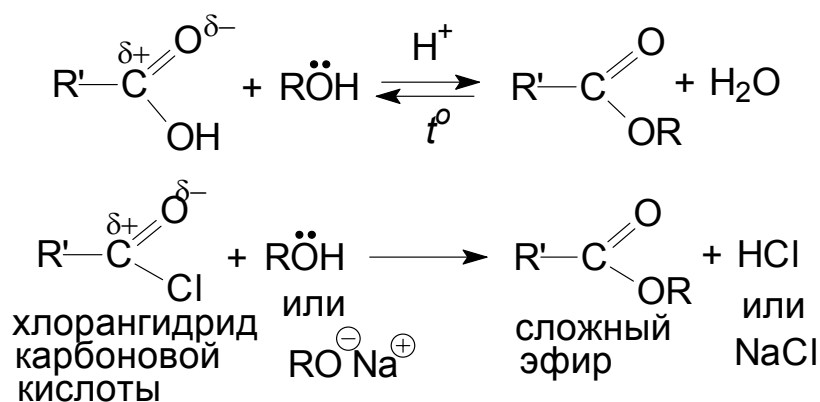


2.2. O-Ацилирование спиртов и фенолов. При ацилировании в молекулу реагента вводится кислотный – ацильный остаток.

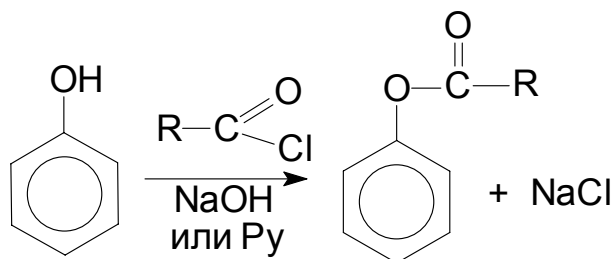


В результате реакции образуются сложные эфиры. Субстратами в этой реакции являются карбоновые кислоты и их производные (хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры). При необходимости используется кислотный катализ.

O-Ацилирование спиртов.

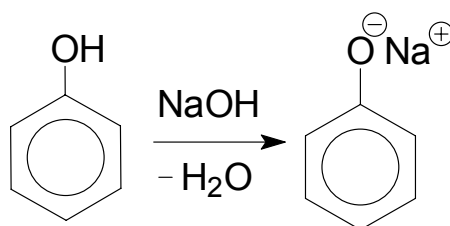


О-Ацилирование фенолов проводят с использованием более активных ацилирующих средств: галогенангидридов в присутствии оснований (*метод Шоттен – Баумана*, 1884 г.) или ангидридов карбоновых кислот. Продуктами являются сложные эфиры фенолов.



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

Роль основания заключается в получении более активной формы нуклеофила.

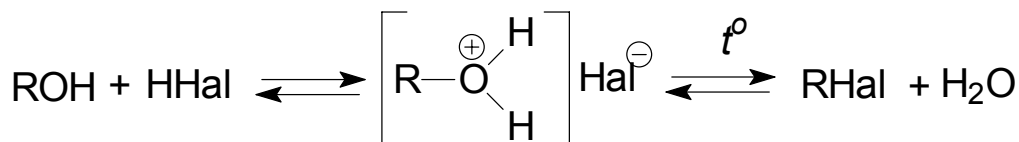


§ 7. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В СПИРТАХ И ФЕНОЛАХ

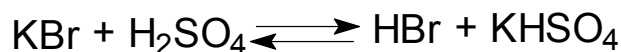
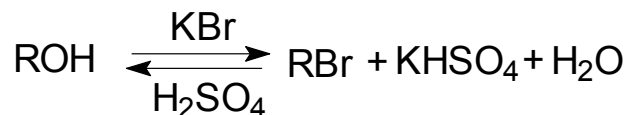
Реакции нуклеофильного замещения ОН-группы протекают с разрывом связи С–О, причем спирты являются субстратами. Замещение ОН-группы идет труднее, чем галогена в галогеналканах, так как гидроксид-анион является невыгодной уходящей группой, поскольку обладает высокой энергией, отрицательный заряд локализован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

1. Замещение ОН-группы на галоген

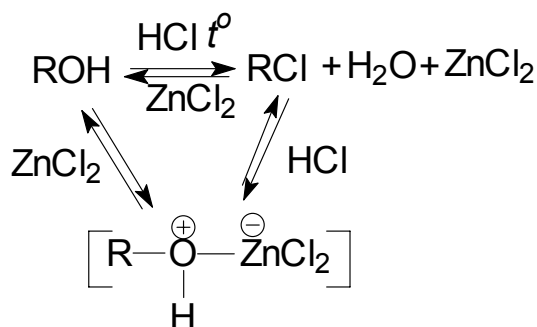
Это возможно под действием галогеноводородных кислот HNaI (HCl , HBr , HI). С HF реакция не идет. При проведении реакции без нагревания сначала образуется соль алкилоксония, которая при дальнейшем нагревании подвергается S_{N} -реакции с образованием галогеналкана.



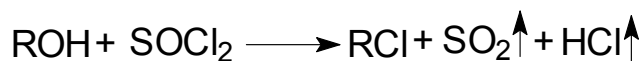
Получить HHal можно непосредственно в реакционной смеси из соответствующей соли.



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.

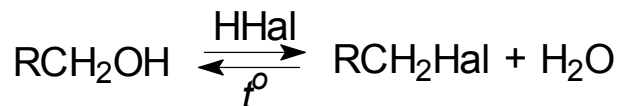


Для получения галогенопроизводных из спиртов более эффективно использование галогенидов фосфора и серы: PCl_5 , PCl_3 , PBr_5 , PBr_3 , $\text{P} + \text{I}_2$, SOCl_2 (хлористый тионил).

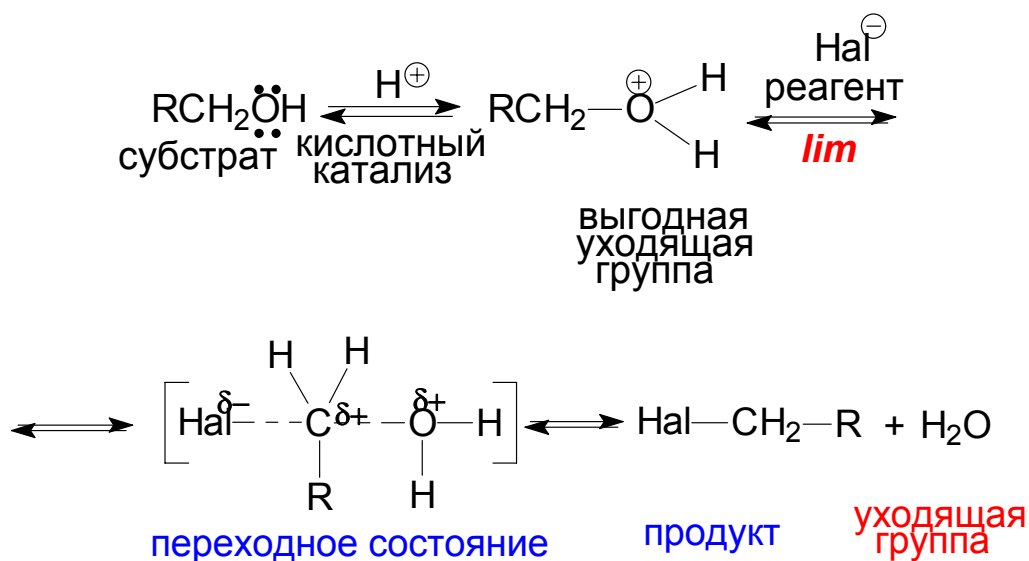


2. Механизм S_N-реакций в спиртах

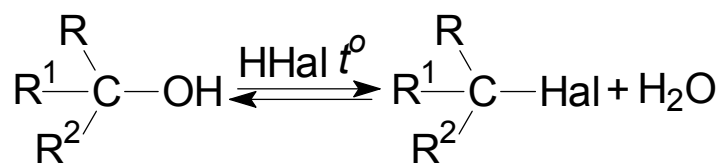
2.1. S_N2-механизм характерен для первичных спиртов. (Особенности S_N2-механизма см. тему «Галогенопроизводные углеводородов».)



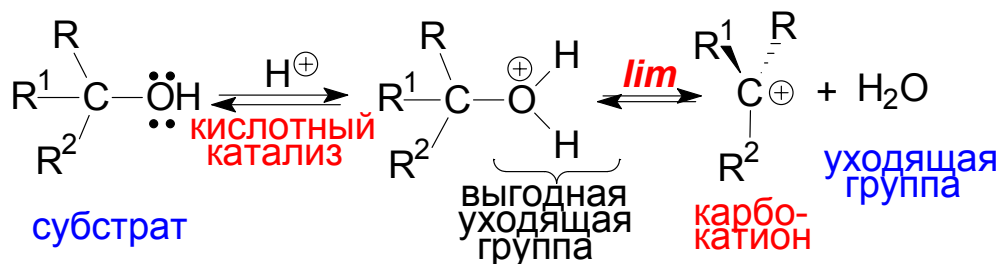
Механизм: S_N2.

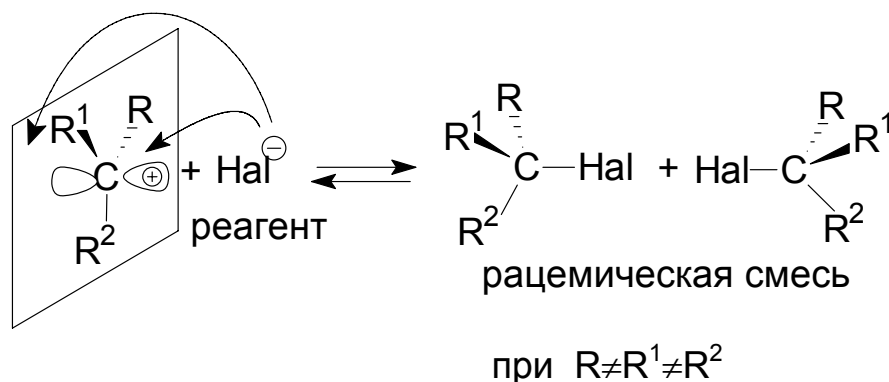


2.2. S_N1-механизм характерен для третичных, аллильных, бензильных спиртов. (Особенности S_N1-механизма см. тему «Галогенопроизводные углеводородов».)



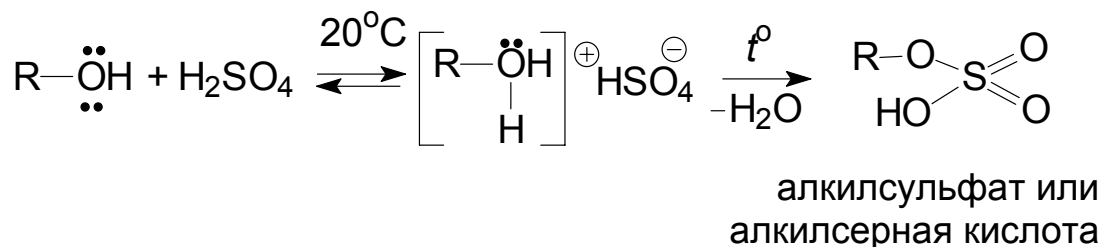
Механизм: S_N1.



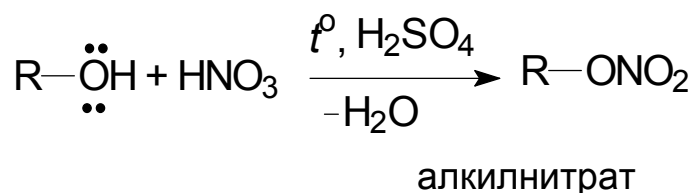


3. S_N -реакции спиртов с минеральными кислотами

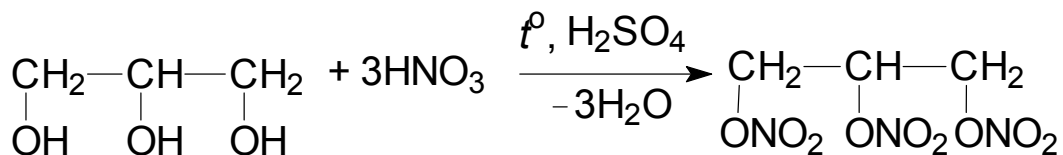
3.1. С серной кислотой при комнатной температуре происходит протонирование атома кислорода гидроксильной группы, а при нагревании – образование алкилсерной кислоты.



3.2. С азотной кислотой образуются соответствующие алкилнитраты.

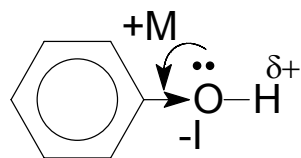


Глицерин в этих условиях образует тринитроглицерин, который является известным лекарством, а также взрывчатым веществом.



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.

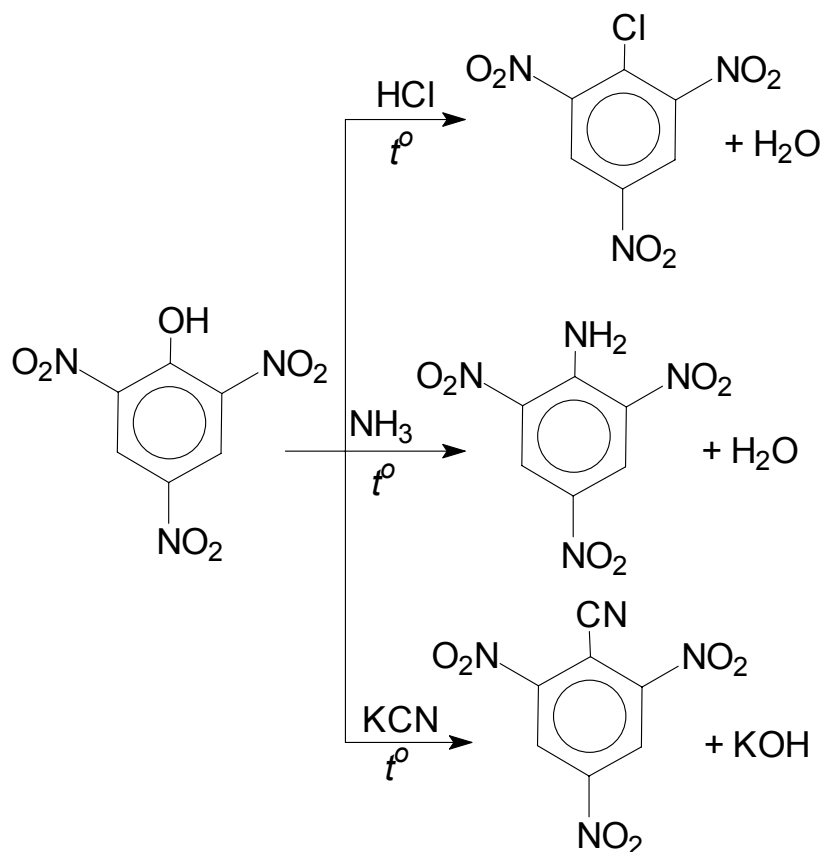


Неактивированные фенолы – это незамещенные фенолы или фенолы с электронодонорными (ЭД) заместителями.

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



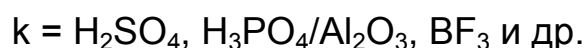
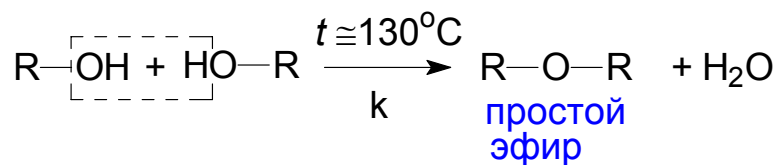
Реакции нуклеофильного замещения OH -группы возможны для активированных фенолов, к которым относятся фенолы с ЭА-заместителями (особенно в *o*- и *n*-положениях к OH -группе). Так, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) участвует в S_N -реакциях с рядом обычных нуклеофилов.



§ 8. РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

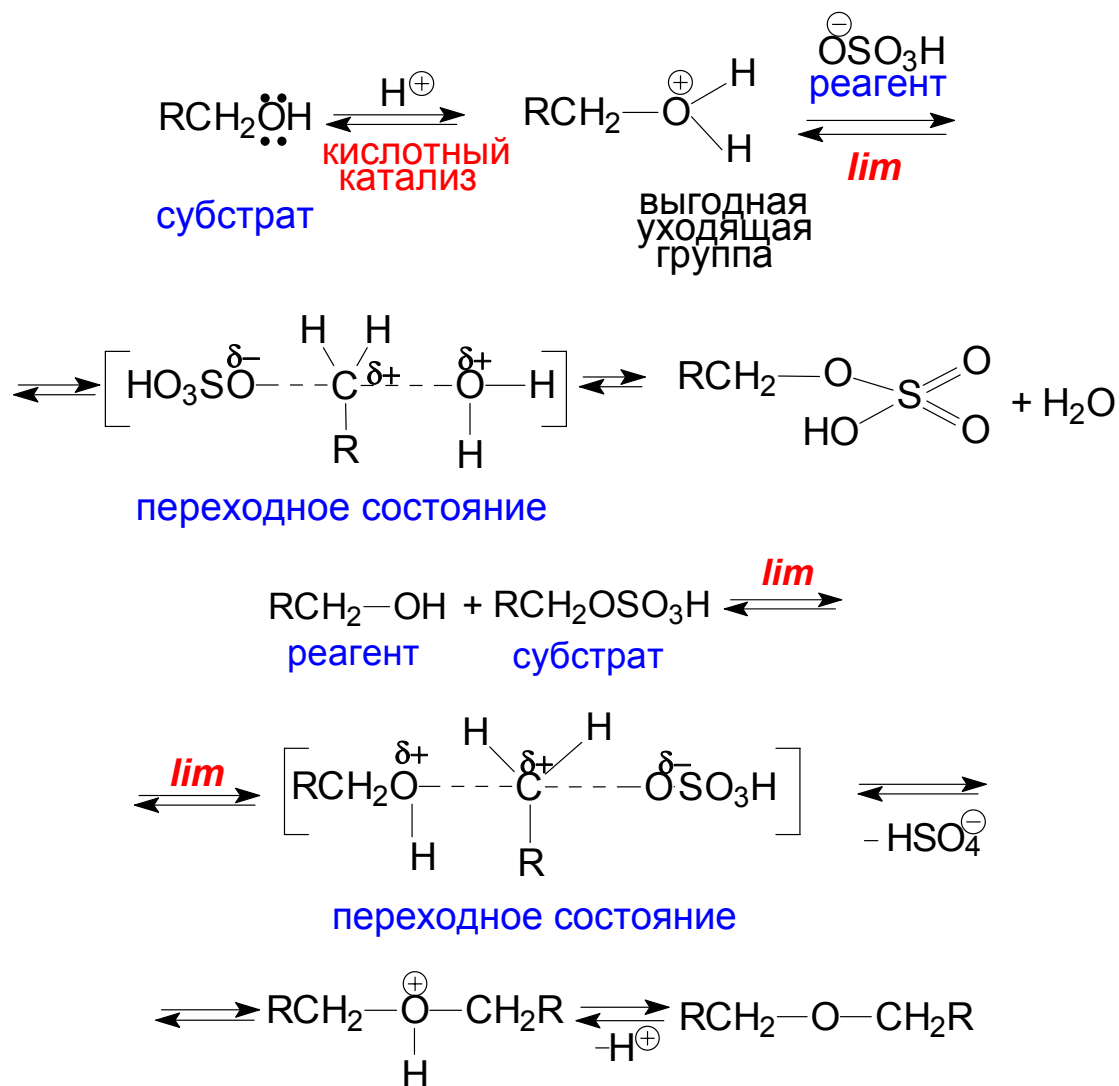
1. Межмолекулярная дегидратация спиртов

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

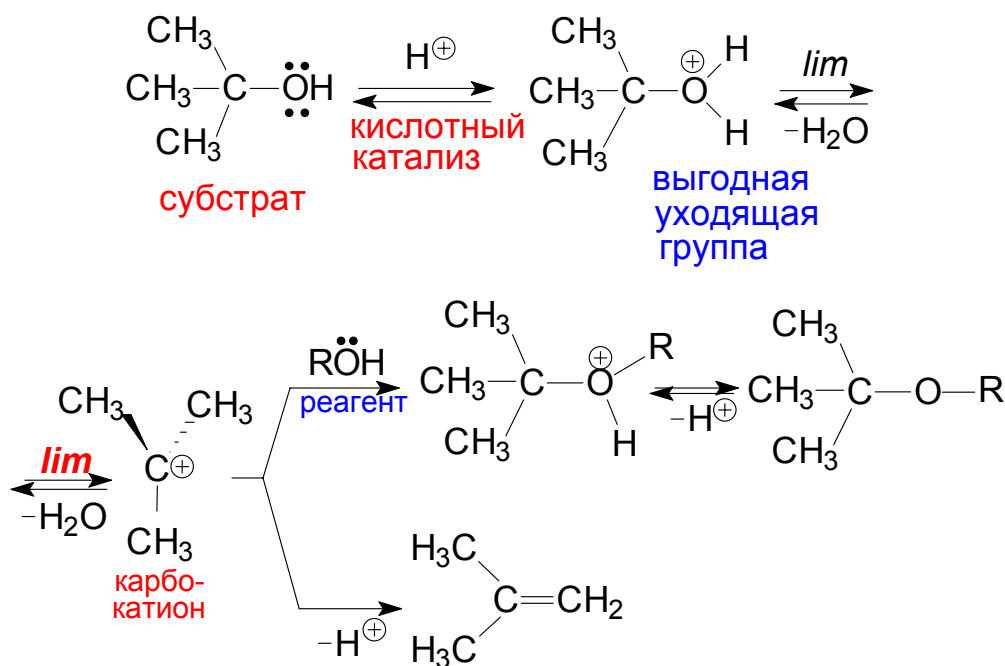


Механизм:

а) S_N2 (для первичных субстратов);

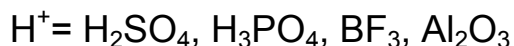
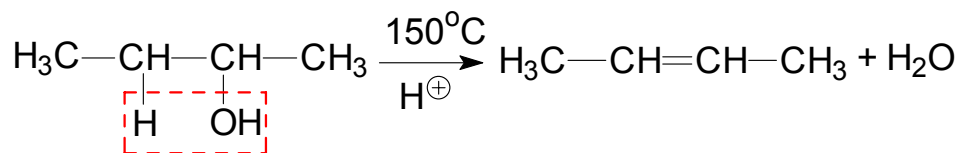


б) S_N1 (для третичных, аллильных, бензильных субстратов).



2. Внутримолекулярная дегидратация спиртов

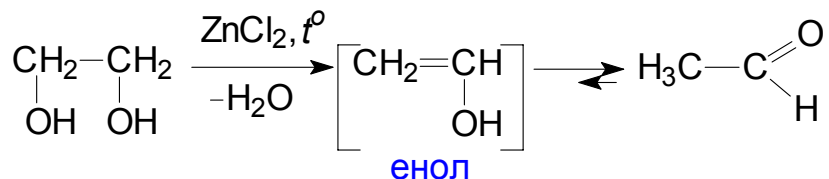
Идет при более высокой температуре по сравнению с межмолекулярной дегидратацией по механизму $E2$ или $E1$. Отщепление идет по правилу Зайцева, то есть преимущественно образуется более замещенный алкен.

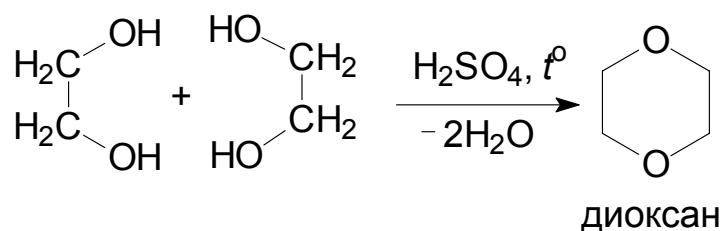


Легче всего отщепляют воду третичные спирты при относительно невысокой температуре ($\sim 100^\circ\text{C}$), при более высокой температуре ($\sim 150^\circ\text{C}$) – вторичные. В наиболее жестких условиях ($t^\circ \sim 150-170^\circ\text{C}$) подвергаются внутримолекулярной дегидратации первичные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

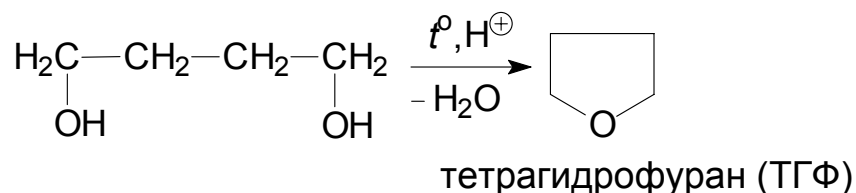
3. Дегидратация диолов и триолов

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

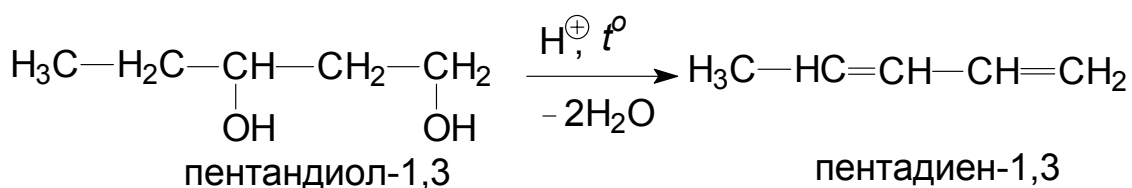
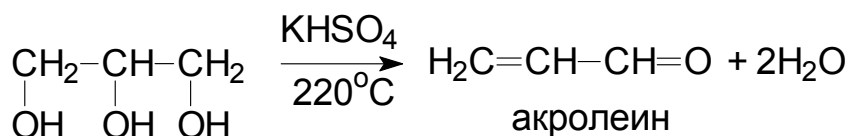




Из бутан-1,4-диола в результате внутримолекулярной дегидратации образуется тетрагидрофуран.

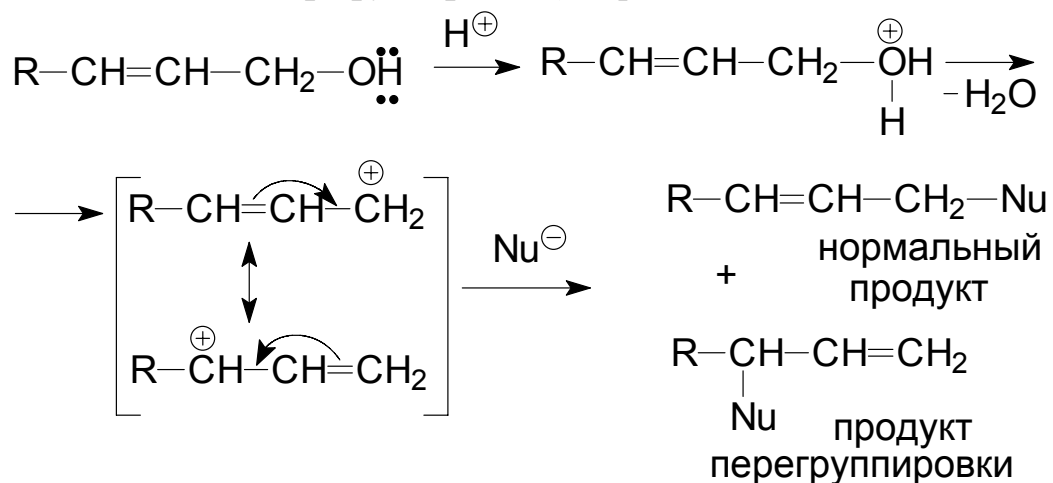


В случае внутримолекулярной дегидратации пропан-1,2,3-триола (глицерина) образуется акролеин, а пентан-1,3-диол превращается в пента-1,3-диен.



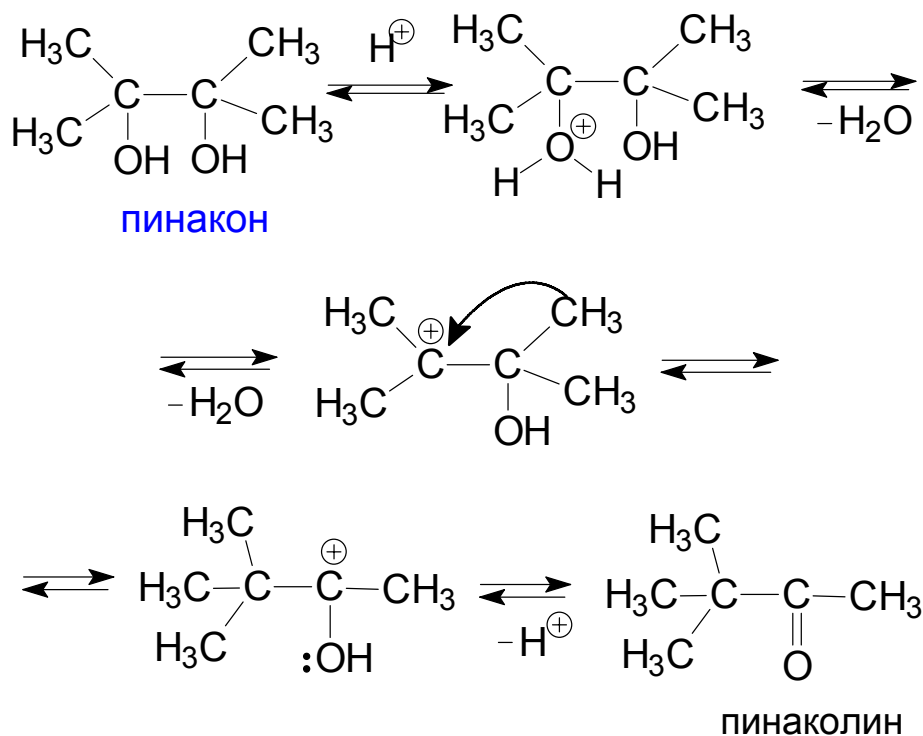
4. Перегруппировки, сопровождающие реакции спиртов с кислотами

4.1. Аллильные перегруппировки (с перемещением двойных связей).

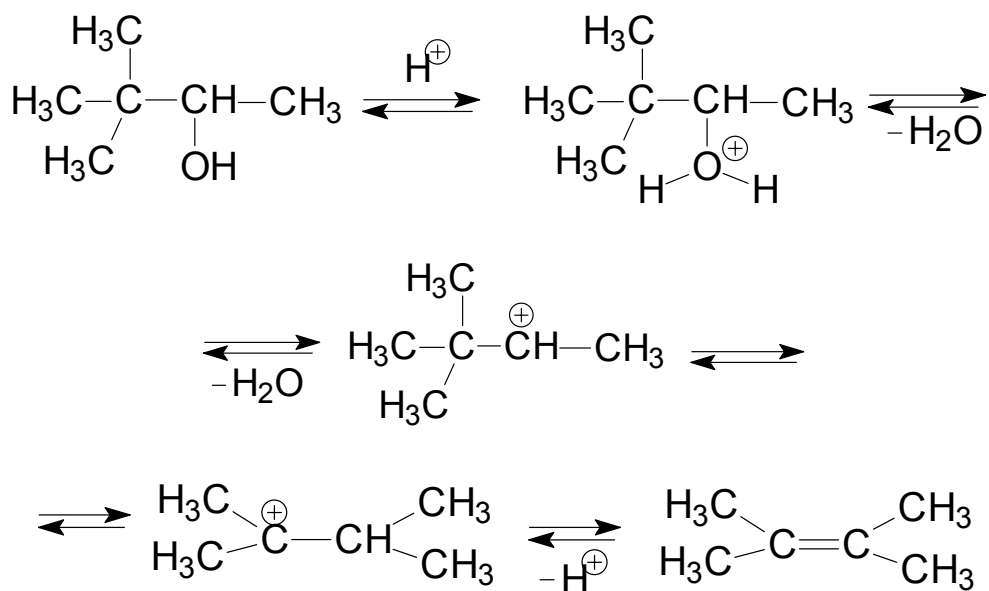


4.2. *Скелетные перегруппировки* (с изменением углеродного скелета).

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



2. Ретропинаколиновая перегруппировка.

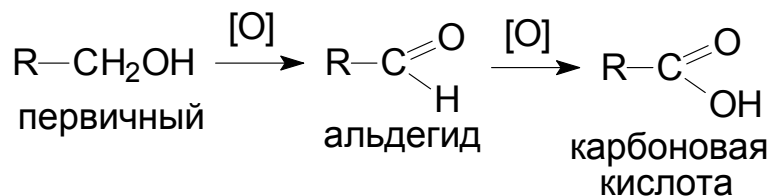


§ 9. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

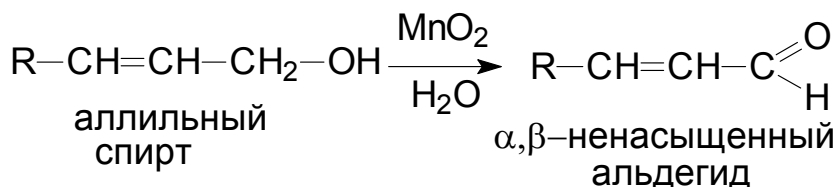
1. Окисление спиртов

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

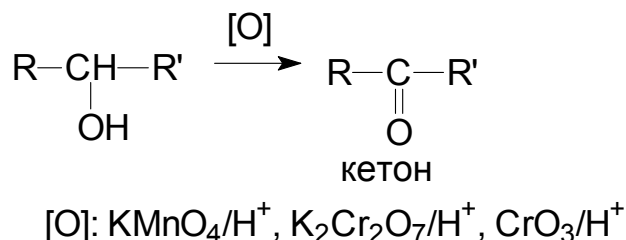
1.1. Первичные спирты.



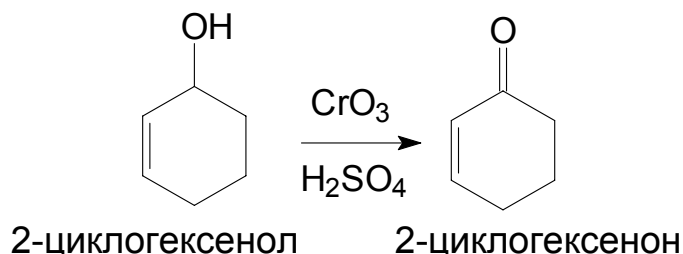
Окисление до альдегидов лучше проводить с помощью окислителей, содержащих Cr(VI) (CrO_3/Py , $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{ацетон}$); а также MnO_2/HOH . В последнем случае возможно селективное окисление первичных аллильных спиртов при сохранении $\text{C}=\text{C}$ связи.



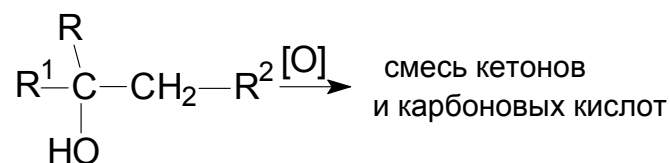
1.2. Вторичные спирты.



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

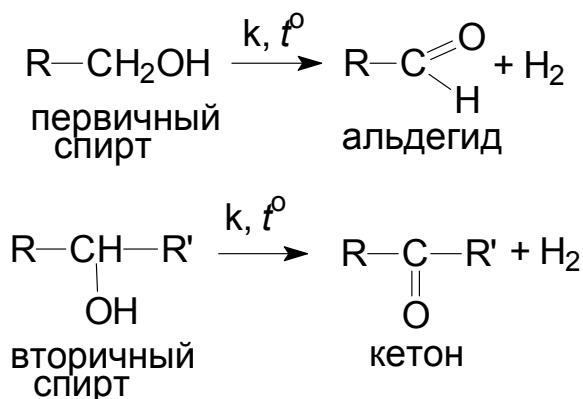


1.3. Третичные спирты окисляются в жестких условиях (например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$) с разрывом $\text{C}-\text{C}$ связей через образование алкена, что приводит к смеси кетонов и/или карбоновых кислот.

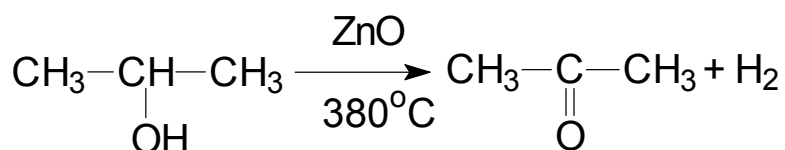


2. Дегидрирование спиртов

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

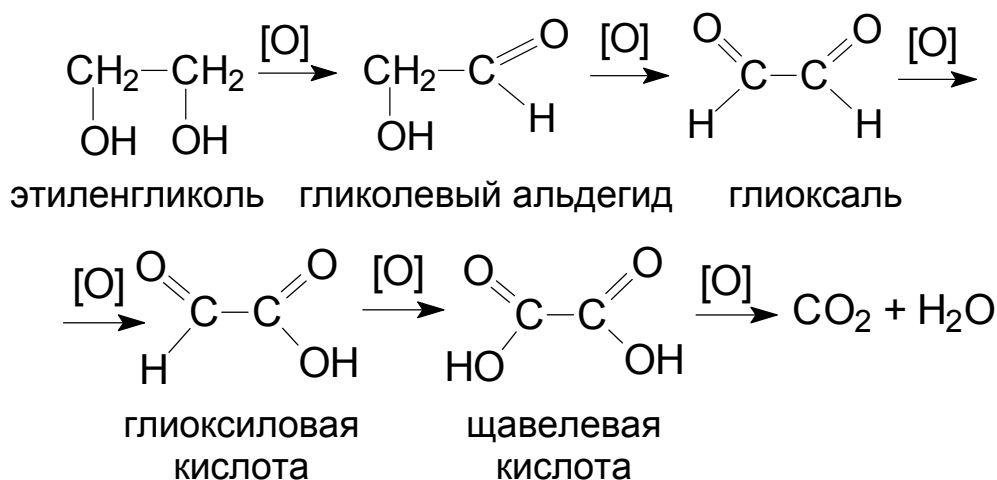


В последнем случае реакция используется как промышленный способ получения ацетона.

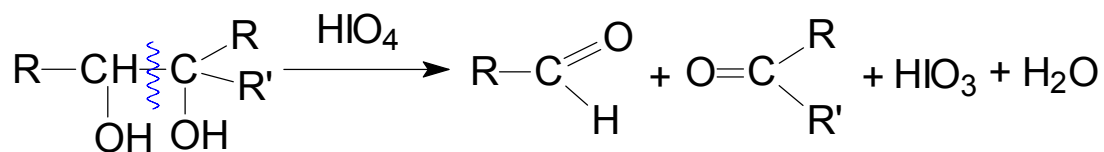


3. Окисление диолов

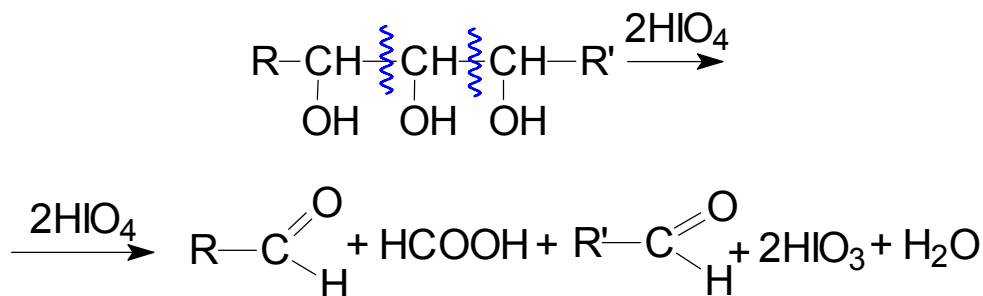
Окисление диолов протекает легко, особенно для вицинальных диолов, идет по стадиям и может приводить к различным продуктам.



3.1. Окисление иодной кислотой 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.).



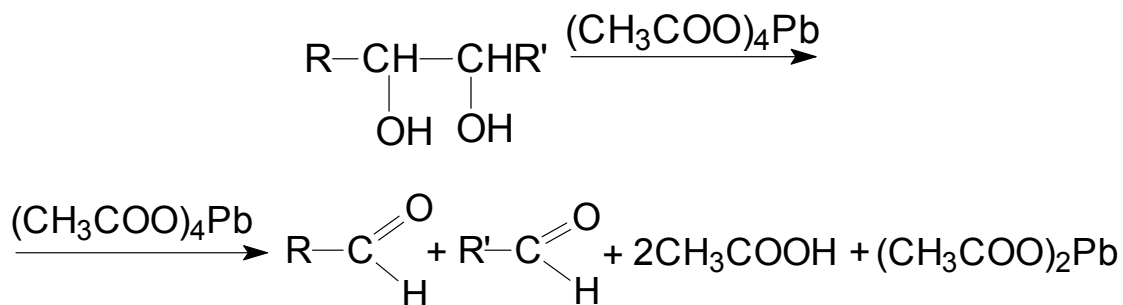
Аналогично – вицинальные триолы.



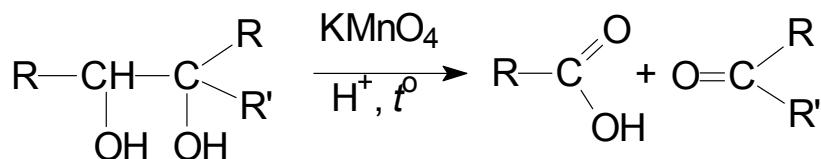
По количеству выделившейся иодноватой кислоты HIO_3 можно оценить число вицинальных OH -групп в исходном соединении.



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

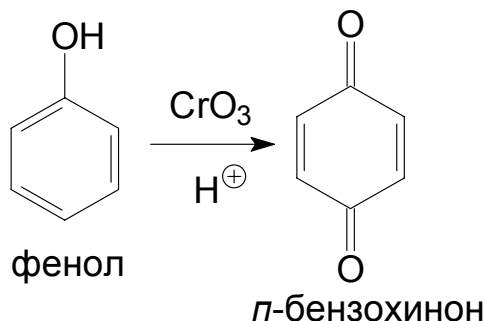


3.3. Перманганат калия в кислой среде окисляет *виц*-диолы с разрывом углерод-углеродной связи с образованием кислот, а также кетонов.

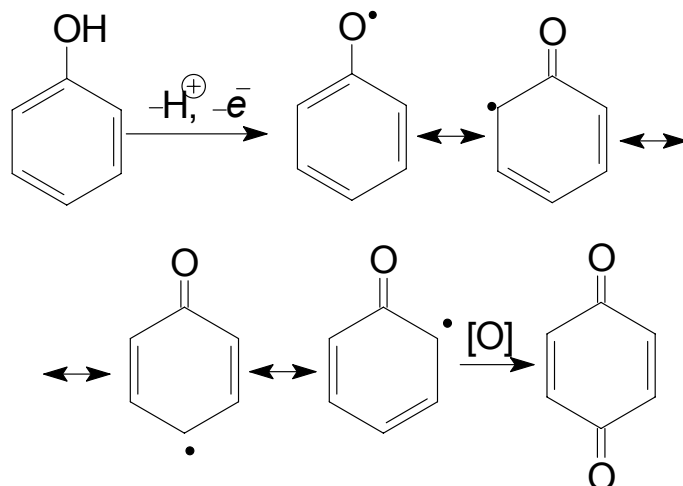


4. Окисление фенолов

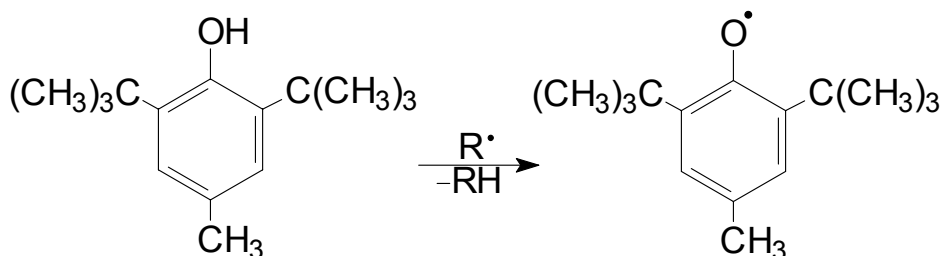
Протекает очень легко даже при хранении, что отражается на изменении цвета соединения. Бесцветный фенол сначала приобретает розоватый оттенок, а затем темнеет. Для проведения реакции окисления фенолов обычно используют $K_2Cr_2O_7/H^+$, CrO_3 и другие окислители.



Реакция идет через образование феноксил-радикала, стабилизированного с участием π -электронов бензольного кольца.

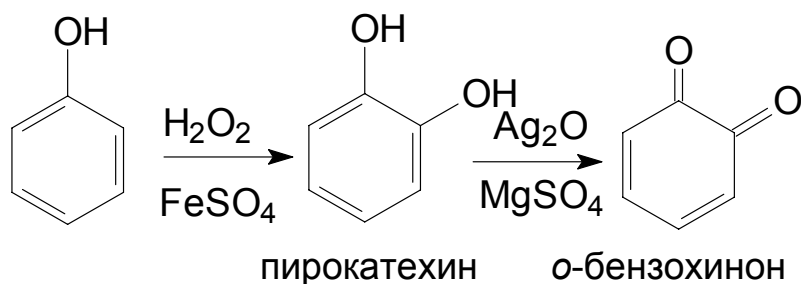


Образование стабилизированных радикалов позволяет использовать такие соединения в качестве антиоксидантов, замедляющих процессы старения живых тканей и полимерных материалов. Устойчивость радикалов возрастает при наличии заместителей в o -положении к OH -группе.

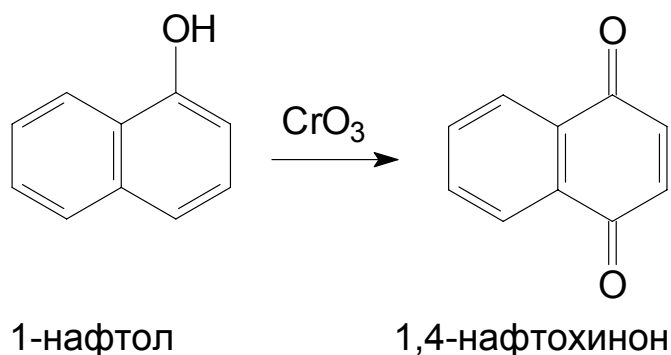


2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метил-фенол (ионол)

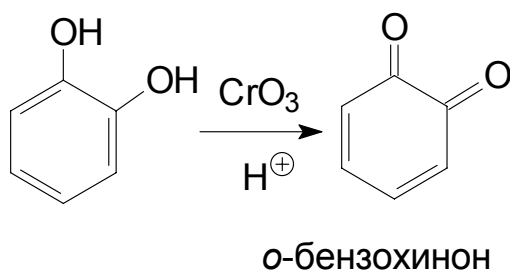
Непосредственно *o*-бензохинон можно получить окислением пи-рокатехина, который доступен из фенола.



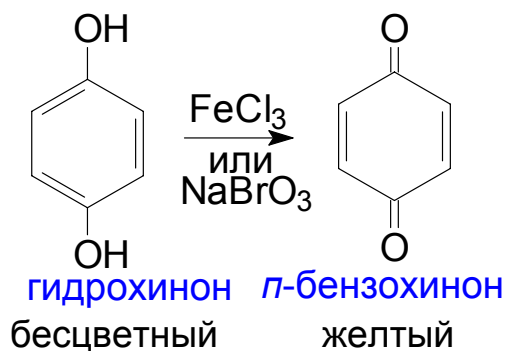
Нафтолы окисляются еще легче фенолов.



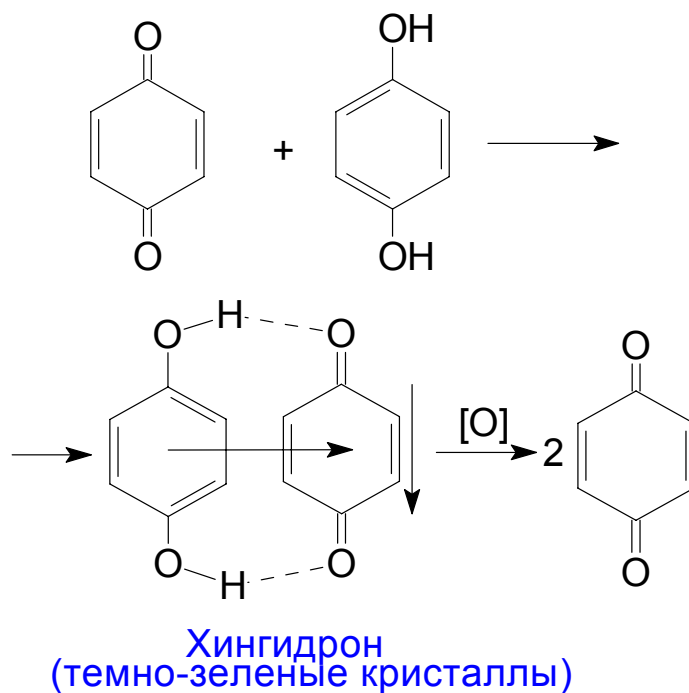
Многоатомные фенолы, у которых OH-группы находятся в *o*- или *m*-положениях, окисляются легче одноатомных фенолов мягкими окислителями.



Наиболее легко из двухатомных фенолов окисляется гидрохинон.

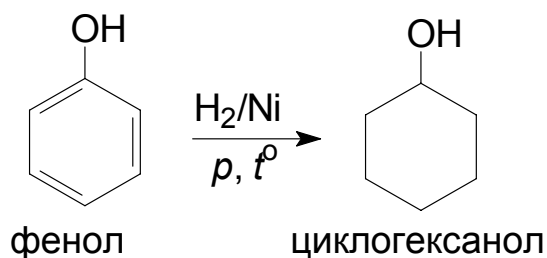


В результате взаимодействия эквимольных количеств гидрохинона и *p*-бензохинона образуется устойчивый комплекс с переносом заряда – хингидрон, который при дальнейшем окислении превращается в *p*-бензохинон.

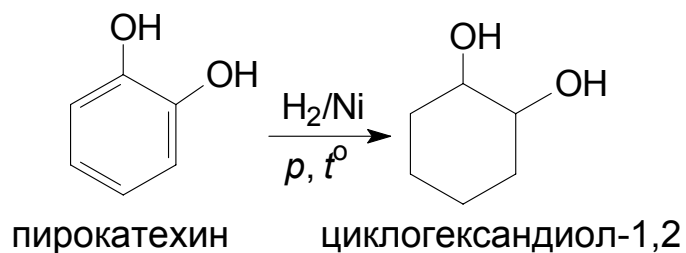


§ 10. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

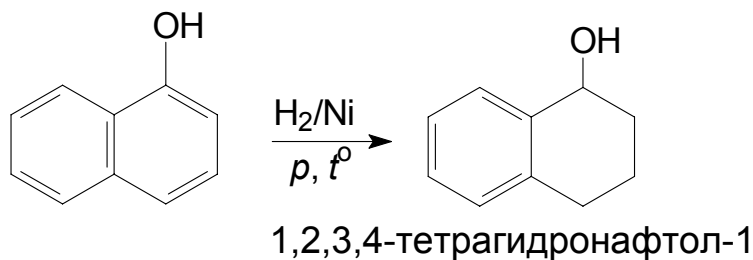
Фенол можно восстановить до циклогексанола в условиях каталитического гидрирования при температуре 130–150°C и давлении 5–20 атм.



Аналогично идет гидрирование многоатомных фенолов.



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

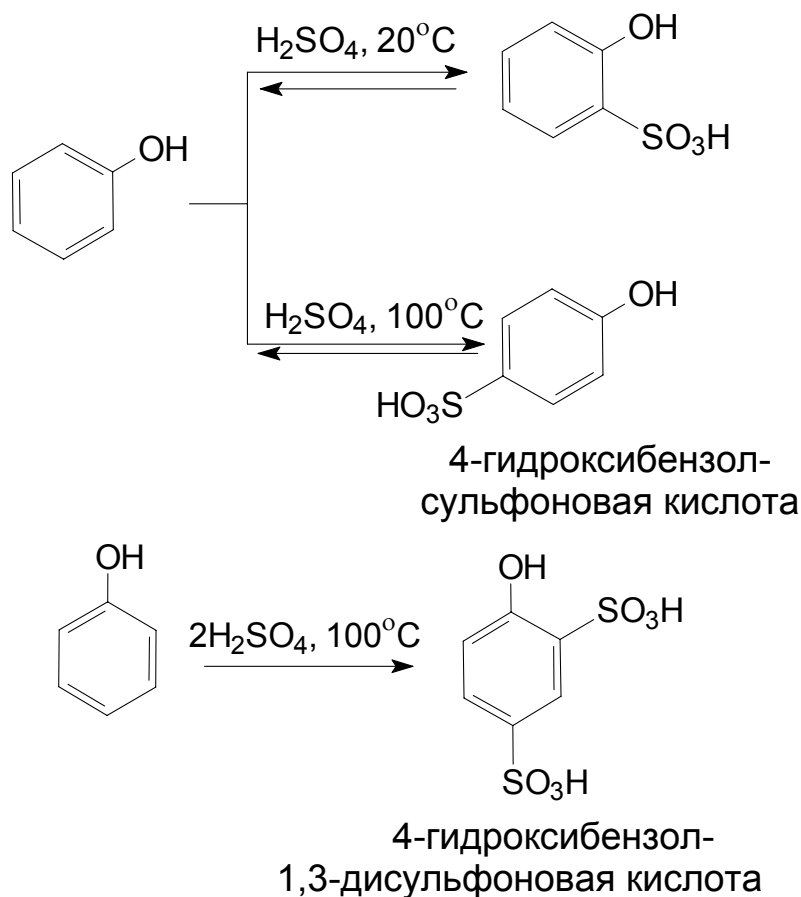


§ 11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ФЕНОЛАХ

Гидроксильная группа – это сильный электронодонорный заместитель (+M > -I), но она слабее, чем NH₂-группа, активирует бензольное кольцо в S_E-реакциях.

1. Сульфирование

Сульфирование фенолов приводит к образованию фенолсульфоновых кислот.

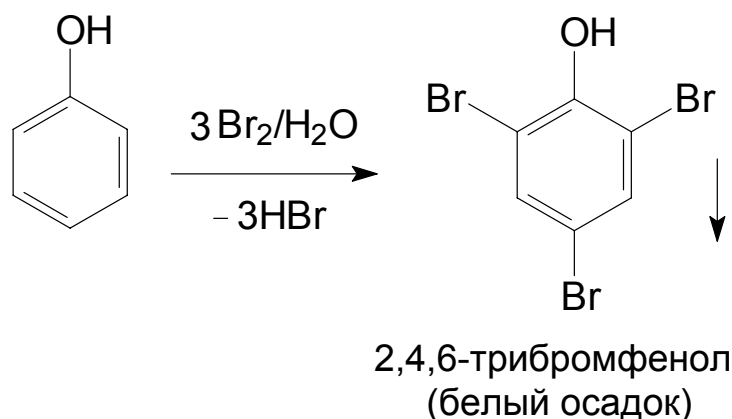


2. Галогенирование

Галогенирование фенолов идет легко, без использования катализаторов.

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

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

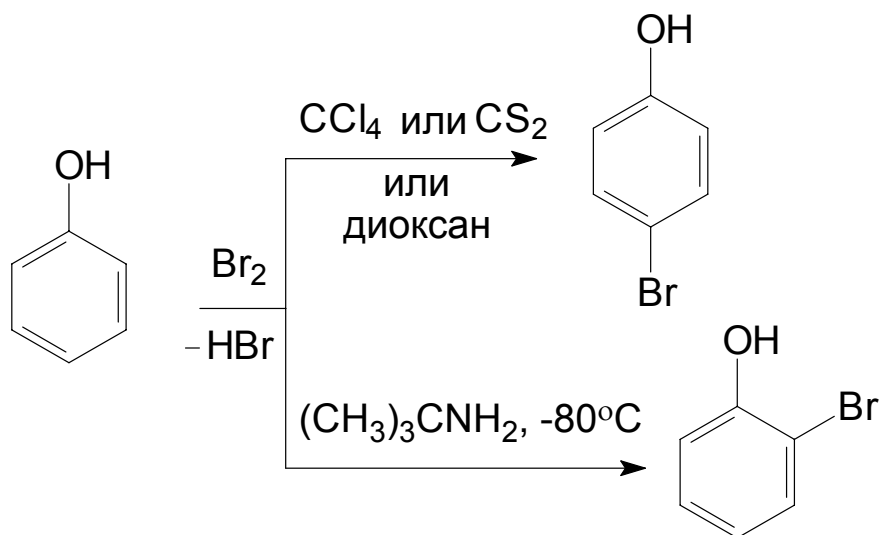


При избытке бромной воды в случае фенолов реакция идет дальше с образованием желтого осадка 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.

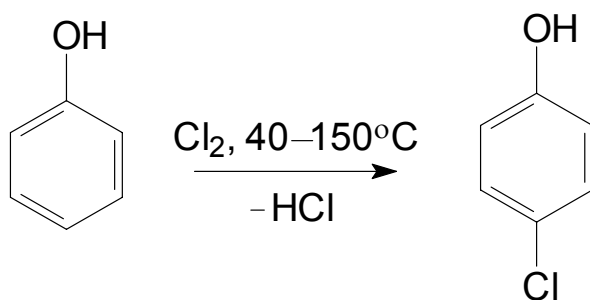


Монобромирование фенола можно осуществить селективно, а именно в *o*-, или в *p*-положения к OH-группе. В неполярном или малополярном растворителе (тетрахлорметане, сероуглероде, диоксане) реакция преимущественно идет по *p*-положению к гидроксильной группе.

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

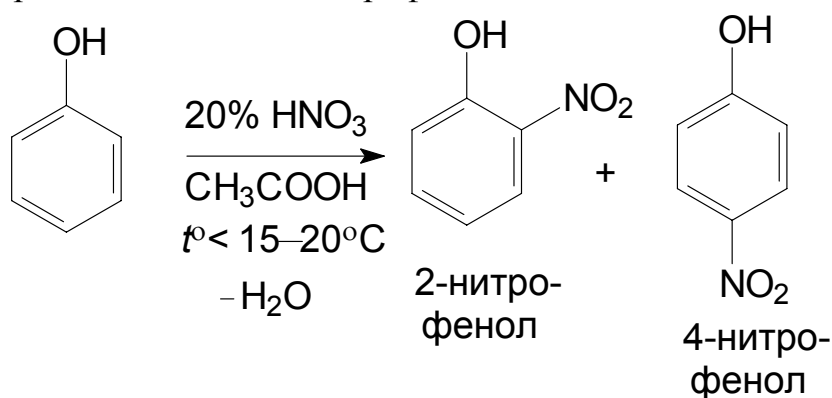


Хлорирование фенола в расплаве без растворителя приводит преимущественно к *p*-изомеру.

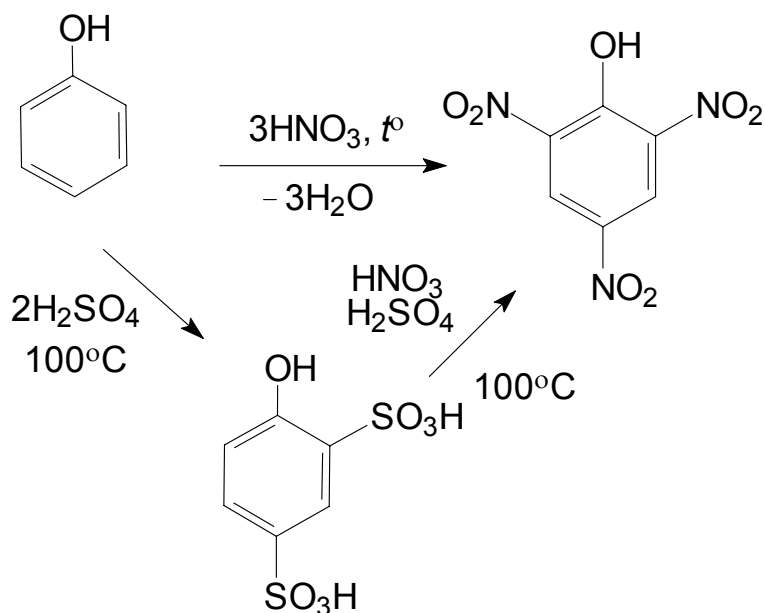


3. Нитрование

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.

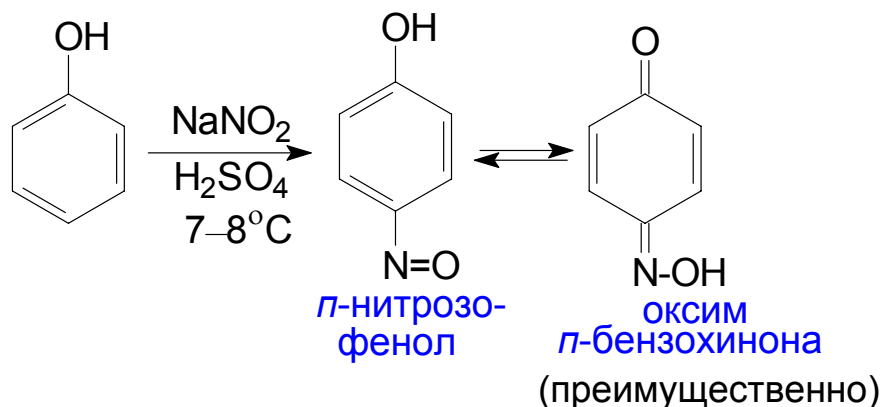


2,4,6,-тринитрофенол (пикриновую кислоту) можно получить прямым нитрованием под действием концентрированной азотной кислоты или через 4-гидроксibenзол-1,3-дисульфоновую кислоту.

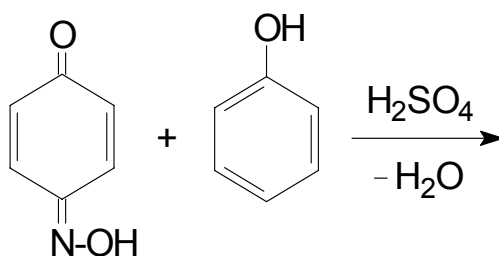


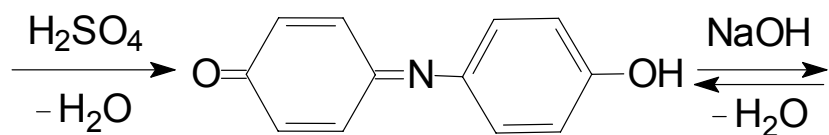
4. Нитрозирование

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

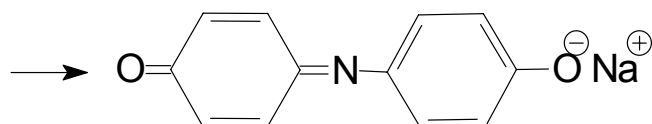


Взаимодействие монооксима *n*-бензохинона с избытком фенола при нагревании в присутствии H_2SO_4 приводит к образованию окрашенных продуктов и является качественной реакцией на фенолы со свободным *n*-положением (проба Либермана, 1874 г.).





индофенол, розово-красного цвета

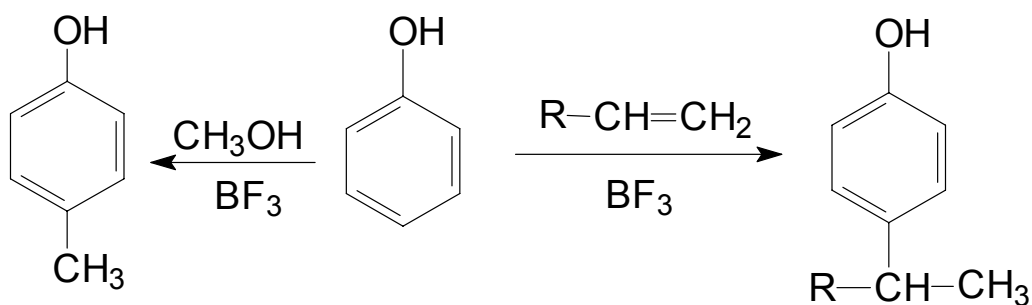


сине-зеленого цвета

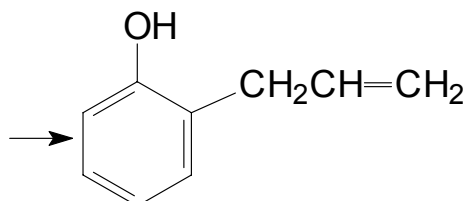
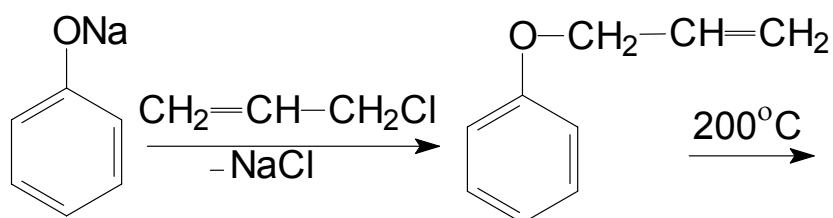
5. Азосочетание фенолов (см. тему «Азо- и diaзосоединения»)

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 *o*-аллилфенолов.

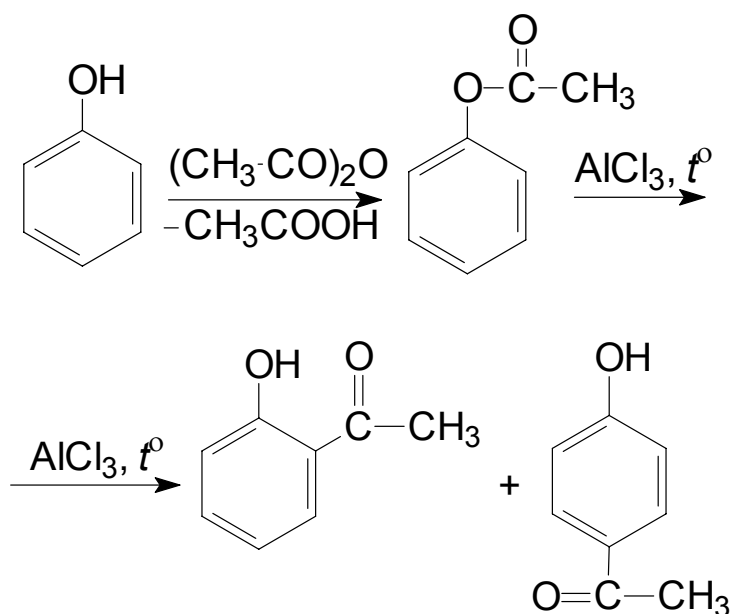


o-аллилфенол

Если оба *o*-положения заняты, то перегруппировка идет в *n*-положение.

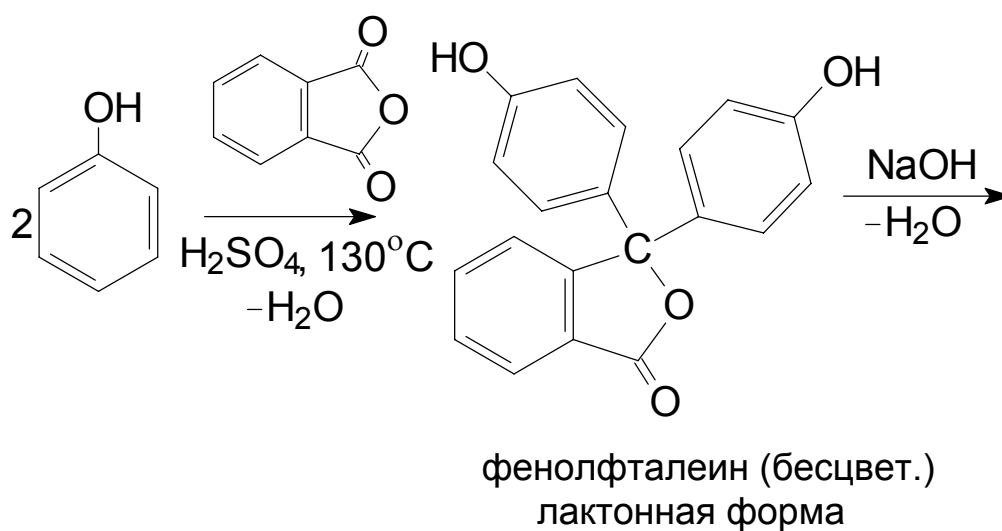
7. С-Ацилирование фенолов

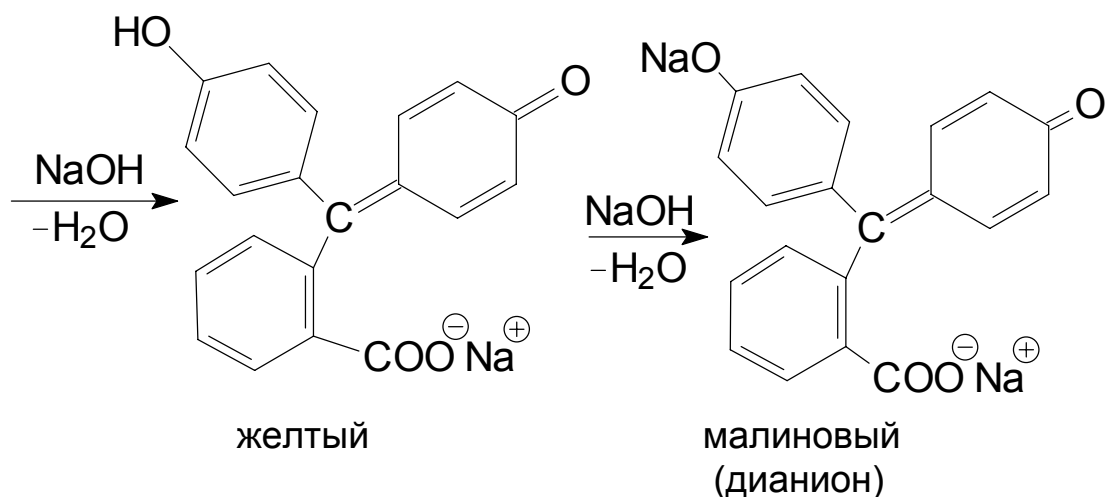
С-Ацилирование фенолов по Фриделю–Крафтсу затруднено из-за образования нерастворимых комплексных солей фенола с хлоридом алюминия AlCl_3 . Для получения С-ацильных производных фенолов используют *перегруппировку Фриса* (1908 г.), для чего сначала проводят О-ацилирование, а затем полученные фенилацилаты нагревают при температуре $140\text{--}180^\circ\text{C}$ в присутствии избытка AlCl_3 .



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

В результате реакции образуется фенолфталеин.



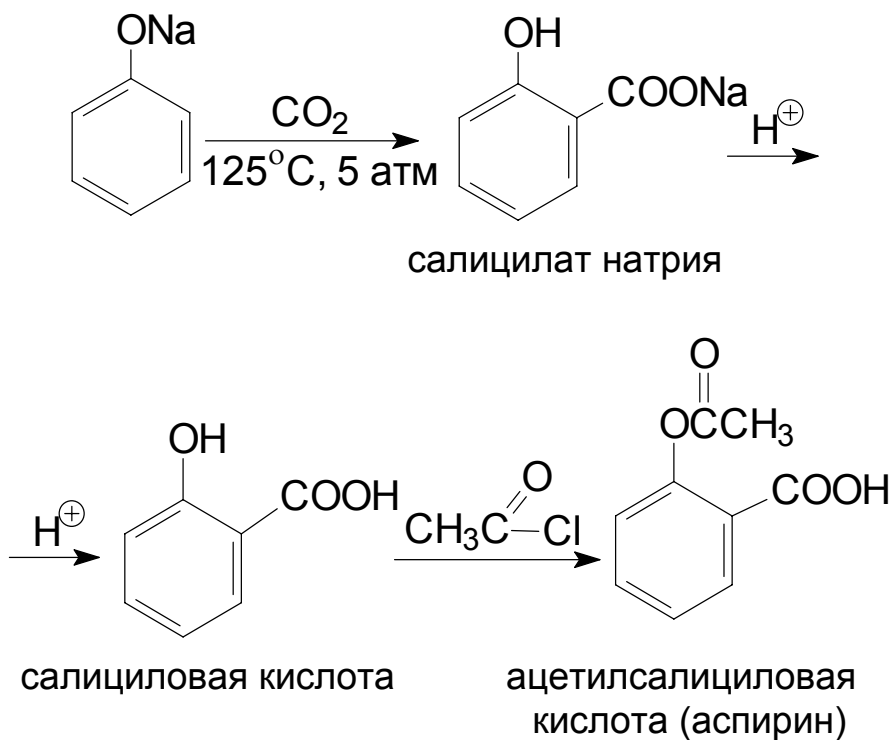


Фенолфталеин применяется как кислотнo-основнoй индикатор, а в медицине – как слабительное средство (пурген).

8. Карбоксилирование фенолов

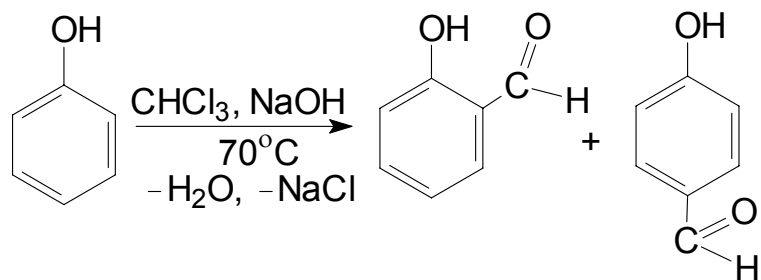
Карбоксилирование фенолов (реакция Кольбе – Шмитта, 1860 г.) является основным способом получения салициловой (2-гидрокисбензойной) кислоты.

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



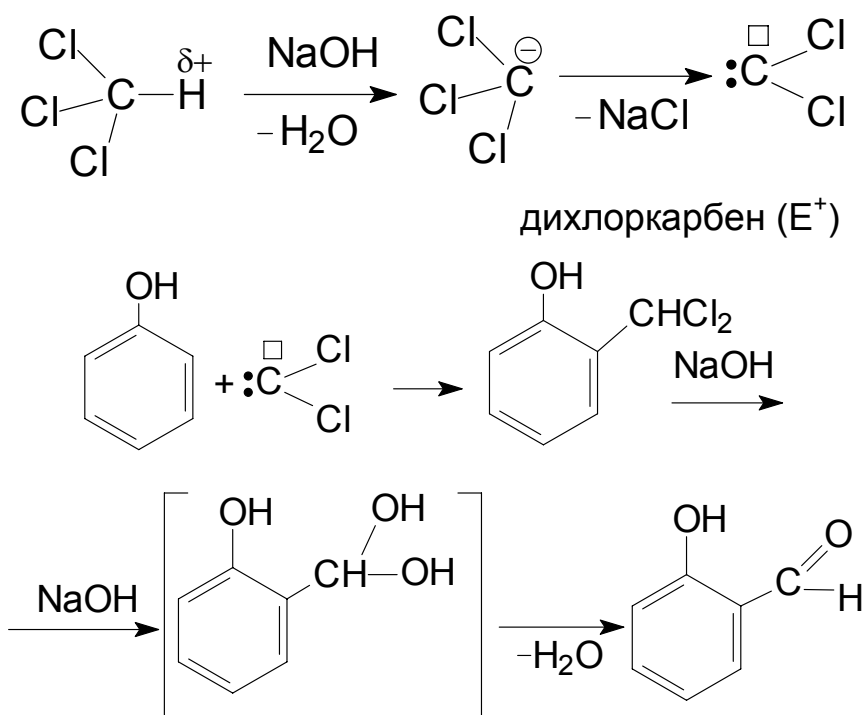
9. Формилирование фенолов (введение формильной группы –CHO)

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

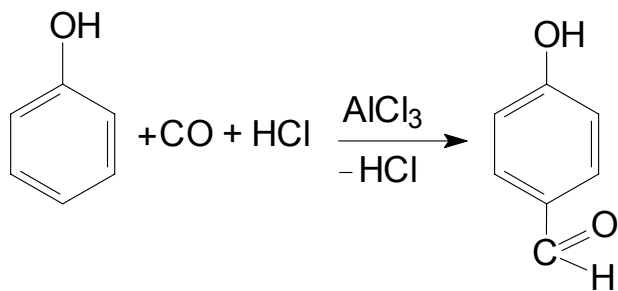


Преимущественно образуется *o*-изомер – салициловый альдегид (2-гидроксибензальдегид).

Механизм.



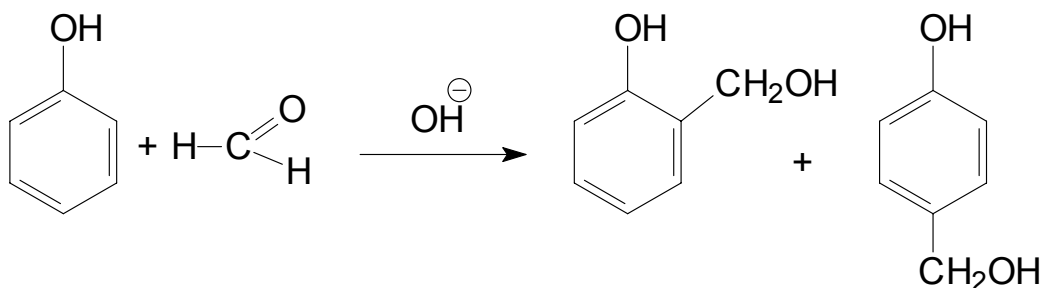
9.2. Реакция Гаттермана – Коха используется в синтезе ароматических альдегидов.



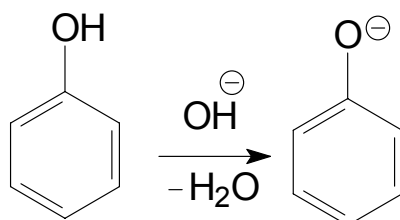
10. Реакция фенола с формальдегидом (гидроксиметилирование)

Протекает в присутствии кислотных или основных катализаторов.

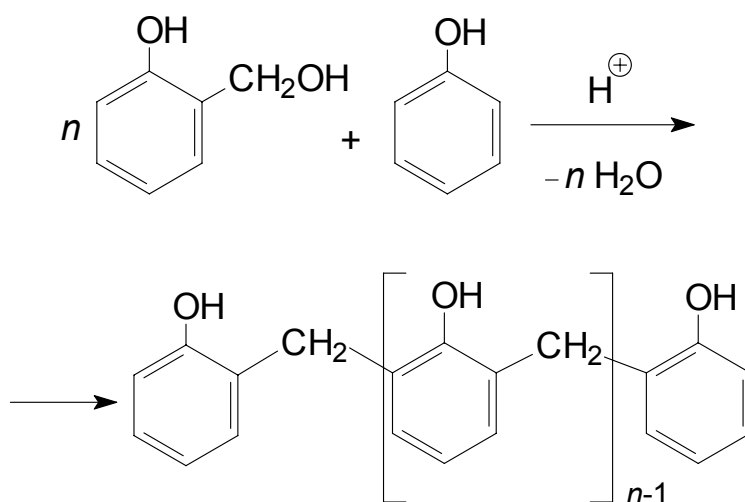
В щелочной среде возможно введение одной гидроксиметильной группы с образованием 2- и 4-гидроксиметилфенолов.



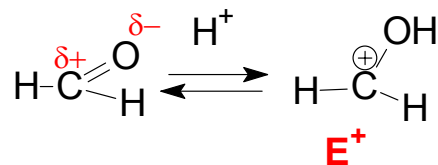
Роль катализатора: в щелочной среде образуется активная форма субстрата.



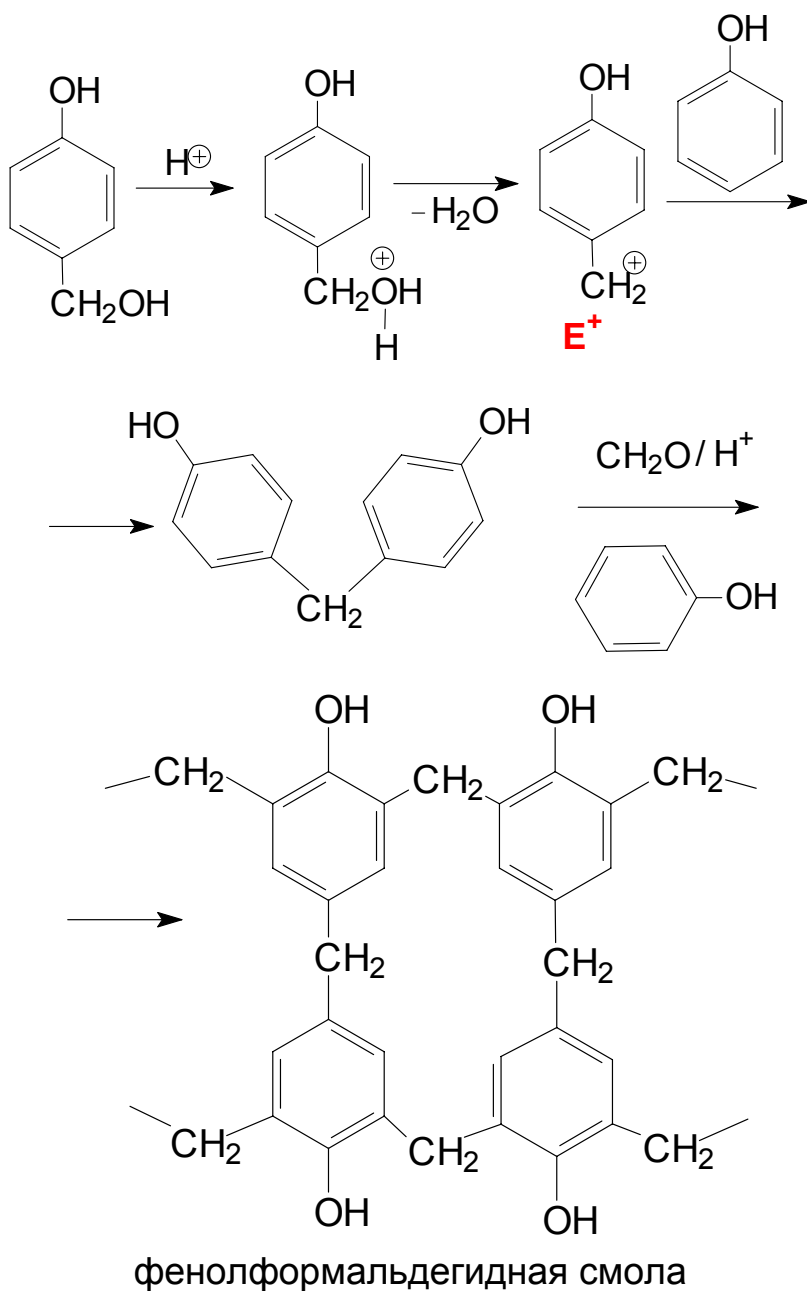
В кислой среде в результате взаимодействия формальдегида с небольшим избытком фенола образуются новолаки – низкомолекулярные смолы линейного строения ($n = 10-12$).



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

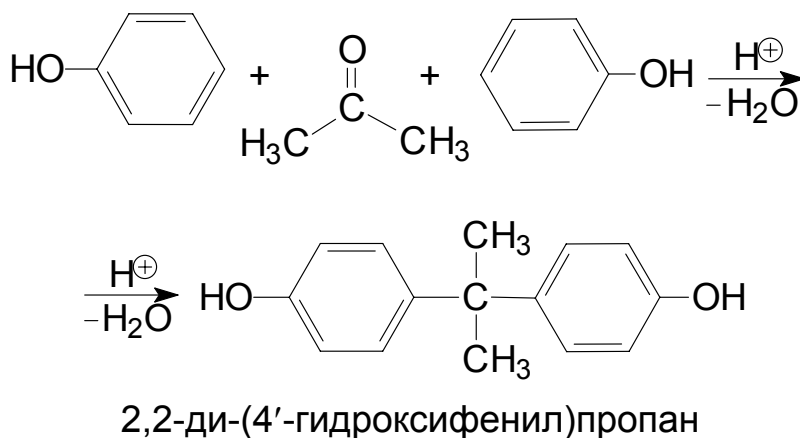


При взаимодействии фенола с эквимольным количеством или избытком формальдегида образуется продукт поликонденсации – резол, который по структуре напоминает новолак. При нагревании (130–150°C) резола происходит сшивание полимерных цепей с образованием фенолформальдегидных смол с сетчатой структурой (резит).



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

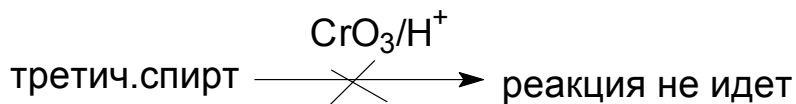
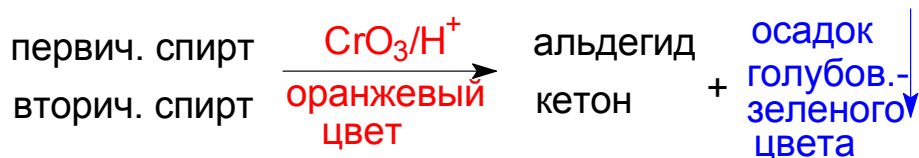
К таким пробам относятся:

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

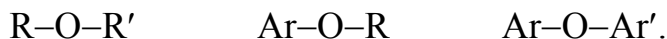
7. **Пирокатехин** (1,2-дигидроксибензол), его монометилловый эфир (гваякол) и диметилловый эфир (вератрол) применяются в производстве лекарств и душистых веществ.

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).

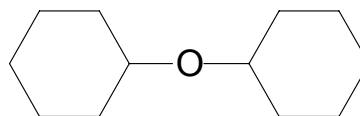
Различают:

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

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



диэтиловый эфир
этоксидэтан



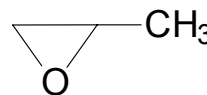
дициклогексильовый эфир

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

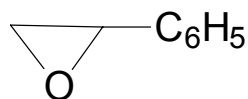
Трехчленные циклы с одним О-атомом называются эпоксидами или оксиранами.



оксиран
эпоксидэтан
этиленоксид (оксид этилена)
оксациклопропан



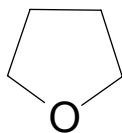
метилоксиран
эпоксипропан
пропиленоксид



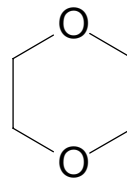
фенилоксиран
(оксид стирола)



оксетан
оксациклобутан

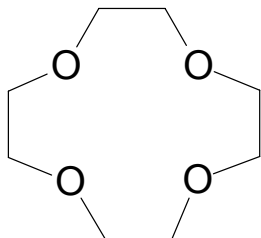


тетрагидрофуран (ТГФ)
оксациклопентан

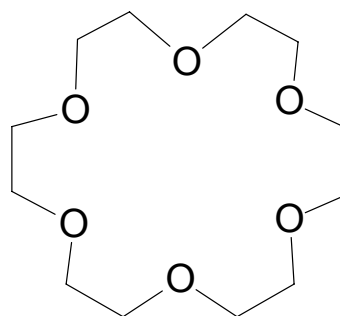


1,4-диоксолан
диоксан

Краун-эфиры – 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).

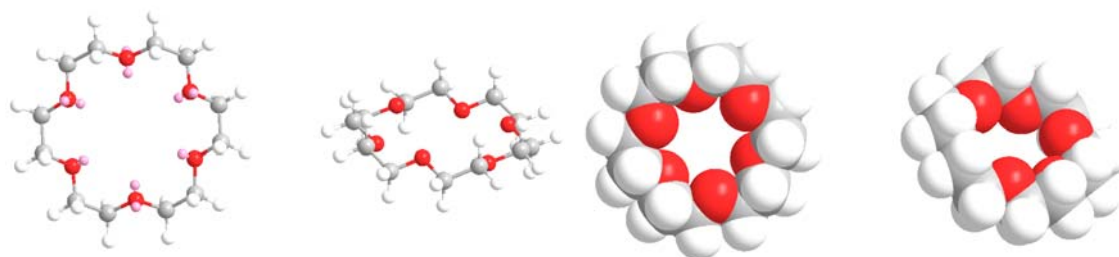
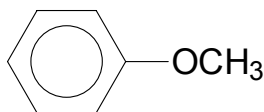


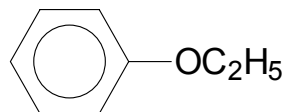
Рис. 4. Шаростержневые и полусферические модели 18-краун-6

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

2.1. Алкилариловые эфиры $Ar-O-R$.

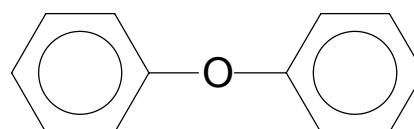
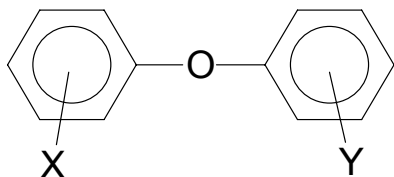


метоксибензол (анизол)



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 $C_{sp}-O$

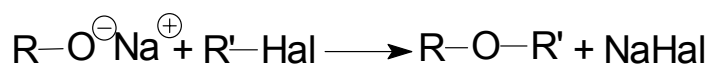
Алкилалкиниловые эфиры $R-C\equiv C-OR'$, например:



§ 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

1. Синтез алифатических эфиров

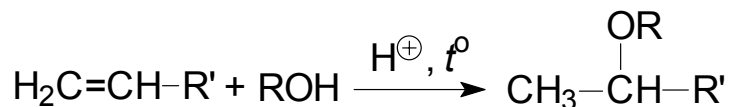
1.1. Реакция Вильямсона (см. тему «Спирты и фенолы»).



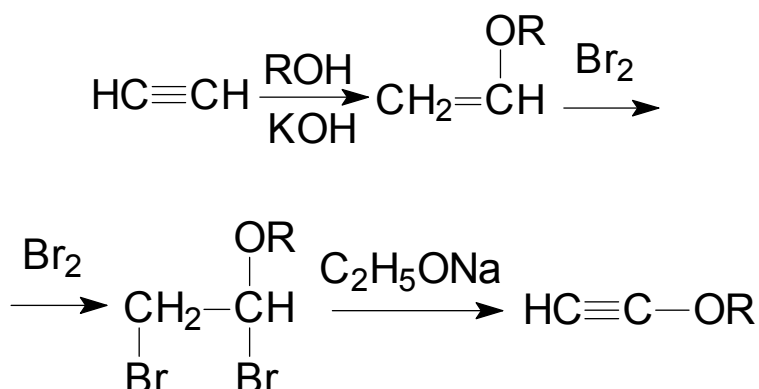
1.2. Межмолекулярная дегидратация первичных спиртов является одним из важнейших способов получения симметричных эфиров (см. тему «Спирты и фенолы»).

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.



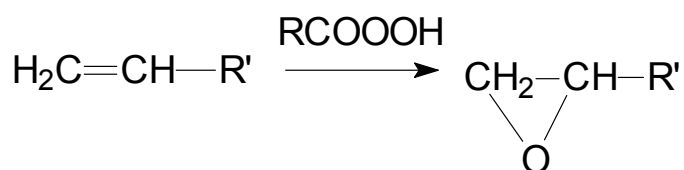
Присоединение спиртов к алкинам в присутствии KOH позволяет получить виниловые или алкиниловые эфиры (промышленный способ синтеза).



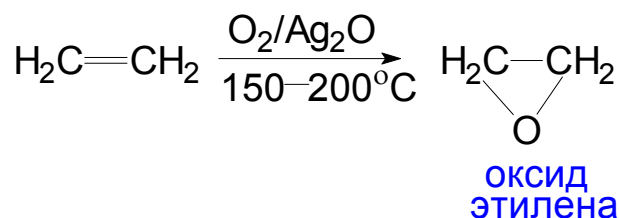
2. Синтез циклических эфиров

2.1. Синтез эпоксидов (оксиранов).

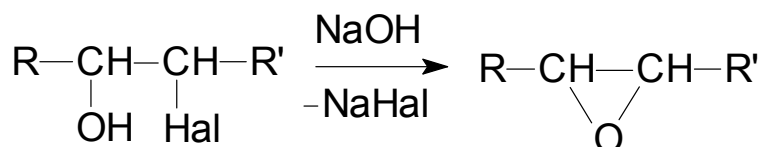
1) Эпоксидирование алкенов. В лаборатории эту реакцию проводят надкислотами (реакция Прилежаева, 1908 г.).



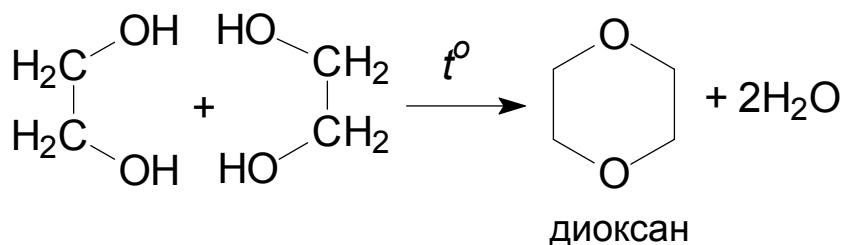
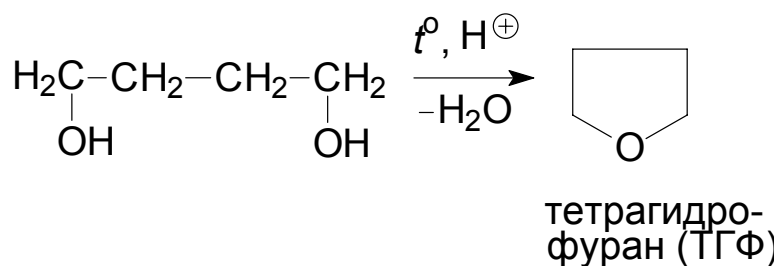
В промышленности этиленоксид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора.



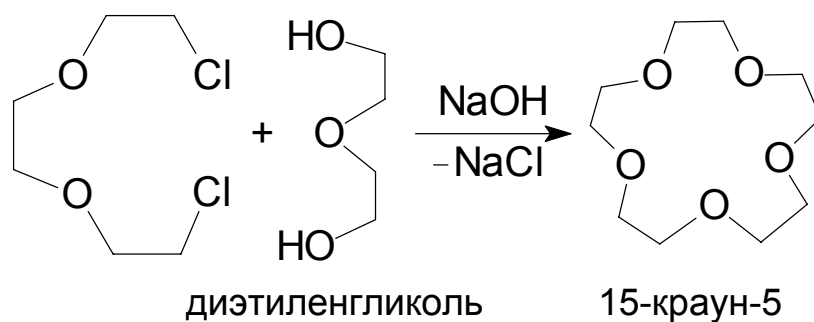
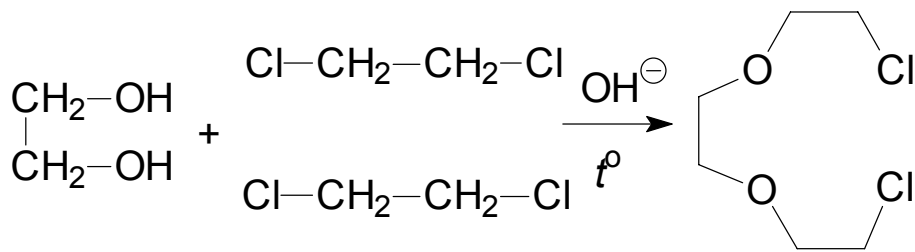
2) Из галогенгидринов под действием щелочей.



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

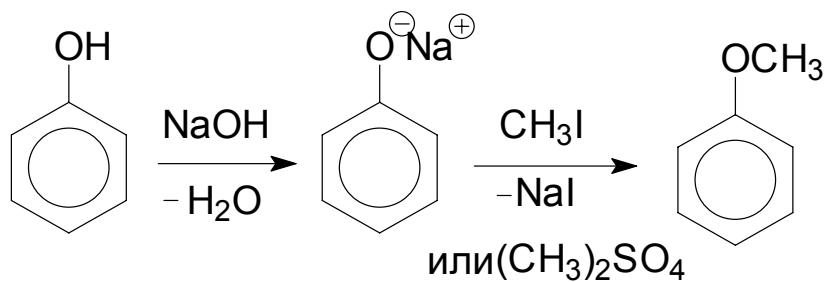


2.3. Синтез краун-эфиров, как правило, реализуется с использованием этиленгликоля и его производных.

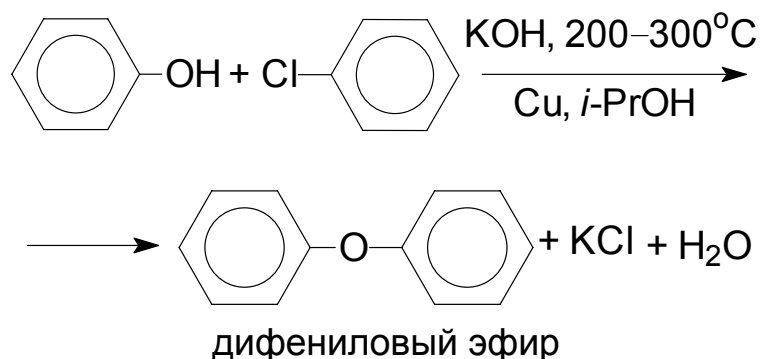


3. Синтез ариловых эфиров

3.1. Алкилфениловые эфиры получают алкилированием фенолов.



3.2. **Диарилловые эфиры** получают по реакции Ульмана (1905 г.) взаимодействием аралгалогенидов с фенолами в присутствии меди (или Cu_2Cl_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.

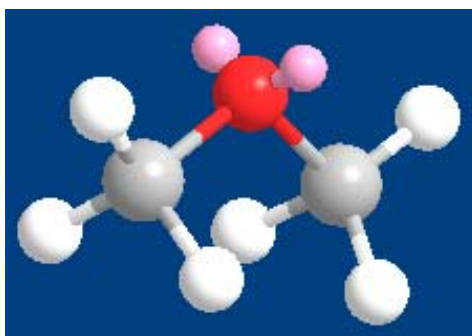
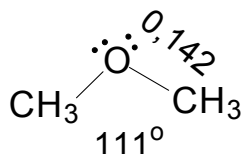


Рис. 5. Шаростержневая модель диметилового эфира

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

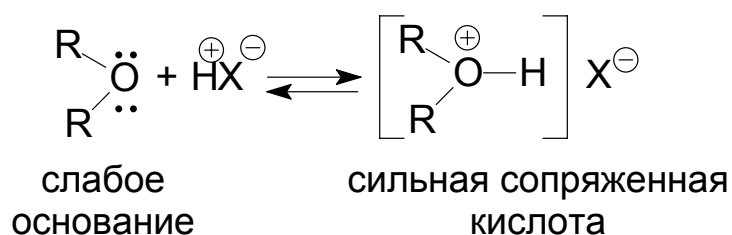
Характерны реакции с участием:

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

1. Реакции с участием О-атома

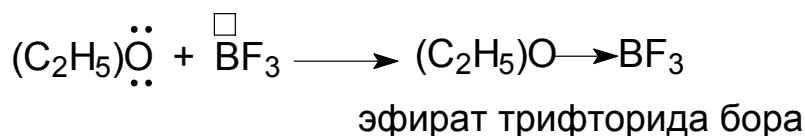
Благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома кислорода эфиры могут присоединять протон или быть донорами электронной плотности, т. е. обладают основностью. Основность эфиров проявляется в реакциях с минеральными кислотами или кислотами Льюиса. При протонировании эфиров образуются диалкилгидроксониевые 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 (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_2 , 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.

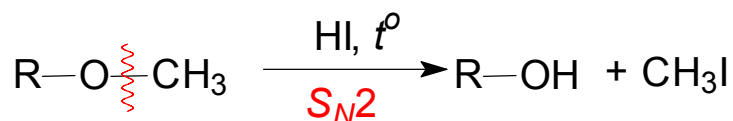
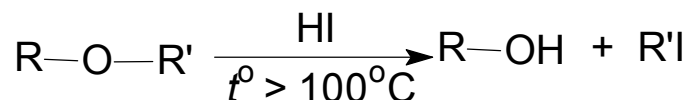
2. Реакции с участием связи C–O

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

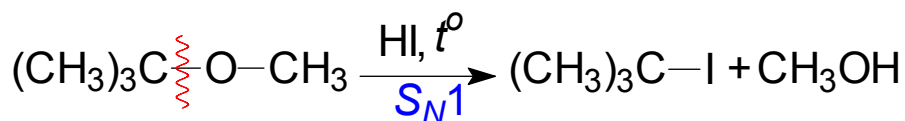
- 1) концентрированной иодоводородной (57%) или бромоводородной (48%) кислотой при нагревании ($t^\circ > 100^\circ\text{C}$);
- 2) кислот Льюиса;
- 3) металлического натрия или лития (Шорыгин, 1910 г.).

2.1. Диалкиловые эфиры.

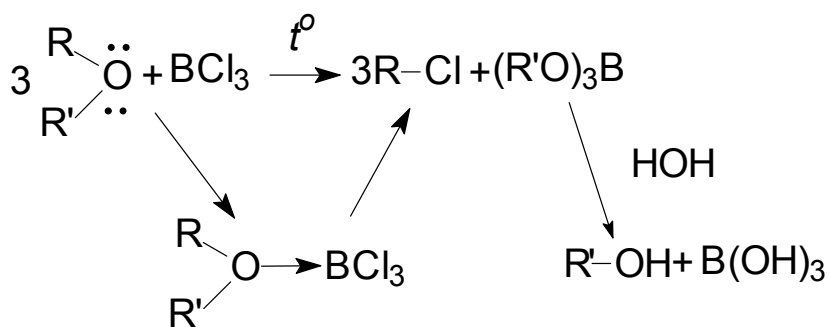
2.1.1. Реакция с HI или HBr. В несимметричных диалкиловых эфирах нуклеофильной атаке преимущественно подвергается стерически менее затрудненный реакционный центр.



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

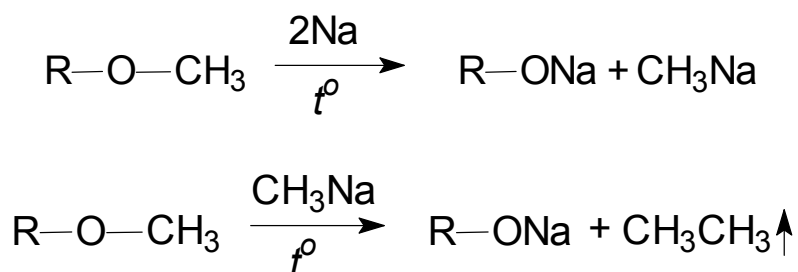


2.1.2. Расщепление связи С–О кислотами Льюиса.



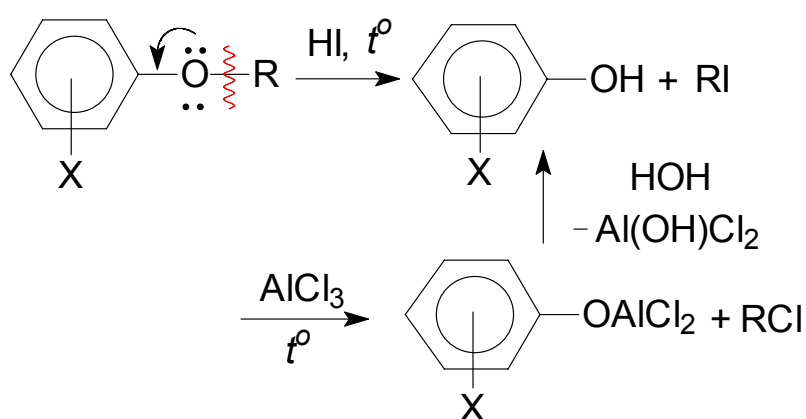
При действии более сильных кислот Льюиса ($\text{BF}_3 + \text{HF}$, $\text{SbF}_5 + \text{HF}$) образуются карбокатионы, которые подвергаются перегруппировкам.

2.1.3. Расщепление связи С–О в простых эфирах натрием или литием (П. П. Шорыгин, 1910 г.):

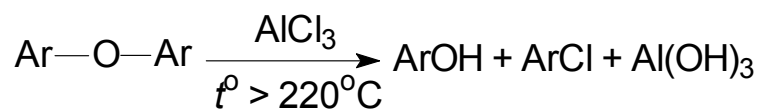


2.2. Алкилариловые эфиры.

Связь R–O более полярна, чем в диалкиловых эфирах, и хорошо расщепляется под действием HI (конц.), Na (мет.) или кислот Льюиса. В алкилфениловых эфирах всегда расщепляется связь C–Alk с образованием фенола и иодалкана.

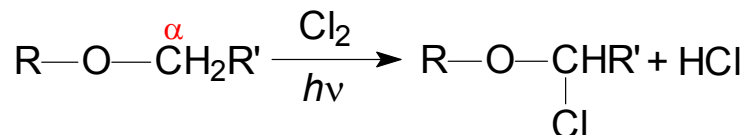


2.3. Диарилловые эфиры очень устойчивы и расщепляются только при действии сильных кислот Льюиса и высоких температур ($> 220^\circ\text{C}$).

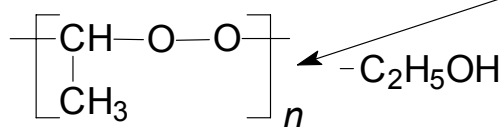
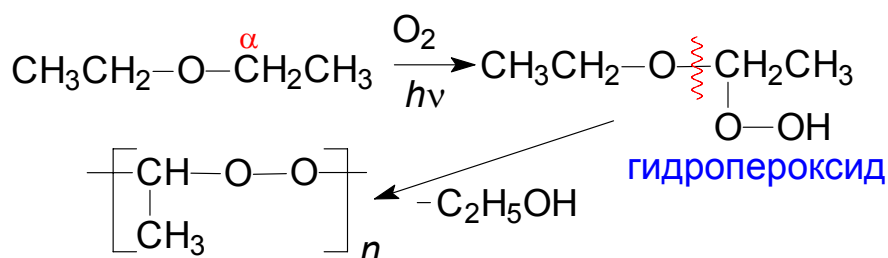


3. Реакции по углеводородному остатку

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

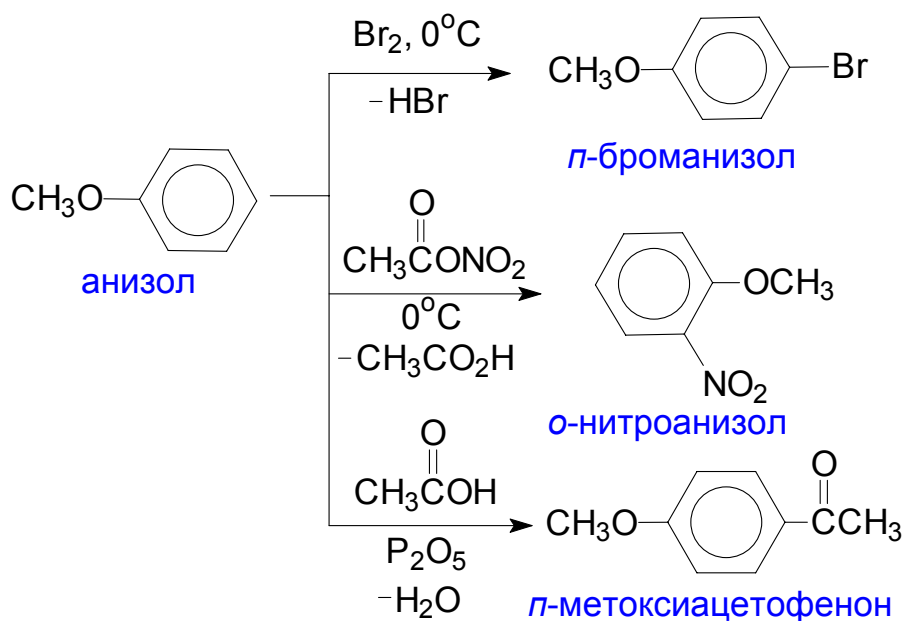


Диалкиловые эфиры на свету медленно окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидов. Последние при хранении полимеризуются в полимерные пероксиды.



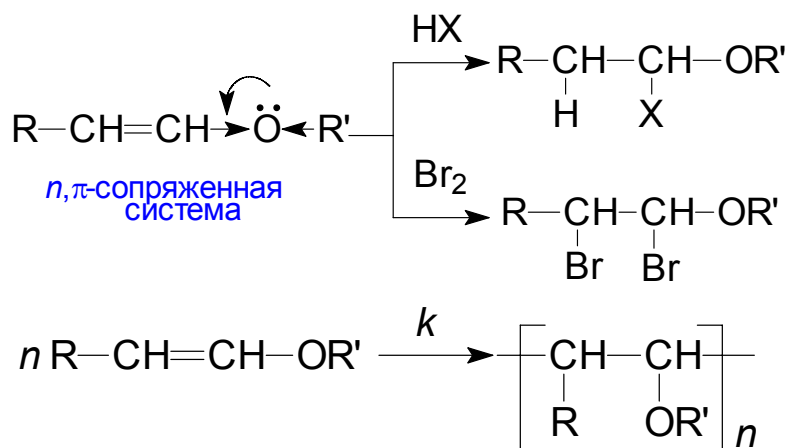
полимерный пероксид

3.2. Реакции алкилариловых эфиров 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 +M-эффекта алкокси-группы.



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

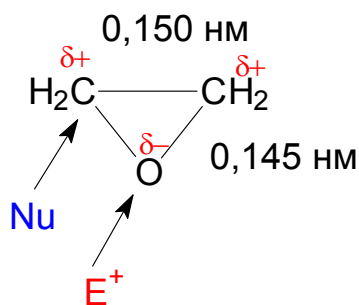
§ 5. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

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 C–O.

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



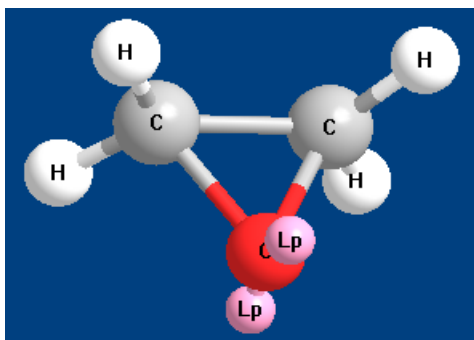
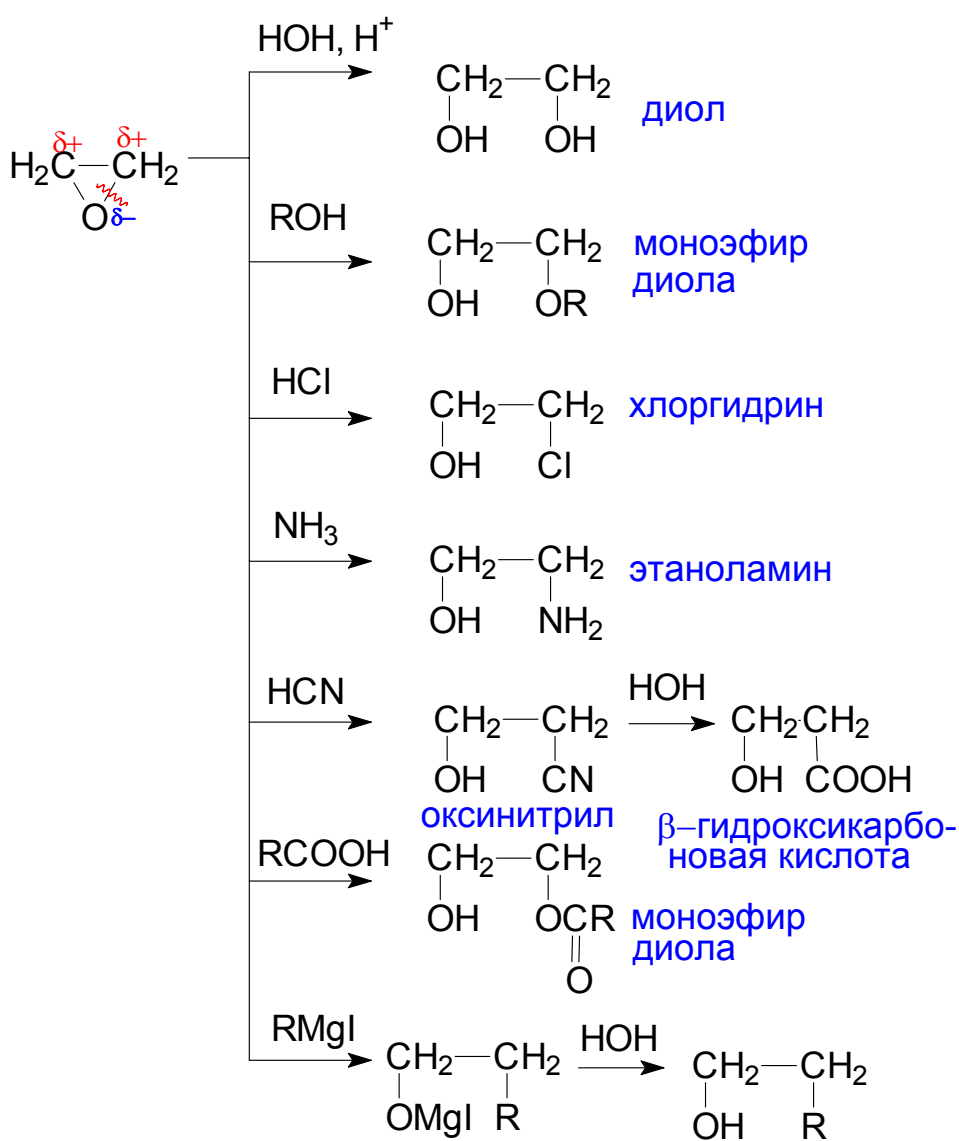


Рис. 6. Шаростержневая модель этиленоксида

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).

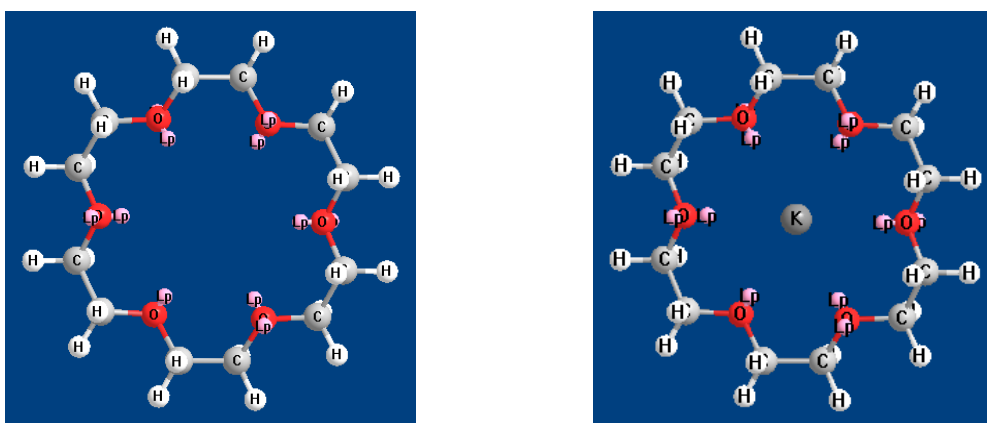
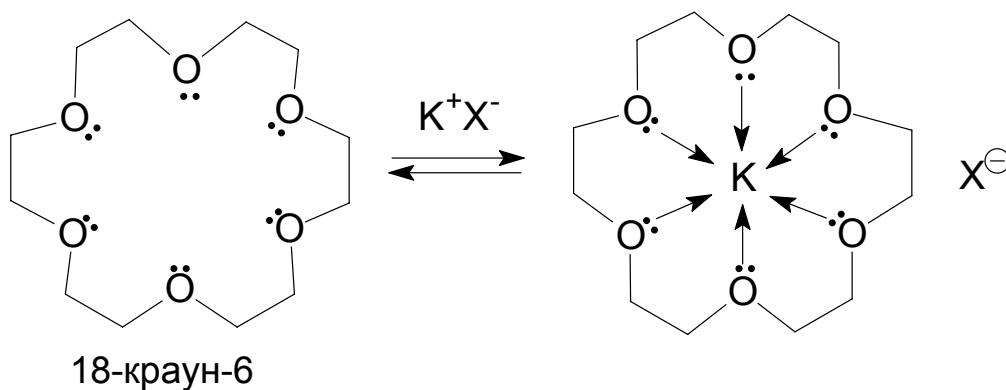


Рис. 7. Образование комплекса катиона калия и 18-краун-6 с использованием шаростержневых моделей

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.

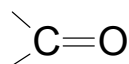
2.4. Полиглимы – диметиловые эфиры ди- и триэтиленгликоля.

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

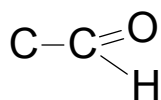
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

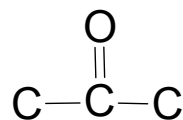
Альдегиды и кетоны – это производные углеводородов, которые содержат карбонильную функциональную группу, т. е. являются карбонильными соединениями.



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



альдегиды



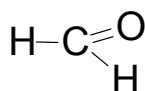
кетоны

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

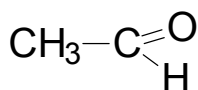
Альдегиды и кетоны также классифицируют в зависимости от строения УВ-радикала и по типу гибридизации С-атома, связанного с карбонильной группой.

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

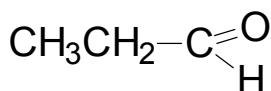
1.1. Алифатические карбонильные соединения.



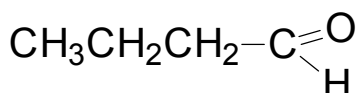
метаналь
муравьиный альдегид
формальдегид



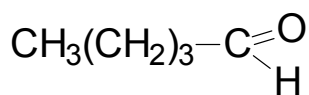
этаналь
уксусный альдегид
ацетальдегид



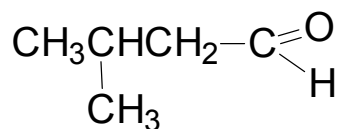
пропаналь
пропионовый альдегид
метилуксусный альдегид



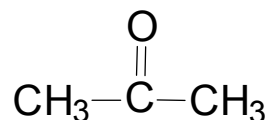
бутаналь
масляный альдегид
этилуксусный альдегид



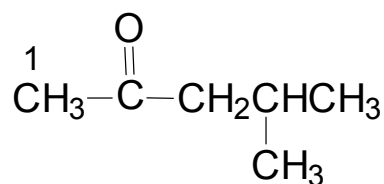
пентаналь
валерьяновый альдегид
пропилуксусный альдегид



3-метилбутаналь
изовалерьяновый альдегид
изопропилуксусный альдегид

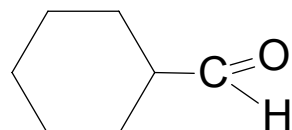


пропанон
диметилкетон
ацетон

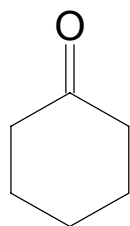


4-метилпентан-2-он
метилизобутилкетон

1.2. Циклические карбонильные соединения.



циклогексилметаналь
циклогексанкарбальдегид

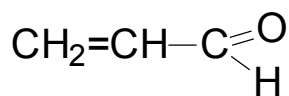


циклогексанон

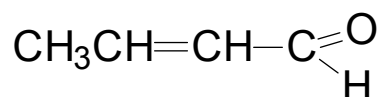
2. Соединения, содержащие связь $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}=\text{O}$

2.1. Аليفатические ненасыщенные карбонильные соединения:

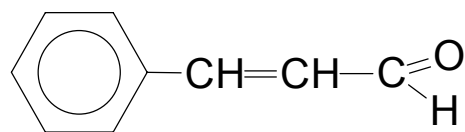
Альдегиды



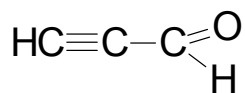
пропеналь
акролеин



бут-2-еналь
кротоновый альдегид

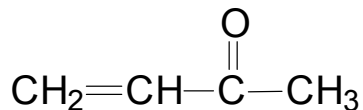


3-фенилпроп-2-еналь
коричный альдегид

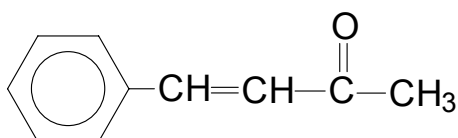


пропиаль
пропаргиловый альдегид

Кетоны

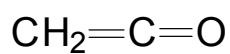


бут-3-ен-2-он
метилвинилкетон

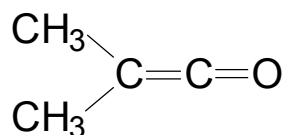


4-фенилбут-3-ен-2-он

Кетены

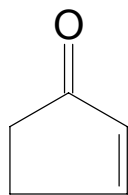


кетен

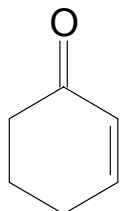


диметилкетен

2.2. Циклические ненасыщенные карбонильные соединения.

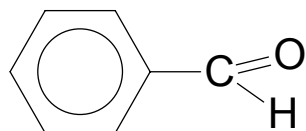


2-циклопентенон

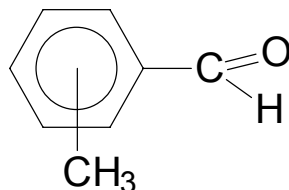


2-циклогексенон

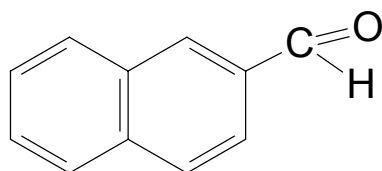
2.3. Ароматические карбонильные соединения.



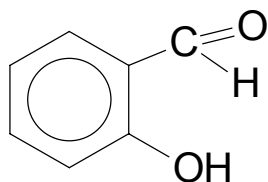
бензальдегид



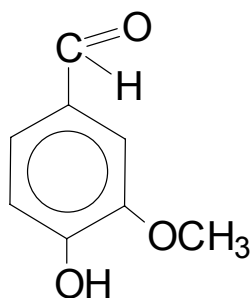
о-
м- } Толуиловый альдегид
п-



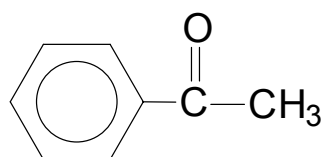
2-нафталинкарбальдегид



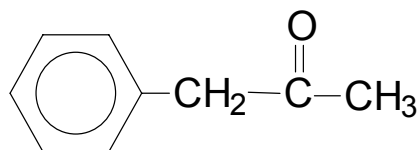
салициловый альдегид
2-гидроксибензальдегид



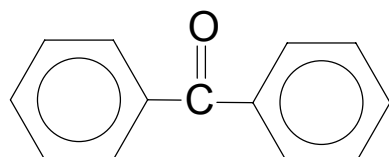
ванилин
4-гидрокси-3-метокси-
бензальдегид



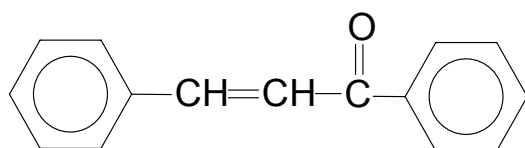
метилфенилкетон
ацетофенон



метилбензилкетон

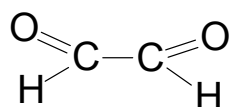


дифенилкетон

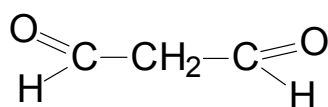


1,3-дифенилпропенон
халкон

3. Дикарбонильные соединения



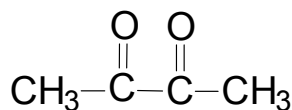
этандиаль
глиоксаль



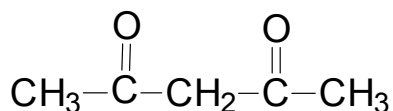
пропандиаль
малоновый альдегид



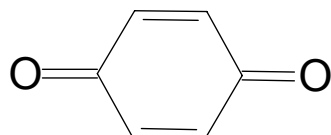
терефталевый альдегид



диацетил
бутандион-2,3



ацетилацетон
пентандион-2,4

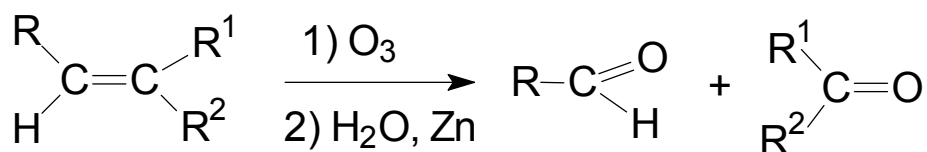


1,4-бензохинон

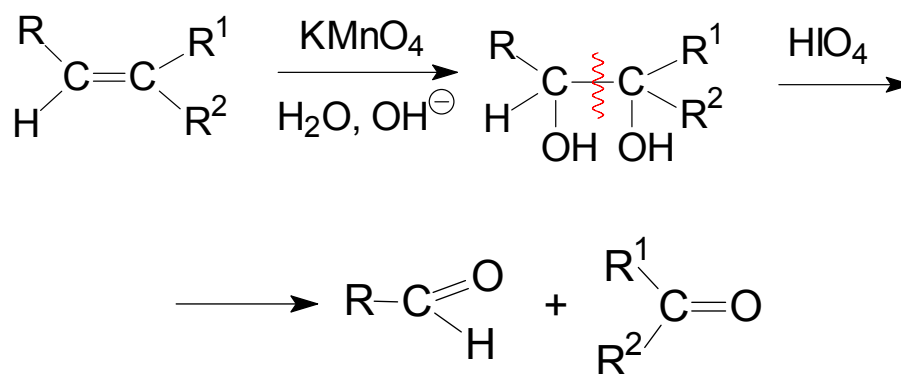
§ 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Окисление алкенов

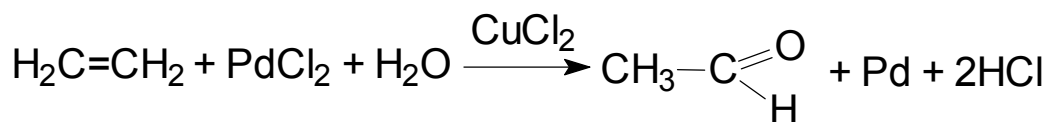
1.1. Озонирование (см. тему «Непредельные углеводороды»).



1.2. Цис-гидроксилирование алкенов с последующим расщеплением образующегося диола иодной кислотой HIO_4 или тетраацетатом свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$.

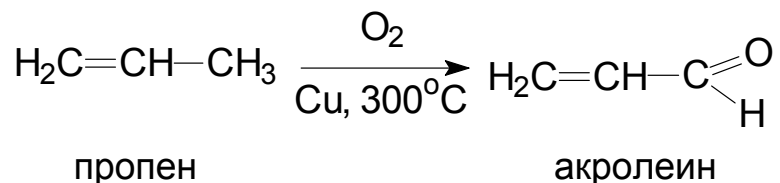


1.3. Окисление алкенов хлоридом палладия (см. тему «Непредельные углеводороды»).



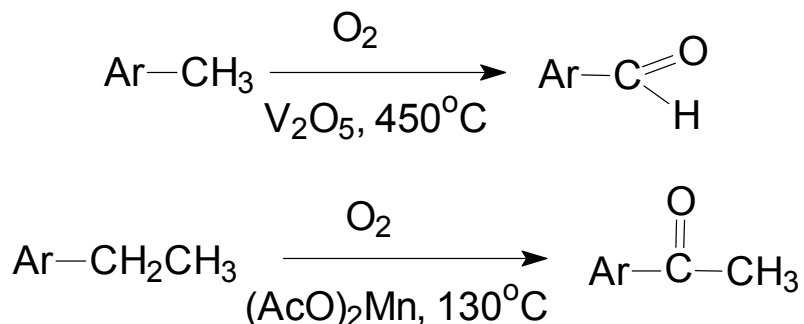
Реакцию используют для промышленного получения уксусного альдегида (Вакер-процесс).

2. Аллильное окисление



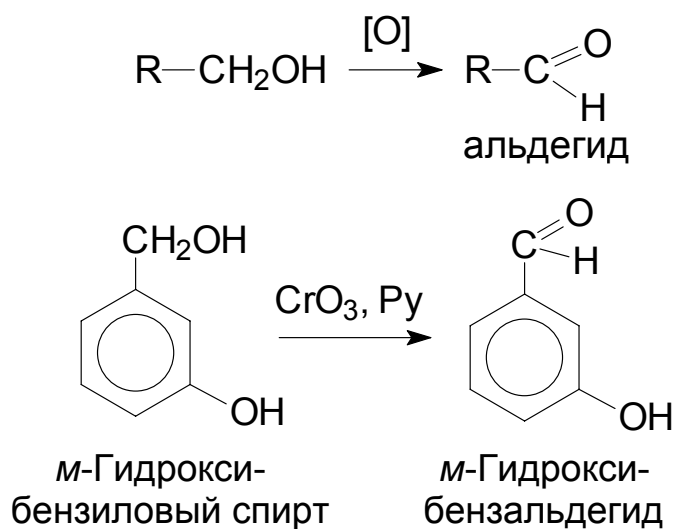
3. Окисление боковой цепи ароматических соединений

Окисление позволяет получать ароматические альдегиды и кетоны.

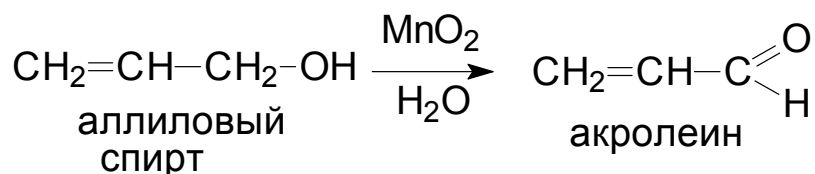


4. Окисление и дегидрирование спиртов (см. тему «Спирты и фенолы»)

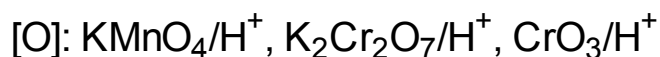
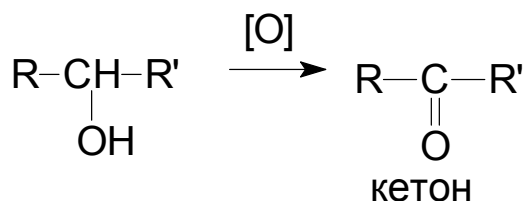
Окисление первичных спиртов до альдегидов лучше проводить с помощью окислителей, содержащих Cr(VI): CrO₃/Py, CrO₃/CH₃COOH, H₂CrO₄.



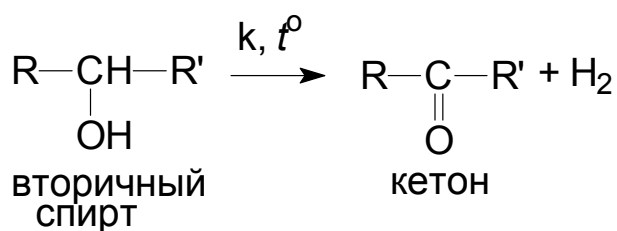
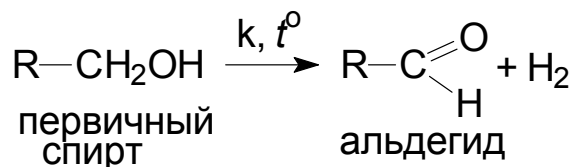
Использование мягких окислителей позволяет провести селективное окисление аллиловых спиртов в ненасыщенные альдегиды при сохранении связи C=C.



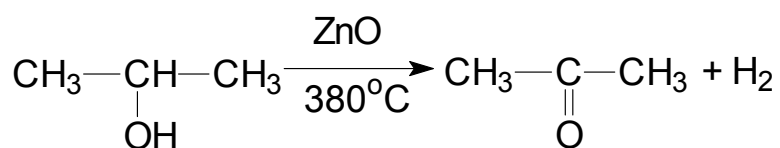
Кетоны получают при окислении вторичных спиртов, при этом возможно использование более жестких окислителей.



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

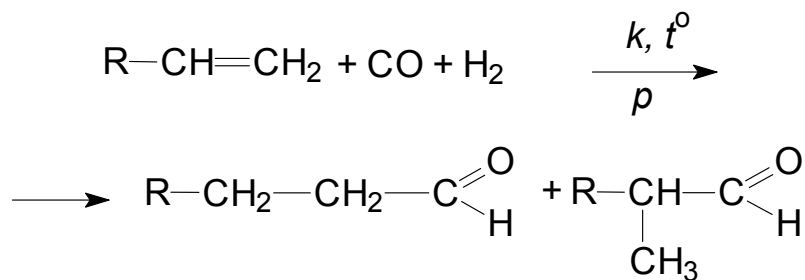


На этой реакции основан промышленный способ получения ацетона.



5. Реакции присоединения

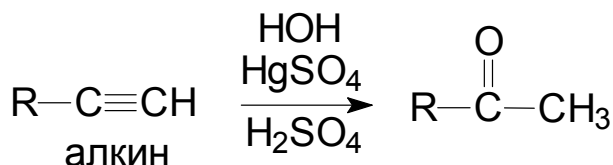
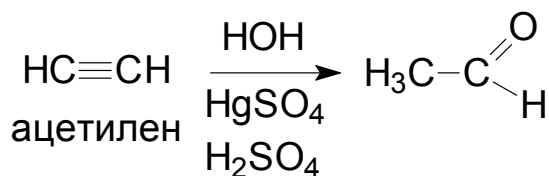
5.1. Оксосинтез.



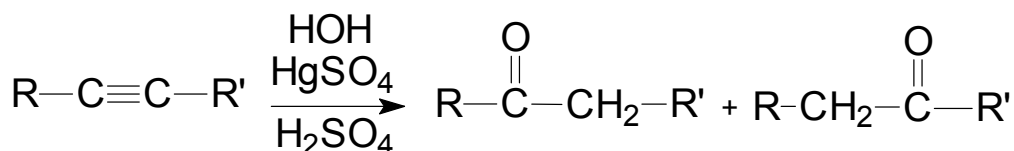
$$k = \text{HCo(CO)}_4, t^\circ = 90\text{--}150^\circ\text{C}, \rho = 10\text{--}30 \text{ Мпа}$$

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.

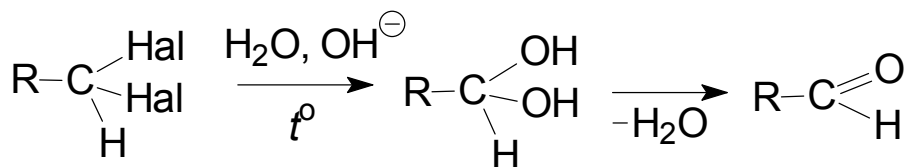


Если $\text{R} \neq \text{R}'$, то из диалкилацетилена, получают смесь кетонов.

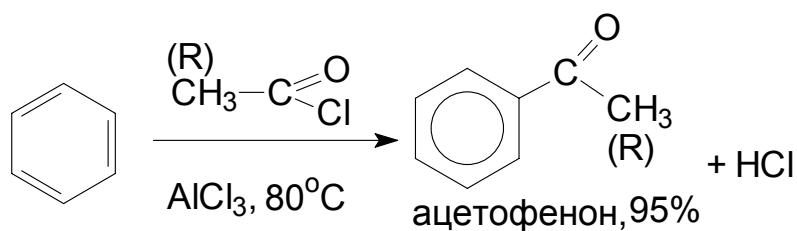


6. Гидролиз гем-дигалогенопроизводных углеводородов

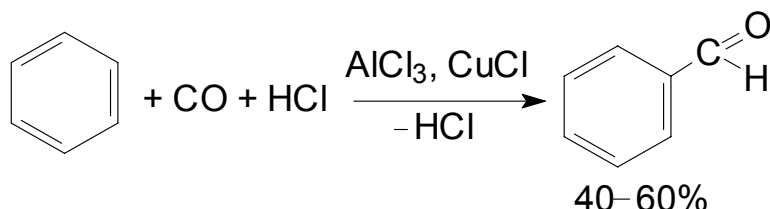
Гидролиз гем-дигалогенопроизводных углеводородов первоначально приводит к образованию гем-диолов, которые неустойчивы и самопроизвольно подвергаются дегидратации с образованием соответствующего карбонильного соединения.



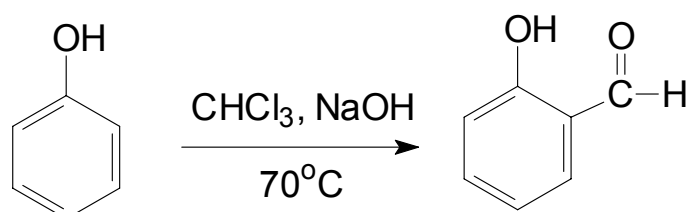
гем-дигалогенопроизводное гем-диол (неуст.) альдегид



8.2. Реакция Гаттермана – Коха – формилирование аренов.



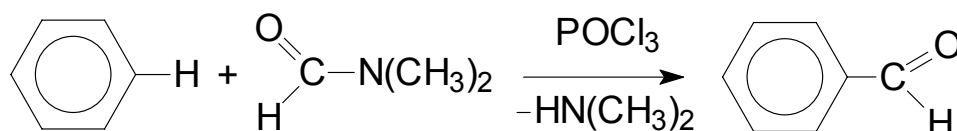
8.3. Реакция Раймера – Тимана (см. тему «Спирты и фенолы»):



салициловый альдегид
2-гидроксибензальдегид

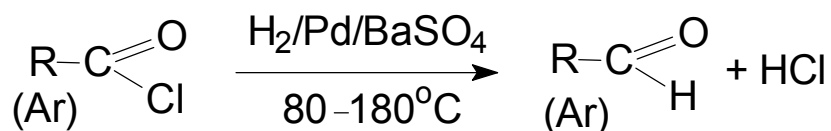
В условиях реакции преимущественно образуется *o*-изомер.

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

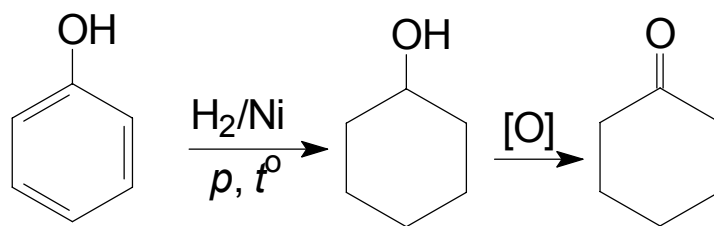


9. Реакции восстановления

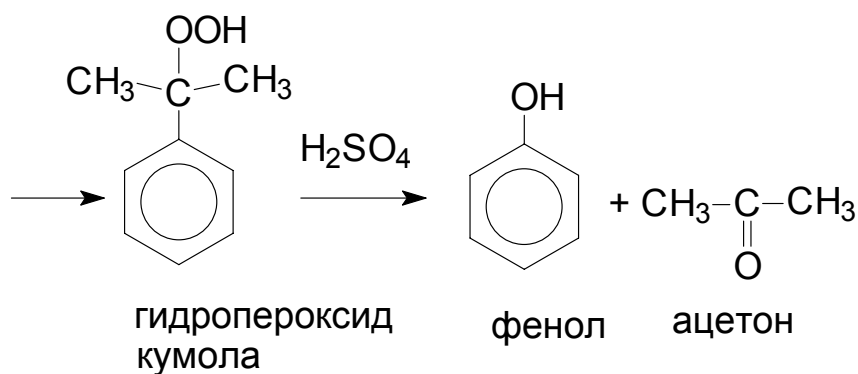
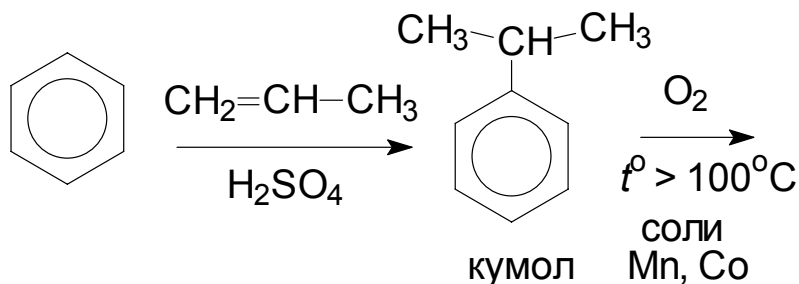
9.1. Реакция Роземунда – каталитическое гидрирование хлорангидридов карбоновых кислот с образованием альдегидов.



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

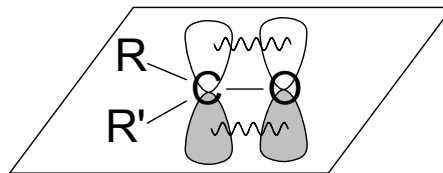
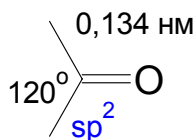
Формальдегид – газ; другие низшие алифатические альдегиды и кетоны – бесцветные жидкости со своеобразным запахом; высшие – твердые вещества, могут быть окрашены в желтоватый цвет. С₁-, С₂-альдегиды и ацетон хорошо растворимы в воде, с увеличением числа С-атомов растворимость в воде понижается, плотность <1.

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

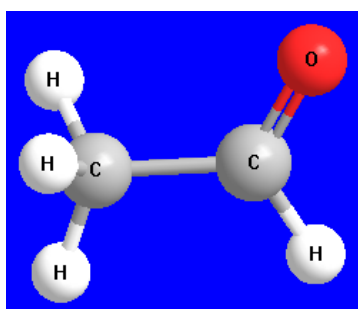
Альдегиды и кетоны имеют температуру кипения ниже соответствующих карбоновых кислот, так как не образуют ассоциатов.

2. Строение карбонильной группы

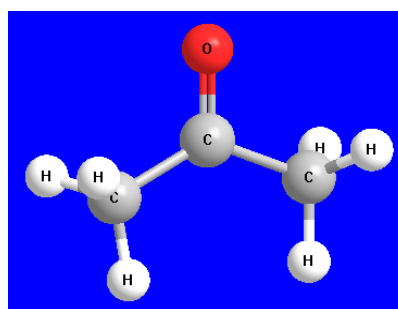
Атом углерода карбонильной группы находится в sp^2 -гибридном состоянии, следовательно его σ -связи расположены в одной плоскости под углом примерно 120° . Длина $C=O$ связи составляет $0,134$ нм.



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



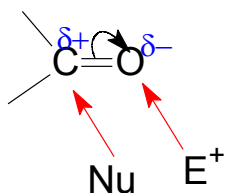
a



б

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

3. Характеристика реакционной способности



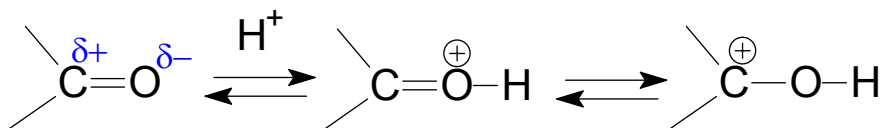
Для карбонильной группы характерны:

- 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

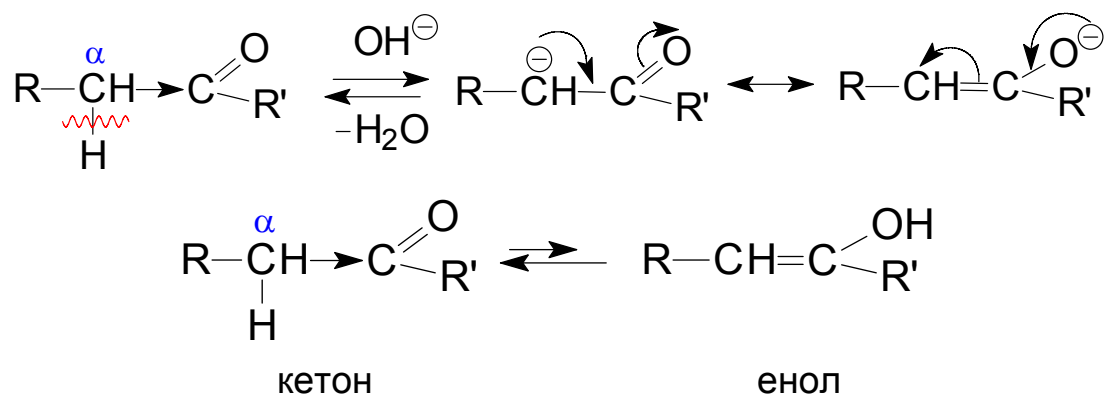
Присоединение протона идет по атому кислорода карбонильной группы, который является электроноизбыточным центром за счет смещения π -электронов и наличия двух неподеленных электронных пар.



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 α -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, π -сопряженной системы.

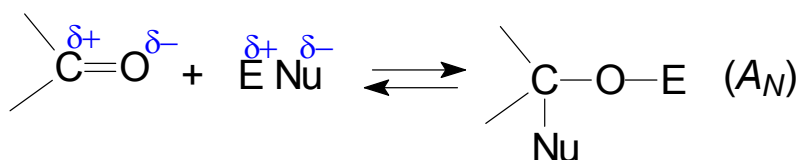


Перемещение протона и перераспределение электронной плотности приводит к образованию енола, который находится в динамическом равновесии с термодинамически более устойчивой кето-формой (явление кето-енольной таутомерии).

§ 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

1. Общая схема и механизм

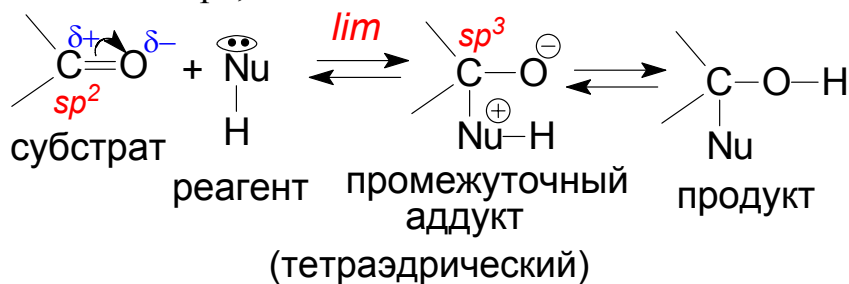
Все реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе протекают по общей схеме.



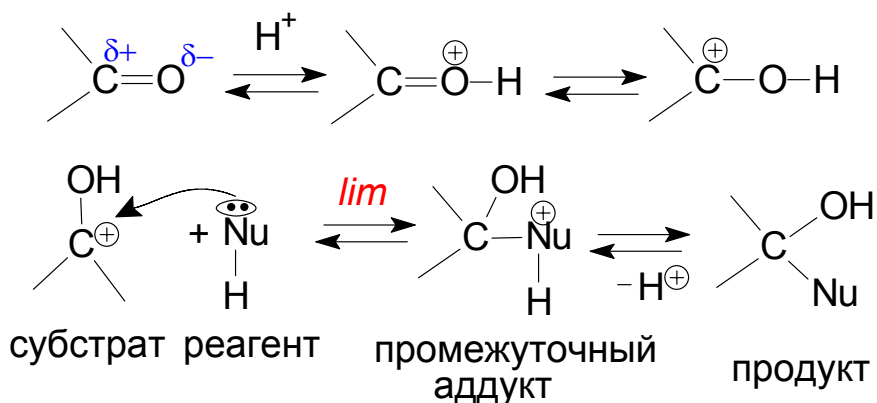
В зависимости от реакционной способности карбонильного соединения и реагента A_N -реакции могут идти как без катализатора, так и в присутствии кислотных или основных катализаторов.

Механизм: A_N .

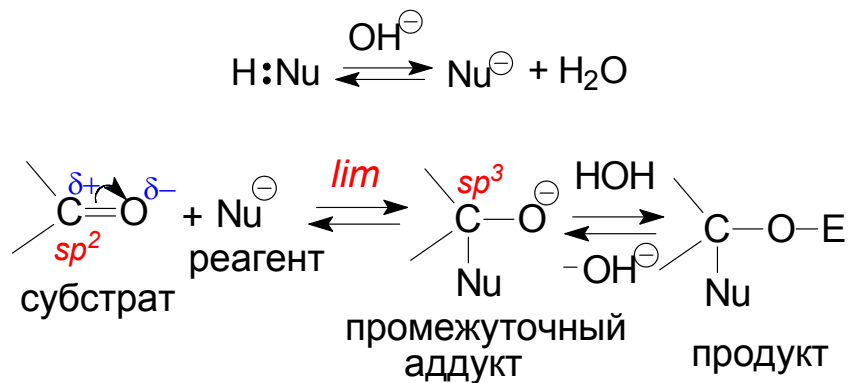
а) без катализатора;



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



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



2. Факторы, влияющие на скорость A_N -реакции

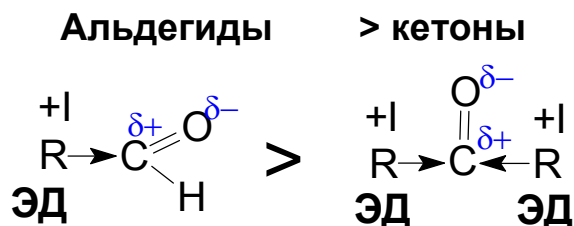
2.1. Структура субстрата.

Скорость A_N -реакции тем выше, чем

1) выше положительный заряд на карбонильном атоме углерода (электронный фактор);

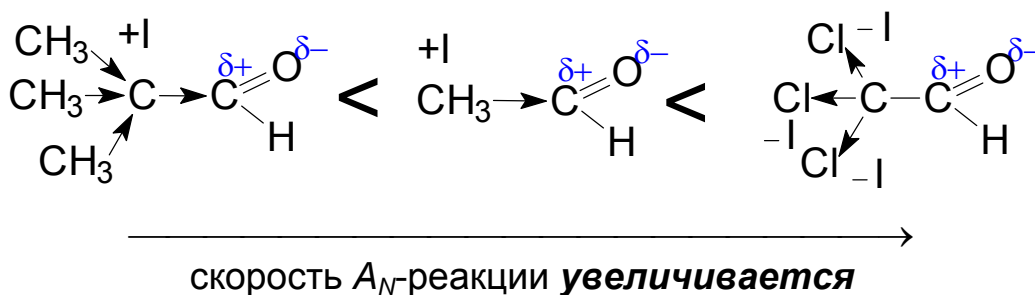
2) меньше пространственные трудности для атаки реагента (стерический фактор).

При учете этих двух факторов альдегиды более активны в A_N -реакциях, чем кетоны.

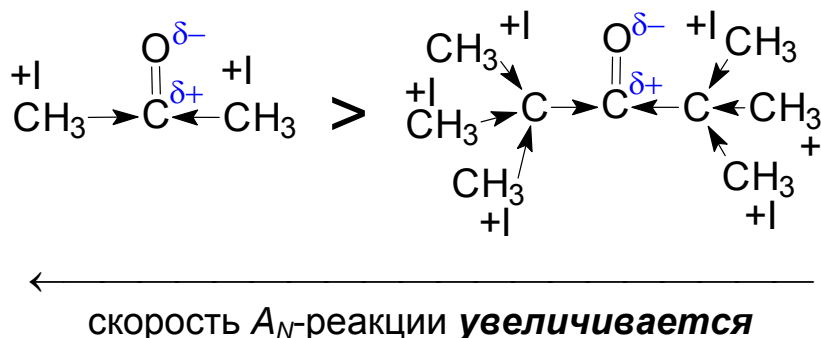


Влияние заместителей: ЭА увеличивают $\delta+$ на карбонильном С-атоме, поэтому повышают скорость A_N -реакции; ЭД понижают $\delta+$ на карбонильном С-атоме и снижают скорость реакции.

В ряду альдегидов скорость A_N -реакции увеличивается.



В ряду кетонов скорость A_N -реакции увеличивается.



Влияние стерического фактора наиболее ярко проявляется при сравнении реакционной способности алифатических и циклических кетонов с одинаковым числом С-атомов. Последние являются более

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

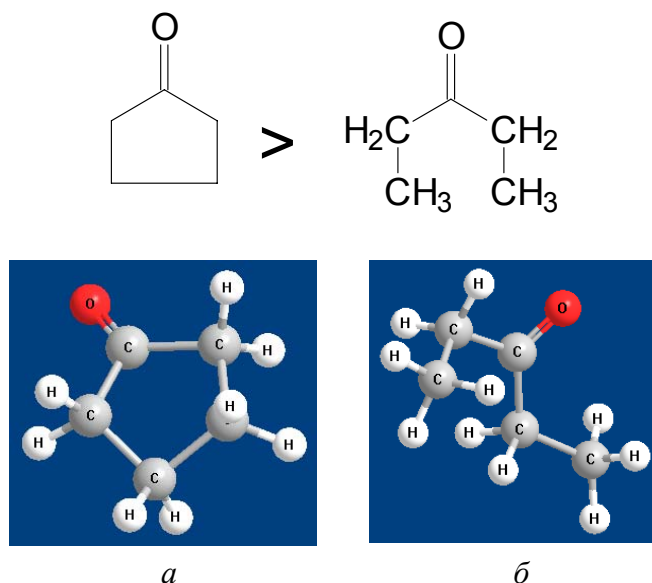
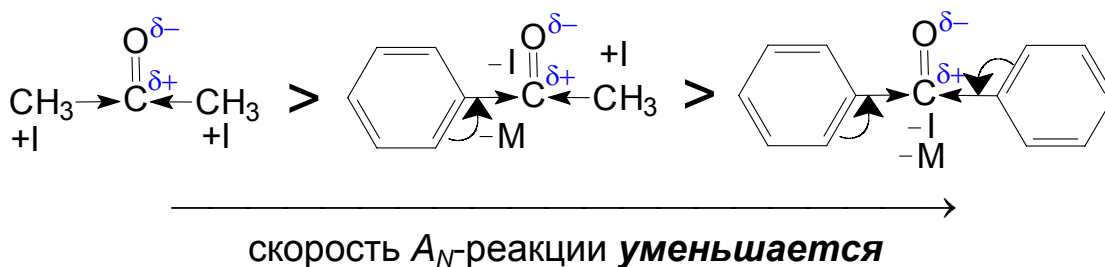


Рис. 9. Шаростержневые модели: *а* – циклопентан; *б* – диэтилкетон

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:



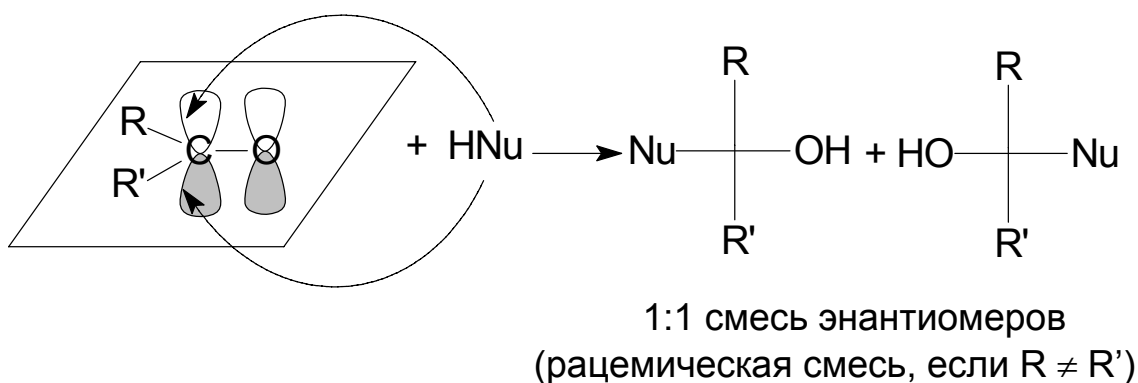
Очевидно, что чем выше нуклеофильность реагента, тем выше скорость A_N -реакции.

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 σ -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.



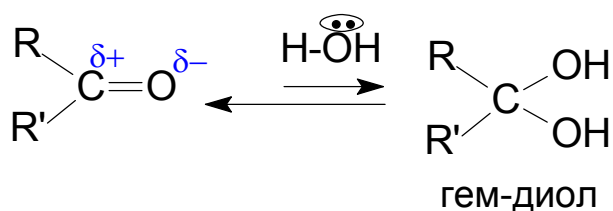
§ 6. ПРИМЕРЫ A_N -РЕАКЦИЙ

По карбонильной группе возможно присоединение различных нуклеофилов:

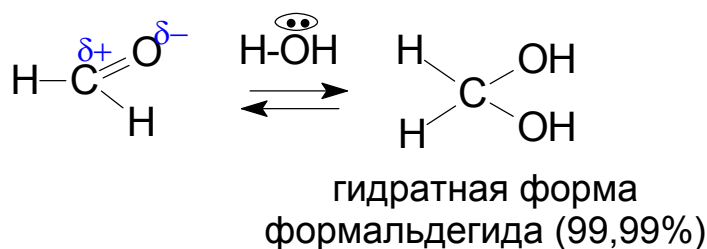
- 1) О-нуклеофилов (НОН, ROH);
- 2) S-нуклеофилов (RSH, NaHSO₃);
- 3) С-нуклеофилов (HCN);
- 4) N-нуклеофилов (NH₃, NH₂-X);
- 5) Hal-нуклеофилов (PCl₅);
- 6) H-нуклеофилов (H⁻) (реакции восстановления).

1. Присоединение О-нуклеофилов

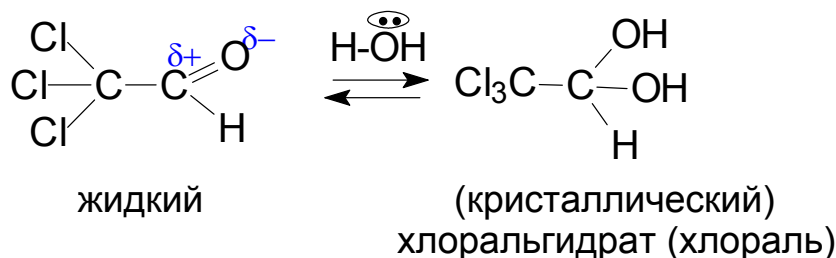
1.1. Присоединение воды. Альдегиды способны присоединять воду с образованием гидратных форм, которые представляют собой гем-диолы.



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.

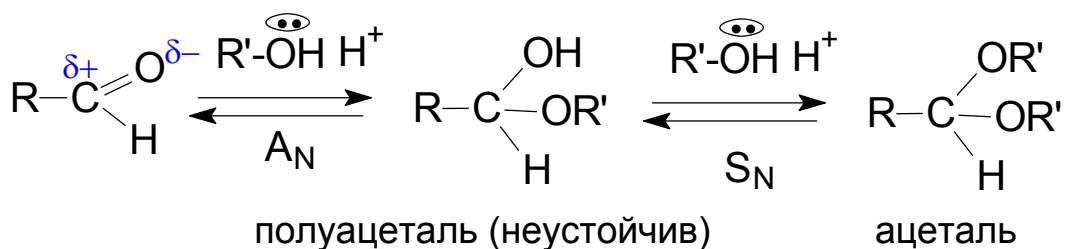


Трихлоруксусный альдегид также образует довольно устойчивую гидратную форму – хлоральгидрат, который применяется в медицине, так как обладает снотворным и анестезирующим действием.



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

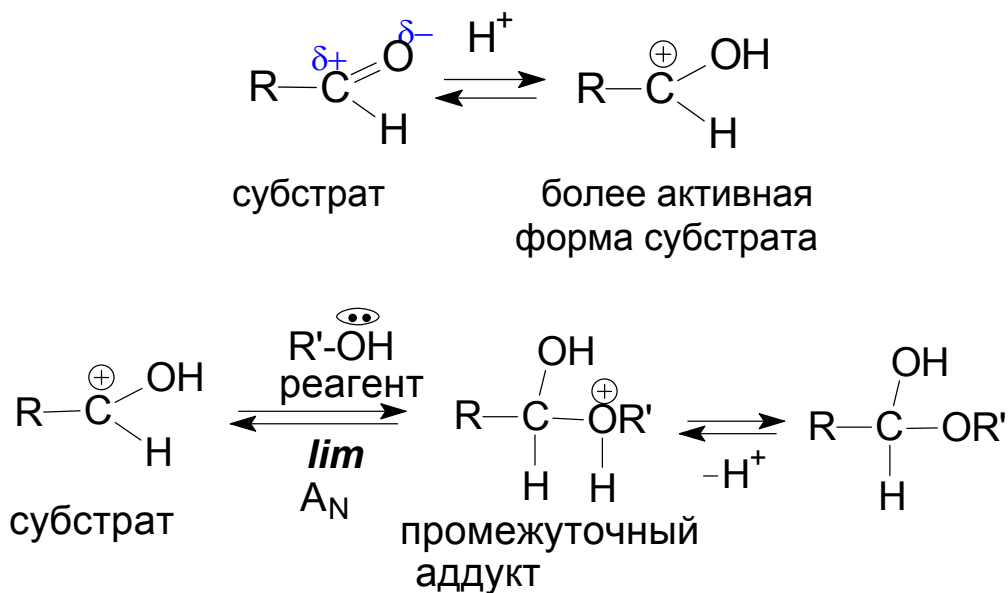
Реакция идет в две стадии: первая стадия – это A_N -реакция; вторая стадия – S_N1 -реакция. Образующиеся на первой стадии полуацетали, как правило, неустойчивы и далее при взаимодействии со второй молекулой спирта превращаются в ацетали.



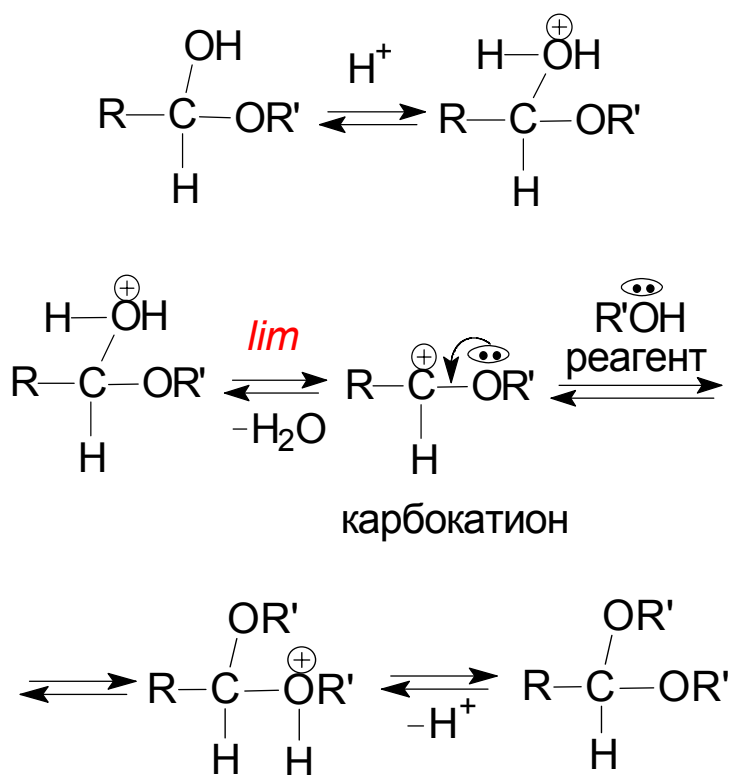
Названия продуктов: при $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, полуацеталь – 1-этоксиэтанол, ацеталь – 1,1-диэтоксиэтан или диэтилацеталь уксусного альдегида.

Механизм:

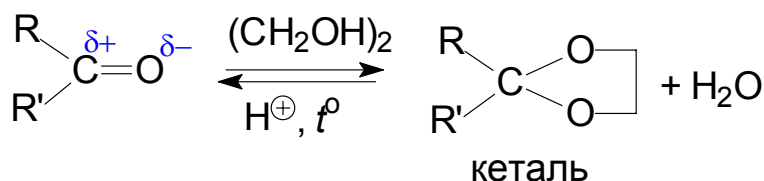
1. A_N -реакция.



2. S_N1 -реакция.

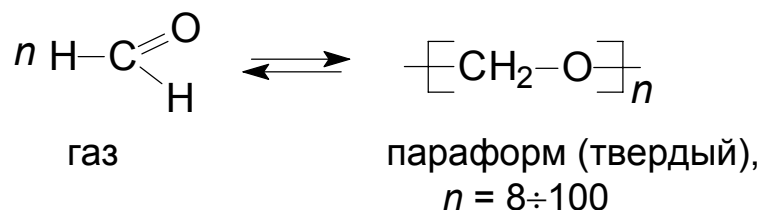


Кетоны с двухатомными спиртами образуют циклические кетали, например, с этиленгликолем (этан-1,2-диолом).



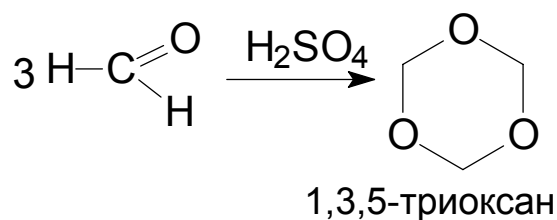
Реакция обратима, полученные ацетали устойчивы в щелочной среде, но легко превращаются в исходные карбонильные соединения в условиях кислотного гидролиза. В этой связи превращение в ацетали и кетали используется как метод защиты карбонильной группы или 1,2- и 1,3- диольной группировки, что широко применяется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

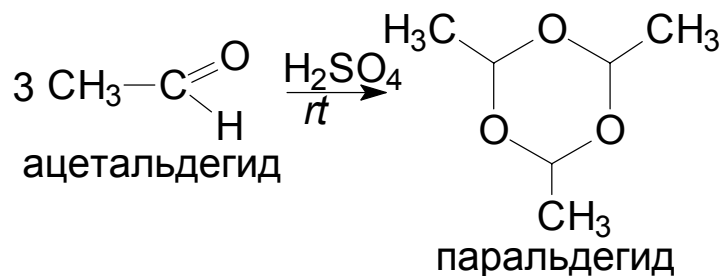


При полимеризации безводного формальдегида в присутствии катализаторов образуется полиформальдегид ($n \approx 1000$), который обладает высокой прочностью и термостабильностью и применяется для изготовления пленок, волокон, деталей.

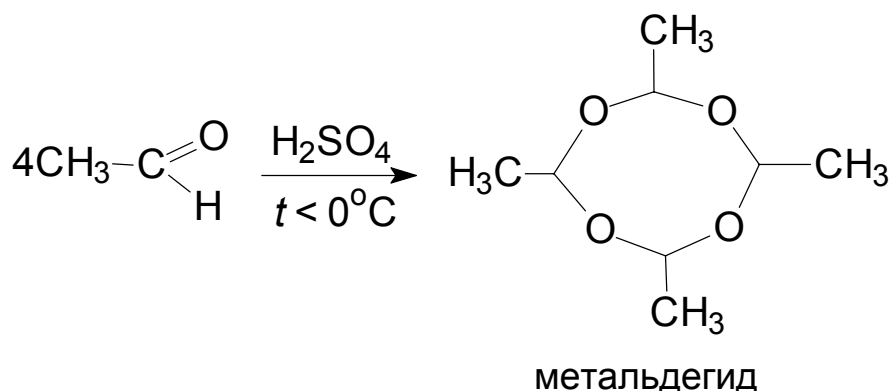
При нагревании водного раствора формальдегида, содержащего серную кислоту, протекает циклотримеризация с образованием 1,3,5-триоксана (триоксиметилена).



Ацетальдегид в присутствии каталитических количеств серной кислоты превращается в паральдегид.

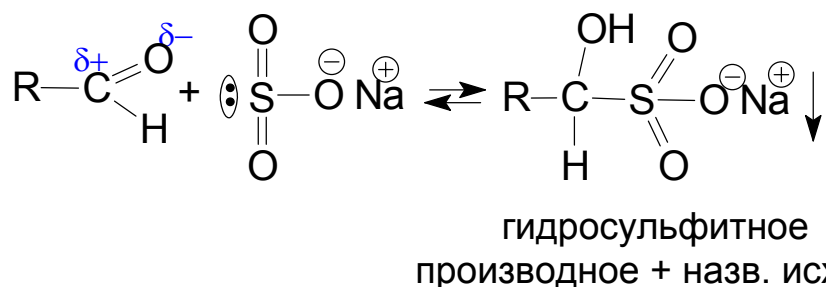


Ацетальдегид при температуре $<0^\circ\text{C}$ может также давать циклический тетрамер – метальдегид (твердое вещество).



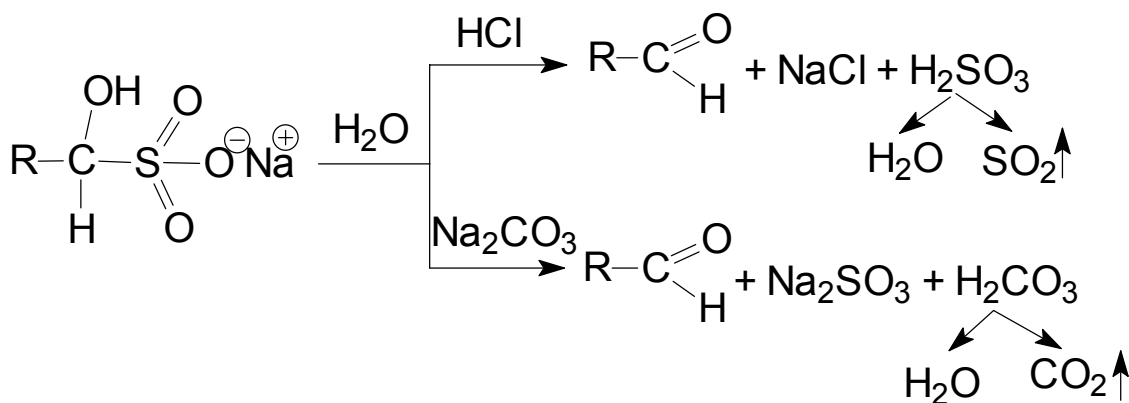
2. Присоединение S-нуклеофилов

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.

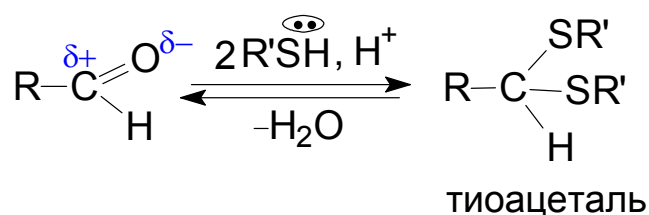


В результате образуется гидросульфитное производное (бисульфитное производное) альдегида или метилкетона. Продукт легко превращается в исходные соединения в условиях кислого или основного гидролиза, не растворим в органических растворителях.

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

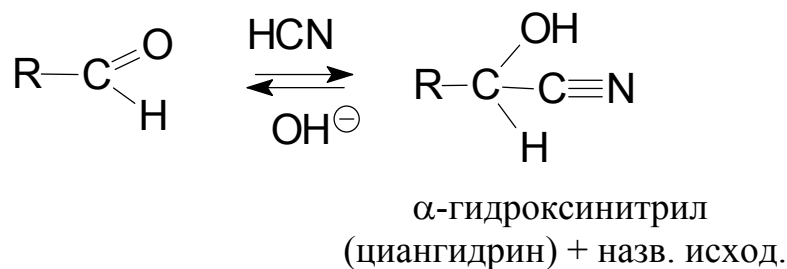


2.1. Присоединение тиолов (меркаптанов) идет аналогично присоединению спиртов с образованием тиацеталей.



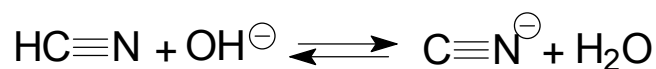
3. Присоединение С-нуклеофилов

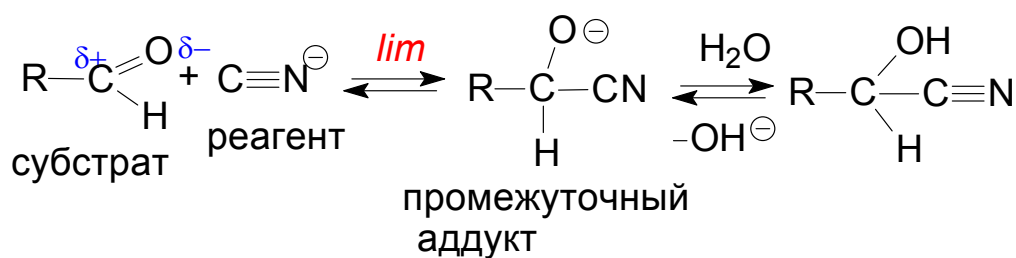
3.1. Присоединение циановодорода к альдегидам и кетонам идет в присутствии каталитических количеств основного катализатора с образованием соответствующего гидроксинитрила. В качестве катализаторов используют: NaOH, K₂CO₃, третичные амины и др. Реакция обратима.



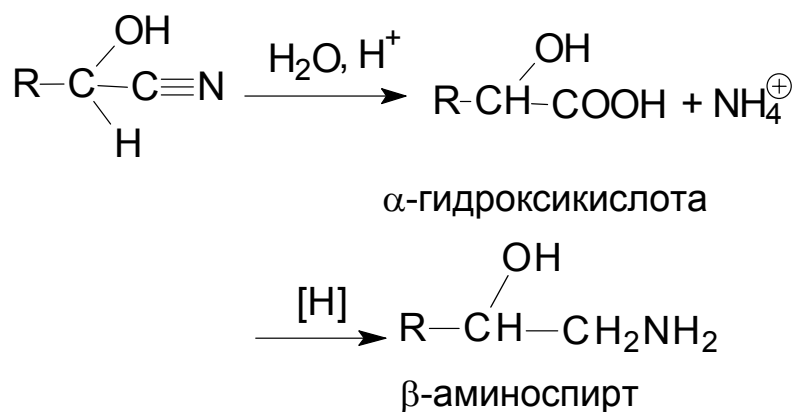
Механизм: A_N.

Стадия основного катализа приводит к активации реагента.

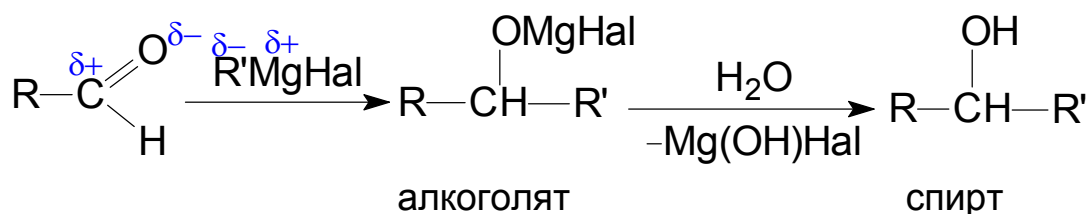




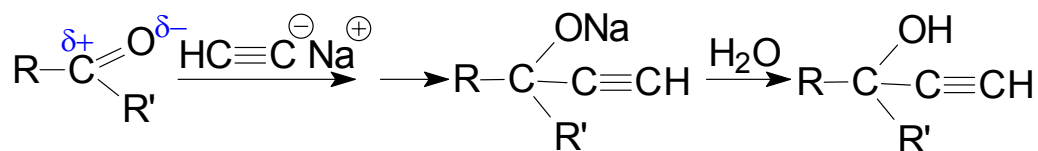
Образующийся гидроксинитрил в условиях кислотного гидролиза превращается в α -гидроксикислоту, а под действием восстановителей – в β -аминоспирт.



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

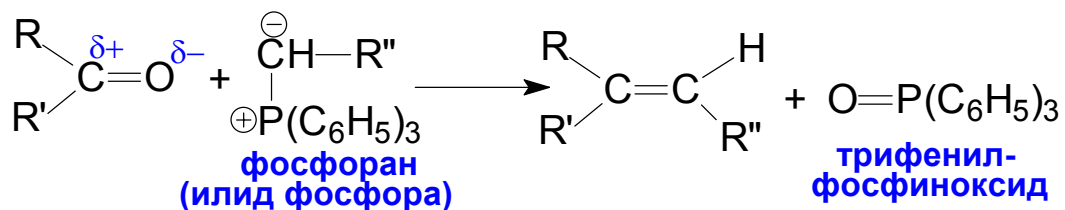


Аналогично реагируют литийорганические и другие металлорганические соединения. Так, присоединение ацетиленидов натрия позволяет получить ацетиленовые спирты.

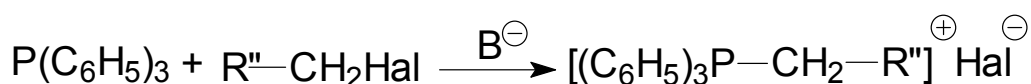


3.3. Реакция Виттига – химическая реакция альдегидов или кетонов с илидами фосфора (иногда их называют «реагентами Виттига»), которая приводит к образованию алкенов или алленов и оксида три-

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



Реагент получают взаимодействием трифенилфосфина с галогенопроизводными в присутствии основания.

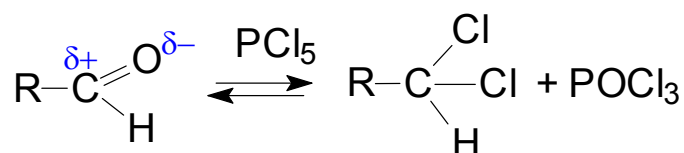


Георг Виттиг (нем. Georg Wittig; 16 июня 1897 г., Берлин – 26 августа 1987 г. (90 лет), Гейдельберг) – немецкий химик-органик, лауреат Нобелевской премии по химии (1979 г., совместно с Г. Ч. Брауном). Обучался в Тюбингенском (до 1916 г.) и Марбургском (1923–1926 гг.) университетах.

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.



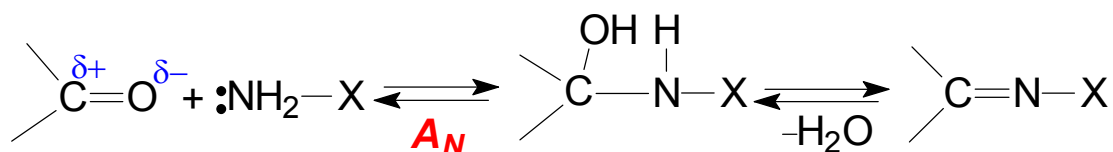
5. Реакция с N-нуклеофилами

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

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

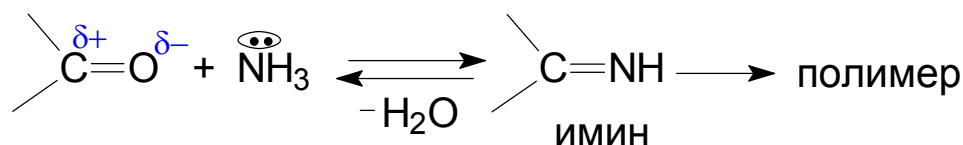
- NH_3 , аммиак;
- $\text{NH}_2\text{-R}$, амины;
- $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, гидразин;
- $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ фенилгидразин;
- $\text{NH}_2\text{-NH-C(O)-NH}_2$, семикарбазид (производное мочевины);
- $\text{NH}_2\text{-OH}$; гидроксилламин.

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

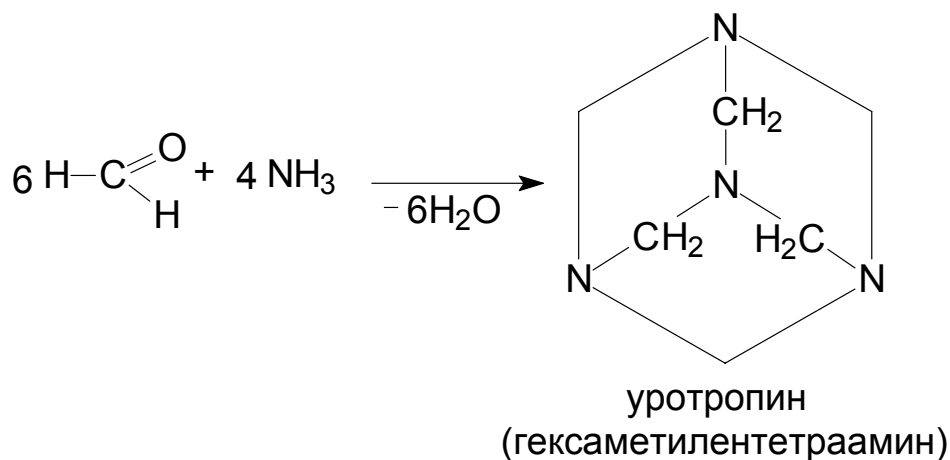


Обычно реакцию проводят в присутствии каталитических количеств кислоты, возможен катализ и основаниями. Механизм см. «Теоретические основы A_N -реакций».

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.

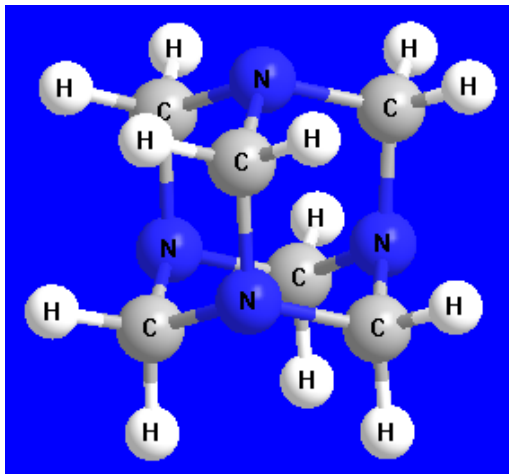
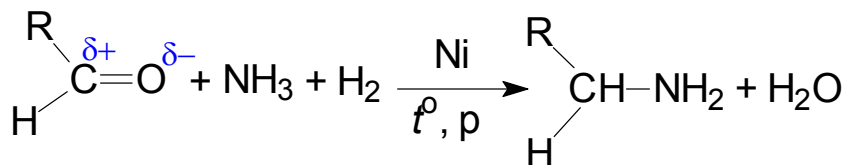
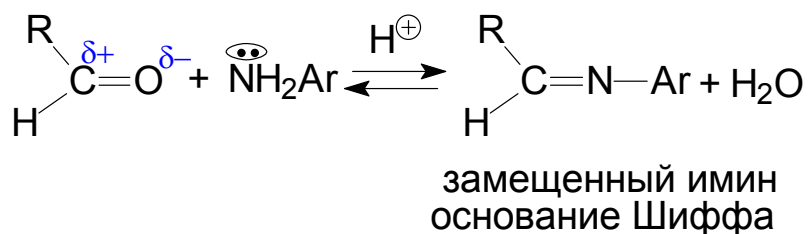


Рис. 10. Шаростержневая модель уротропина

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

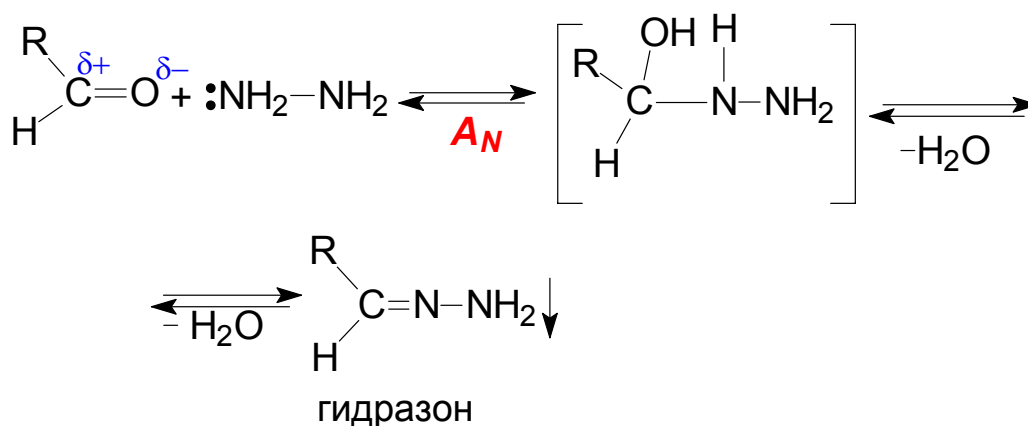


С аминами карбонильные соединения образуют более устойчивые замещенные имины, особенно если содержат хотя бы один ароматический заместитель. В последнем случае их называют основаниями Шиффа.

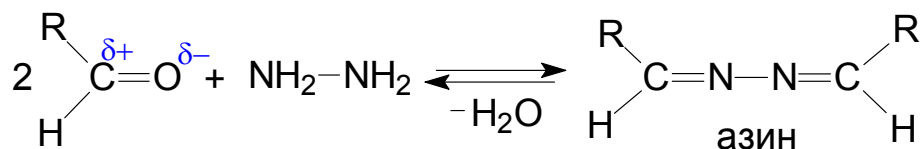


В результате гидролиза замещенных иминов в кислой среде образуются исходные альдегиды и кетоны, то есть реакция обратима.

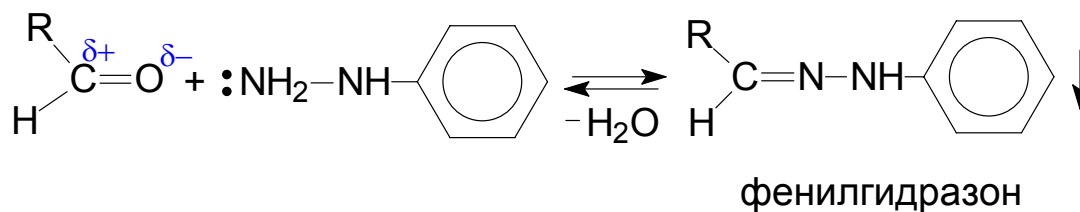
5.3. Реакция с гидразином и его производными приводит к образованию гидразонов.



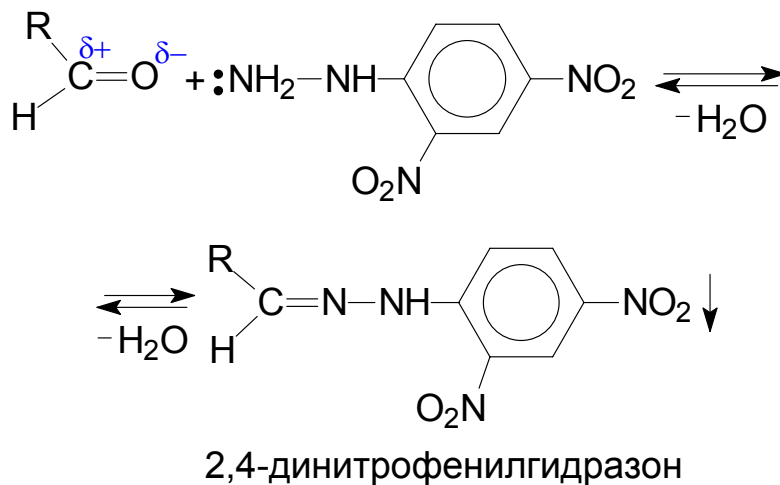
В случае проведения реакции с избытком карбонильного соединения в результате образуются азины.



Реакция с фенилгидразином протекает с образованием соответствующих фенилгидразонов.

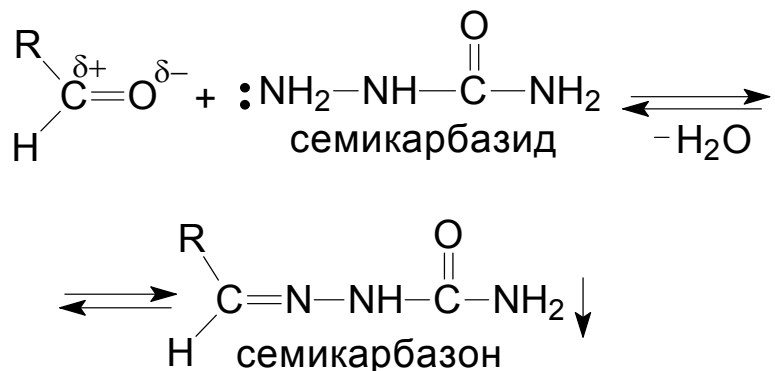


Аналогично идет реакция с 2,4-динитрофенилгидразином.

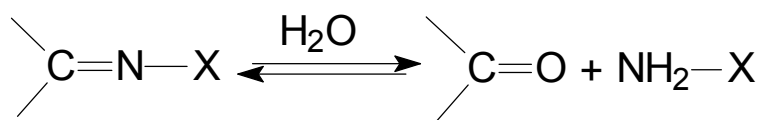


Полученные производные являются, как правило, кристаллическими веществами с четкими температурами плавления и ранее применялись для идентификации альдегидов и кетонов.

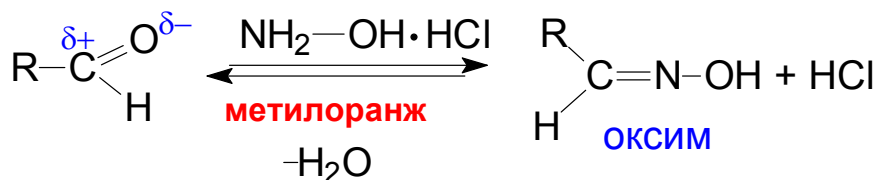
5.4. Реакция с семикарбазидом (производным мочевины).



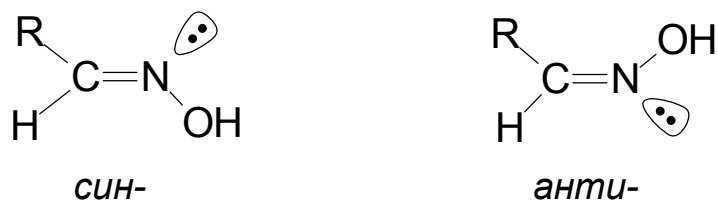
Все приведенные выше производные легко гидролизуются с образованием исходных альдегидов и кетонов.



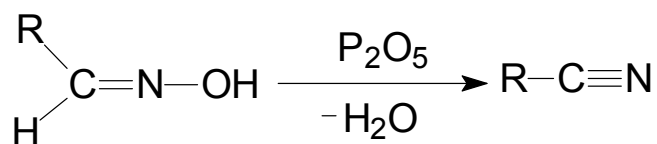
5.5. Реакция с гидроксиламином приводит к образованию оксимов и является качественной на альдегиды и кетоны. В качестве реагента используют гидроксиламин гидрохлорид и реакцию проводят в присутствии метилоранжа.



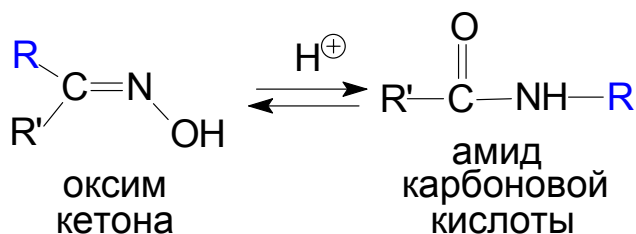
Для оксимов характерно существование *син*- и *анти*-изомеров. В *син*-изомере OH-группа и младший заместитель находятся по одну сторону C=N кратной связи, в *анти*-изомере – по разные.



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

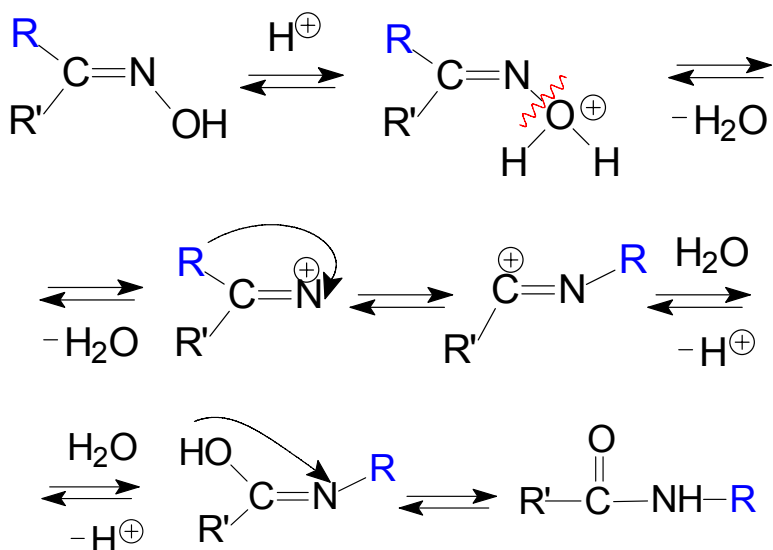


Оксимы под действием кислот подвергаются перегруппировке Бекмана с образованием амидов карбоновых кислот.

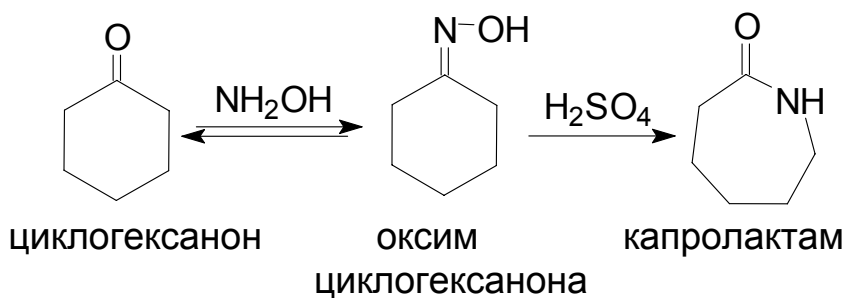


Реакция стереоспецифична: мигрирует заместитель из *анти*-положения к OH-группе оксима.

Механизм.



Перегруппировка Бекмана используется в производстве капролактама (для получения капрона).

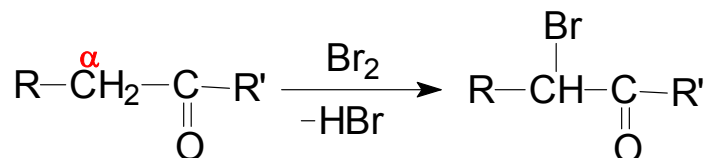


§ 7. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧАСТИЕМ α -УГЛЕРОДНОГО АТОМА

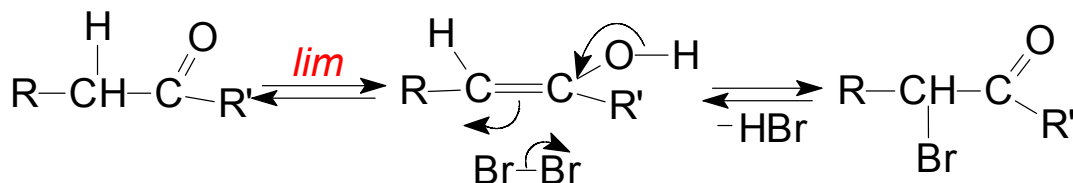
1. Кето-енольная таутомерия (см. кислотные-основные свойства альдегидов и кетонов)

2. Галогенирование

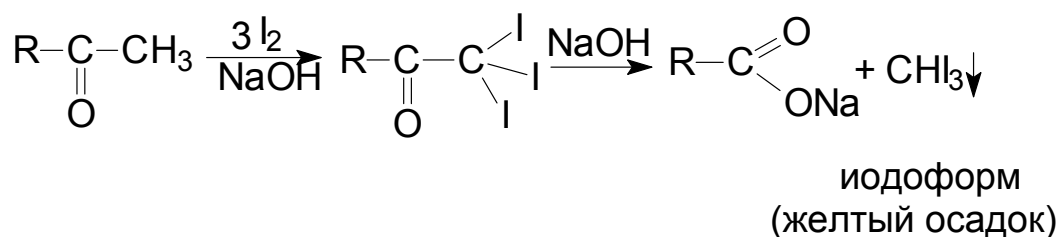
Идет преимущественно по α -углеродному атому при наличии у последнего атомов водорода:



В данной реакции *лимитирующей* является стадия образования енола, что облегчается при добавлении щелочи.



В присутствии щелочи в метилкетонах возможно замещение всех трех атомов водорода CH_3 -группы, то есть идет галоформная реакция, в частности иодирование по α -углеродному атому в присутствии щелочи используется как *иодоформная проба*, которая позволяет определить метилкетоны (внешний признак – выпадение желтого осадка иодоформа).

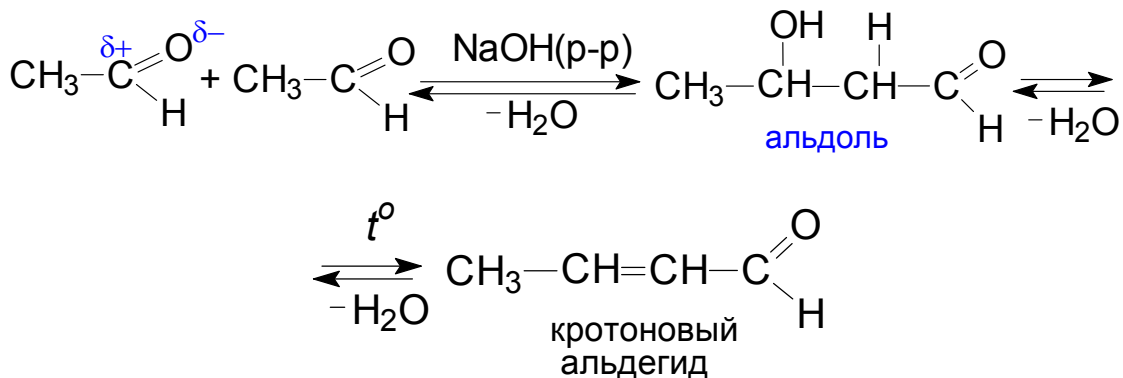


§ 8. АЛЬДОЛЬНО-КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В реакциях конденсации обычно объединяются две и более молекулы исходных веществ, при этом выделяется вода.

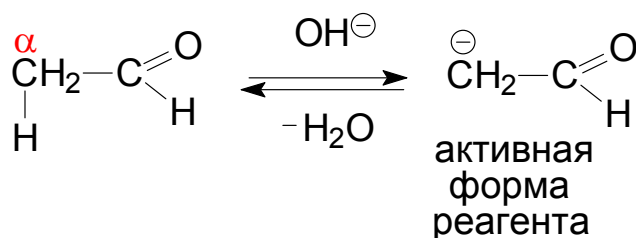
Для альдегидов и кетонов эта реакция возможна при наличии хотя бы одного атома водорода в α -положении к карбонильной группе и обычно идет под действием разбавленных растворов оснований: NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Ba(OH)₂.

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

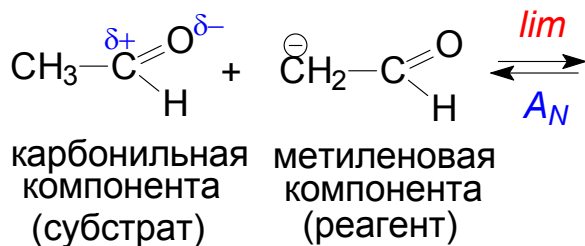


Механизм.

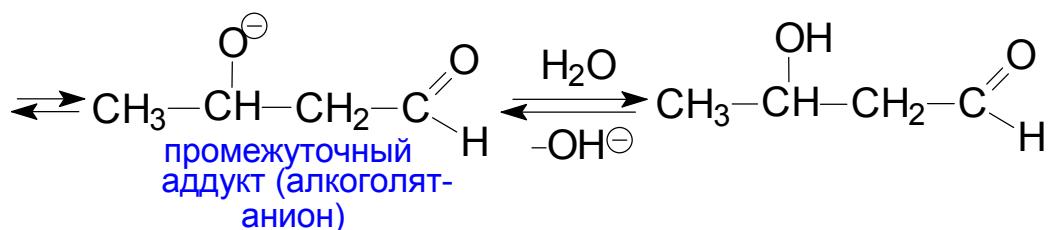
1-я стадия – основной катализ (активация реагента);



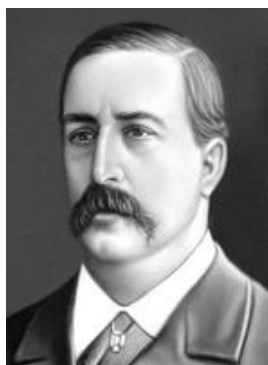
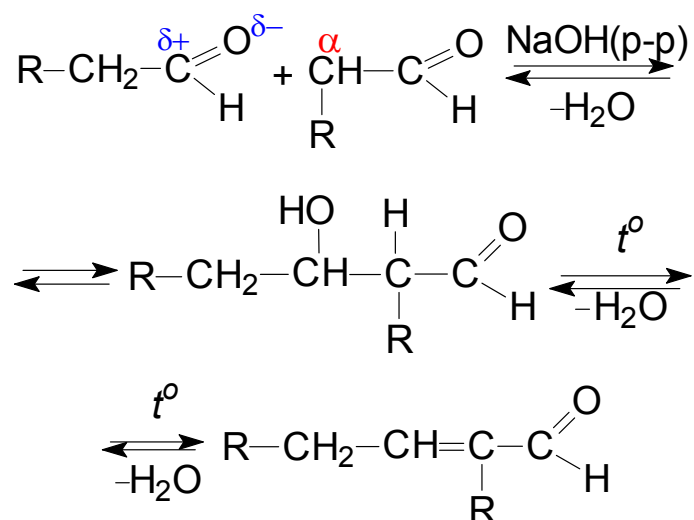
2-я стадия (лимитирующая) идет как A_N -реакция;



3-я стадия – регенерация катализатора.



Важно, что в метиленовой компоненте реакция идет только по α -С-атому.



Бородин Александр Порфирьевич

(12.11.1833–27.02.1887)

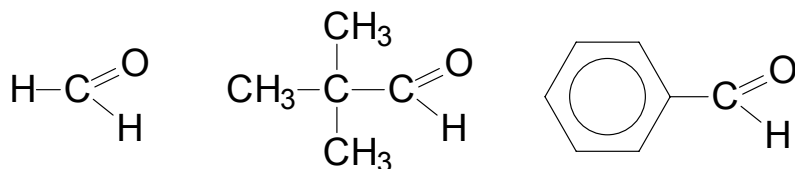
Русский химик-органик, доктор медицины и композитор. Родился в Царском Селе. Окончил Медико-хирургическую академию в Петербурге (1856 г.). С 1856 г. работал в военном госпитале в Петербурге, в 1859–1862 гг. – в химических лабораториях Гейдельберга, Парижа и Пизы, в 1862–1887 гг. – в Медико-хирургической академии в Петербурге (с 1864 г. профессор) и одновременно в 1872–1887 гг. – на Женских врачебных курсах.

В деятельности А. П. Бородина могут быть отмечены три параллельных направления: научное, общественно-педагогическое и музыкальное. Область научных исследований – органический синтез. Он разработал способ получения бромзамещенных жирных кислот (1861 г.); впервые получил фторангидриды органических кислот (1862 г.); исследовал продукты конденсации альдегидов (1863–1873 гг.); осуществил (1872 г.) альдольную конденсацию (одновременно с Ш. Вюрцем).

А. П. Бородин относится к наиболее крупным ученым-химикам Европы XIX века. По мнению многих культурных деятелей, в том числе, Ф. Листа, А. П. Бородин – один из самых выдающихся европейских композиторов (широко известна его знаменитая опера «Князь Игорь»).

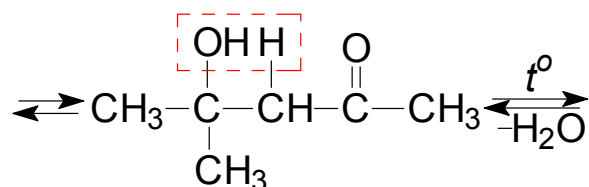
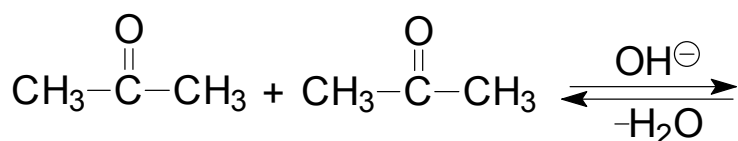
Важную роль сыграл А. П. Бородин в истории развития высшего женского образования в России, где его имя занимает одно из первых мест. Недаром на могилу его был возложен серебряный венок с надписью: «Основателю, охранителю, поборнику женских врачебных курсов, опоре и другу учащихся – от женщин-врачей десяти курсов 1872–1887 годов».

Альдегиды и кетоны, не имеющие α -H-атома, не вступают в альдольную конденсацию.

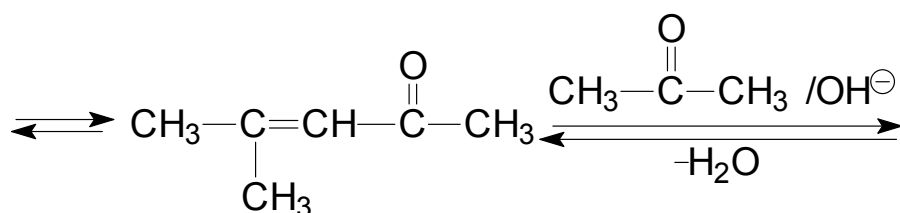


2. Конденсация алифатических кетонов

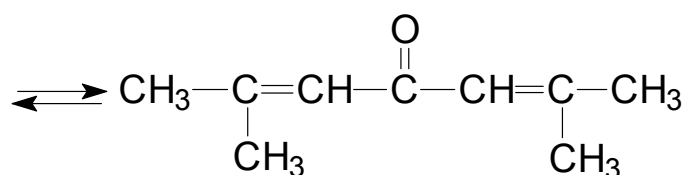
Кетоны менее активны в этой реакции, чем альдегиды, поэтому реакцию проводят при более высокой температуре. В качестве катализаторов для конденсации кетонов обычно используют менее растворимые основания: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Примером является альдольно-кетоновая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



4-гидрокси-4-метилпентан-2-он

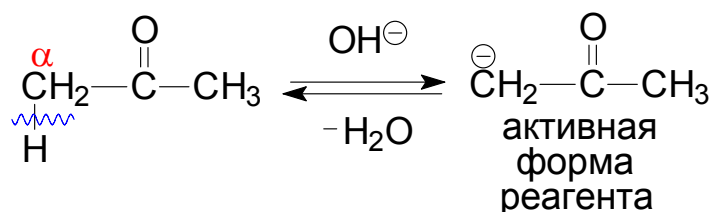


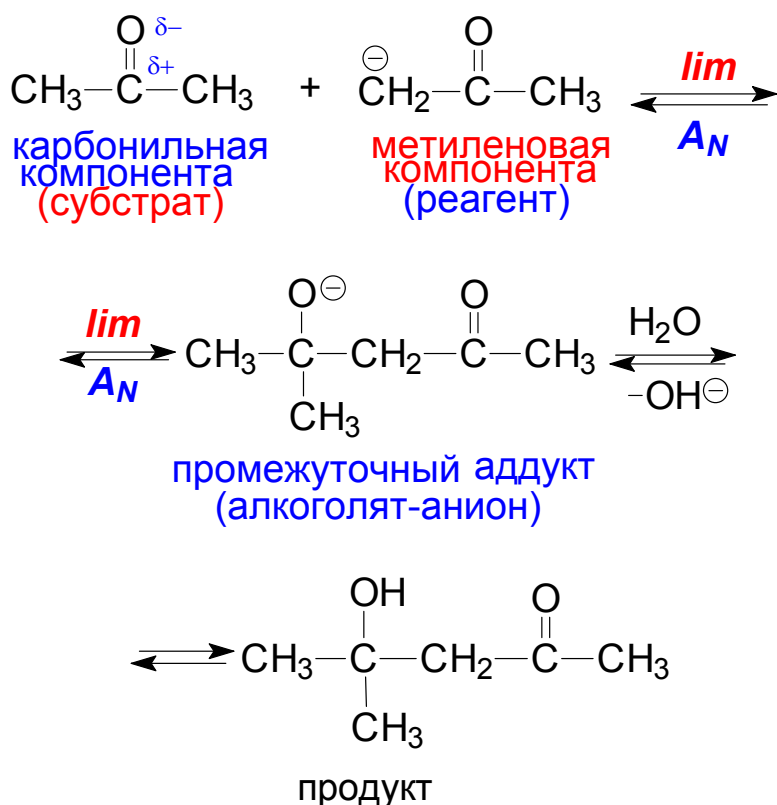
окись мезитила



форон

Механизм.

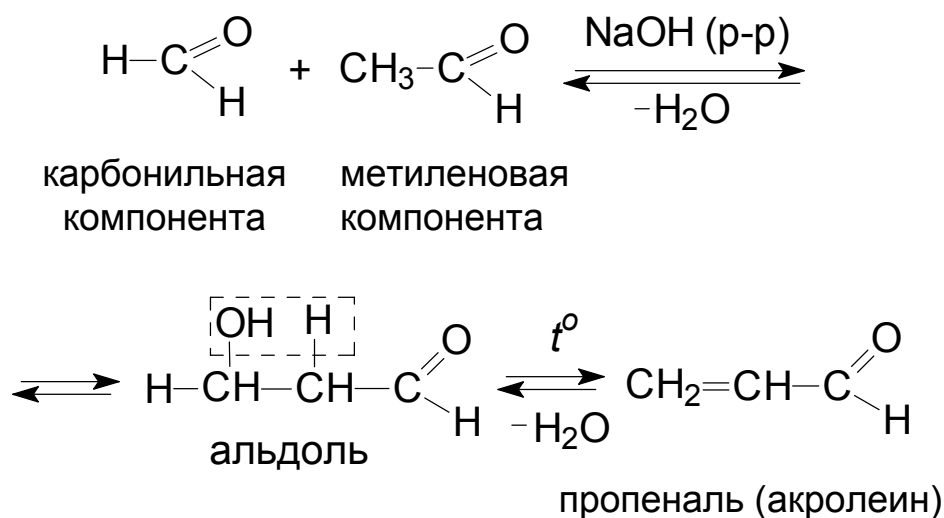




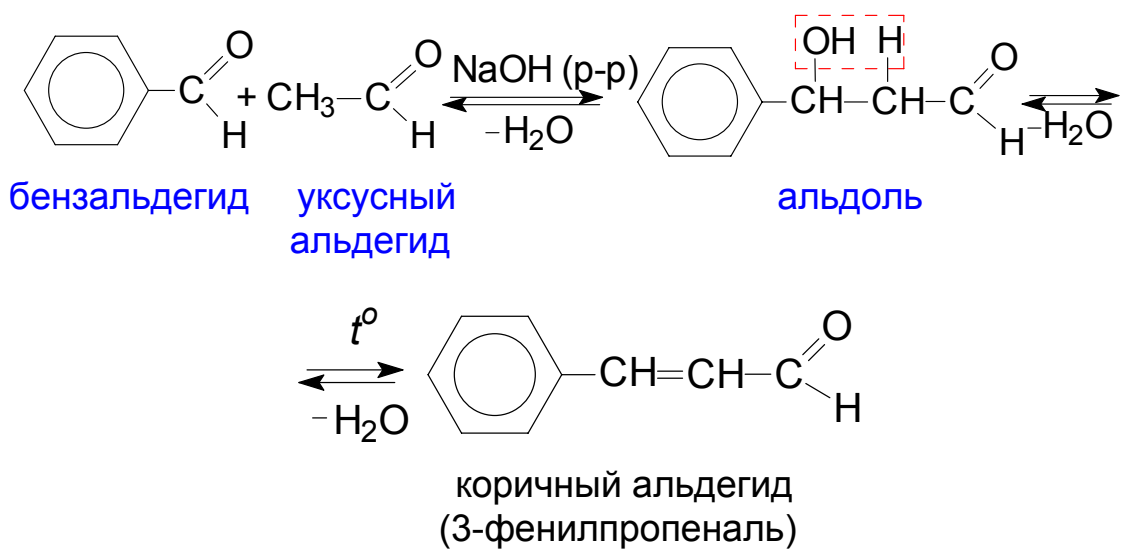
3. Перекрестная альдольная конденсация

Эта реакция идет с участием различных карбонильных соединений, причем один из них обычно не имеет ни одного атома водорода в α -положении к карбонильной группе и может выполнять роль только карбонильной компоненты, чтобы избежать образования сложной смеси продуктов.

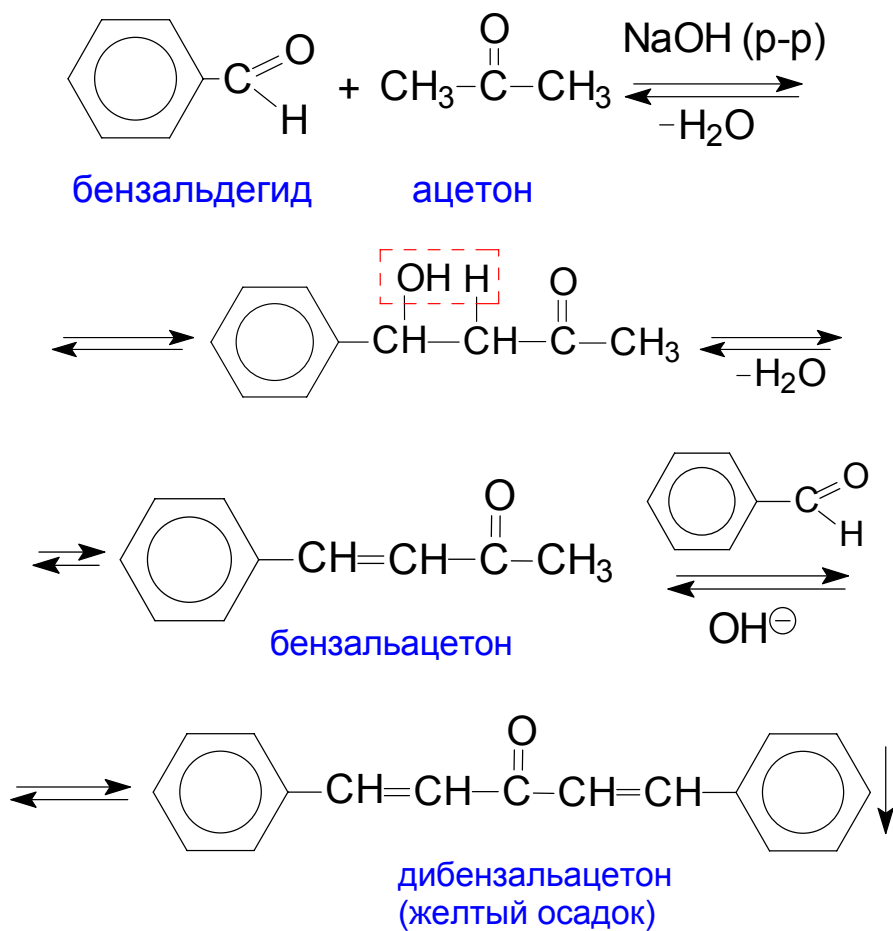
3.1. Альдольная конденсация с участием алифатических альдегидов



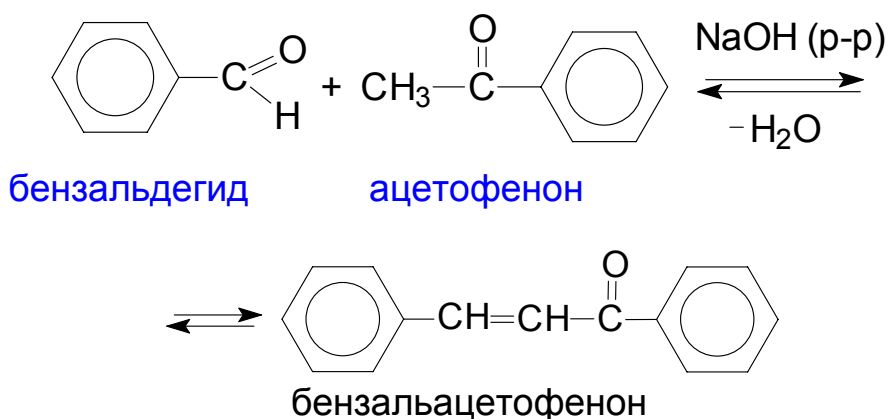
3.2. Альдольная конденсация с участием ароматических альдегидов с алифатическими альдегидами или кетонами – конденсация Кляйзена – Шмидта (1881 г.).



Другой пример – синтез бензаль- и дибензальацетона.

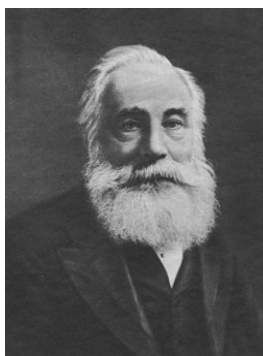


Синтез бензальацетофенона.



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)

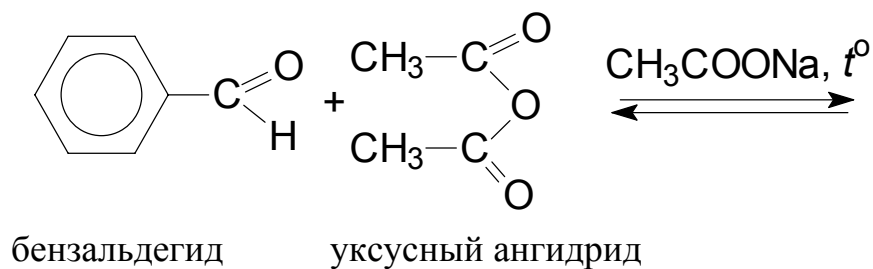
12.03.1838 г., Лондон – 14.07.1907,
Садбери, Мидлсекс

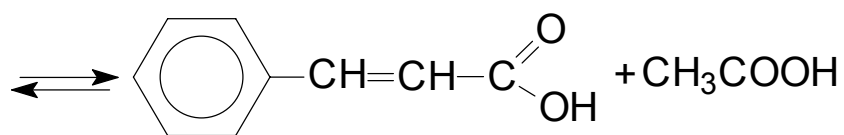
Английский химик-органик. В возрасте 18 лет открыл анилиновый краситель мовеин.

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.

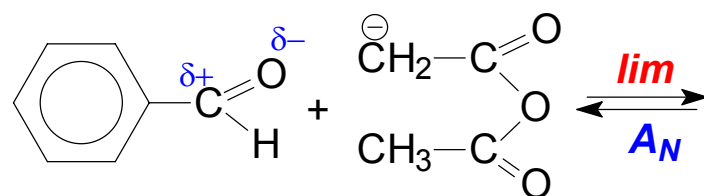
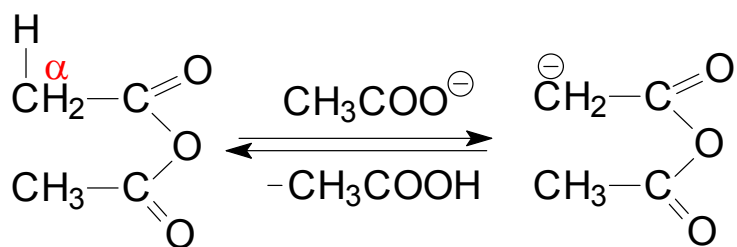




коричная кислота

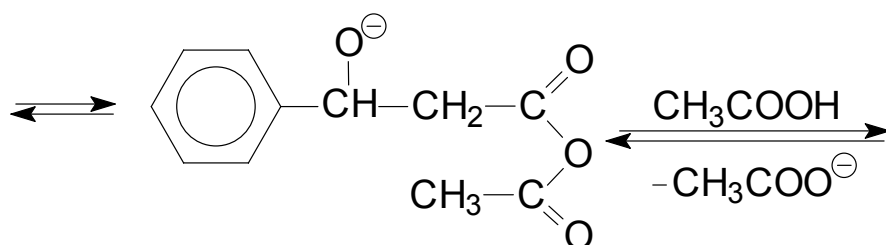
Механизм.

Стадия основного катализа – активация реагента.

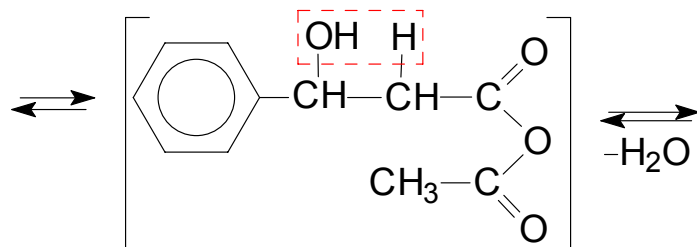


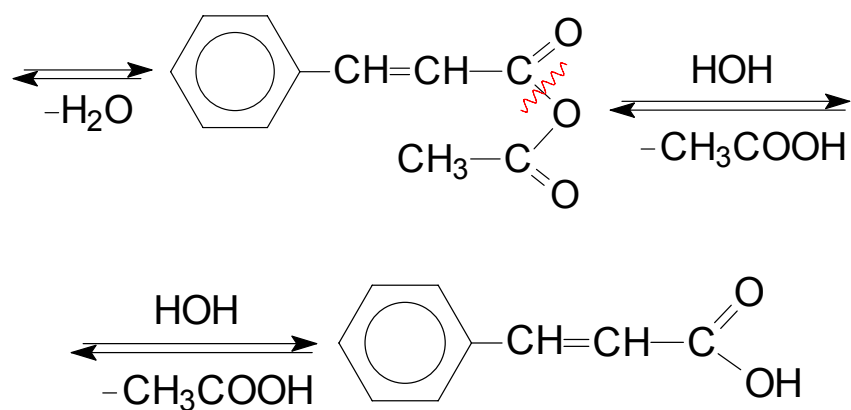
карбонильная
компонента
(субстрат)

метиленовая
компонента
(реагент)

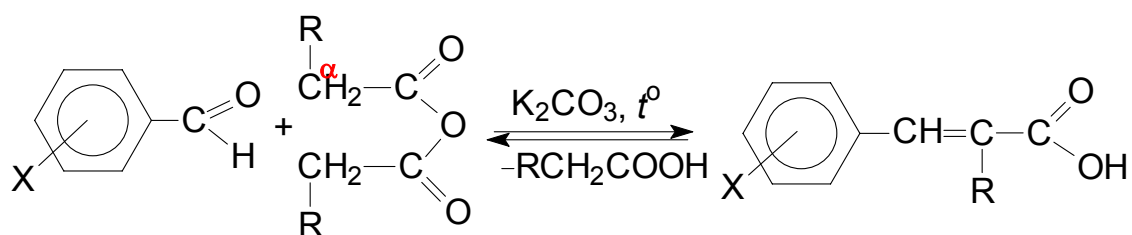


промежуточный аддукт
(алкоголят-анион)



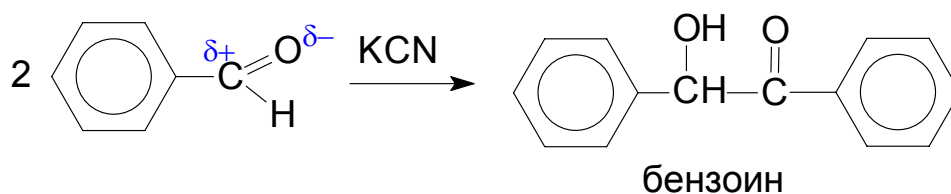


В метиленовой компоненте реакция идет, как обычно, по α -углеродному атому.

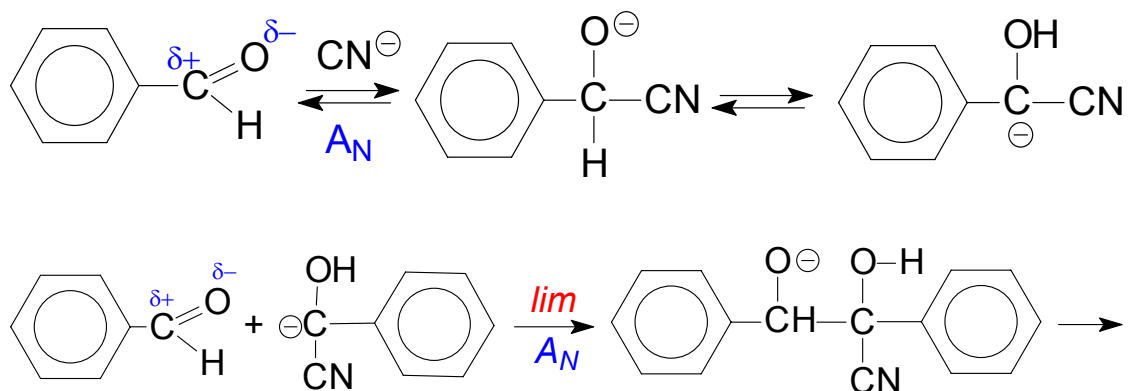


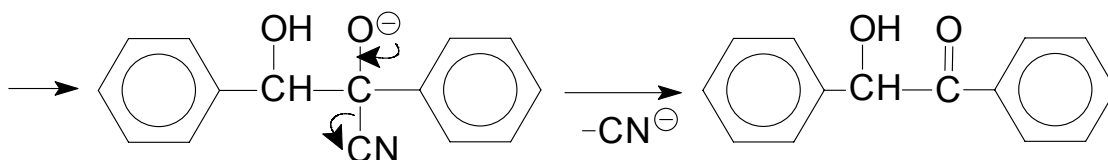
4. Специфические реакции конденсации

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

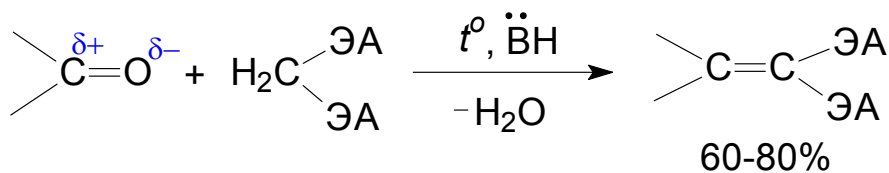


Механизм.



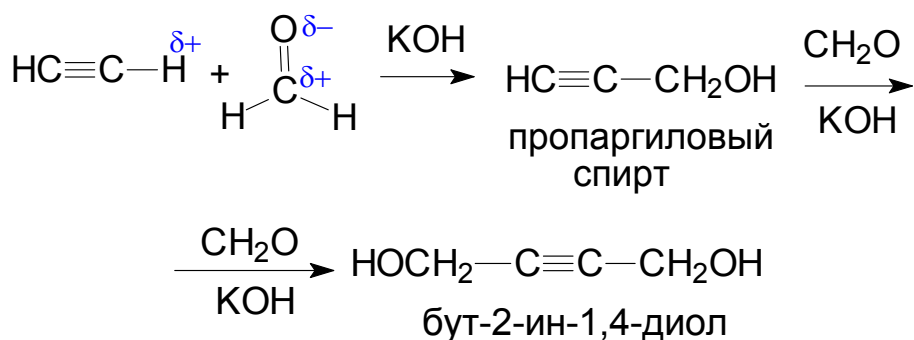


4.2. Реакция Кневенагеля – конденсация альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую компоненту в присутствии слабых оснований с образованием алкенов.



$\ddot{\text{B}}\text{H}$: амины (RNH_2 , Py и др.)

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

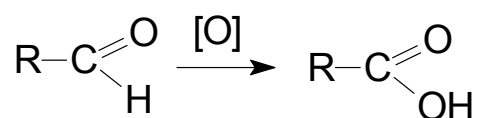


4.4. Конденсация формальдегида и ацетона с фенолами (см. тему «Спирты и фенолы»).

§ 9. ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

1. Альдегиды

Легко окисляются, превращаясь в соответствующие карбоновые кислоты.

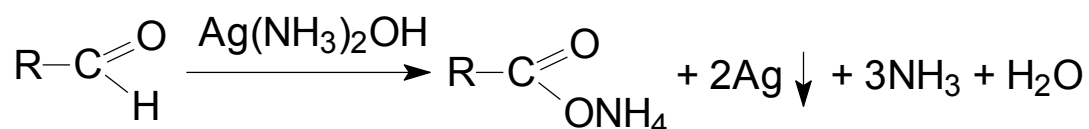


[O]: KMnO_4 , CrO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
 Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$

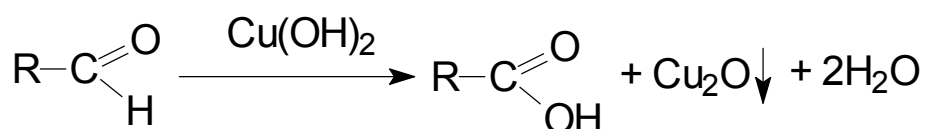
Ароматические альдегиды окисляются легче алифатических, даже кислородом воздуха, в том числе при хранении.

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).

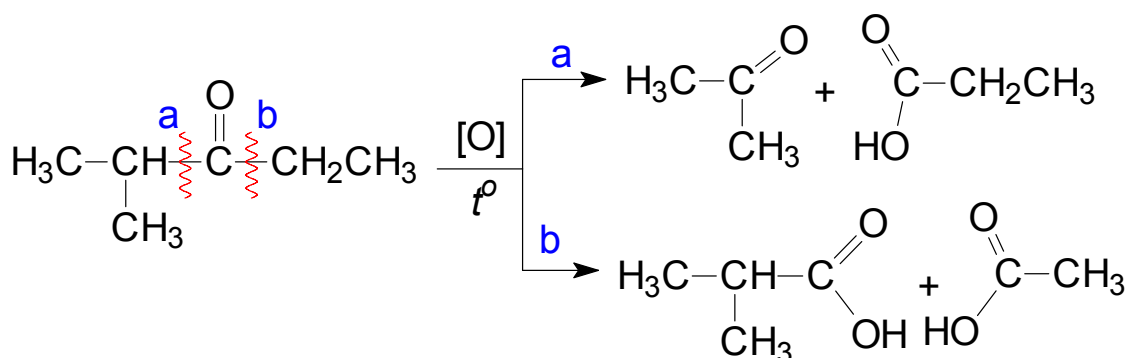


Обычно используют реактив (жидкость) Фелинга – смесь медь(II)-гидроксида и тартатов натрия и калия (солей винной кислоты). Эту реакцию *не дают* ацетальдегид и ароматические альдегиды.

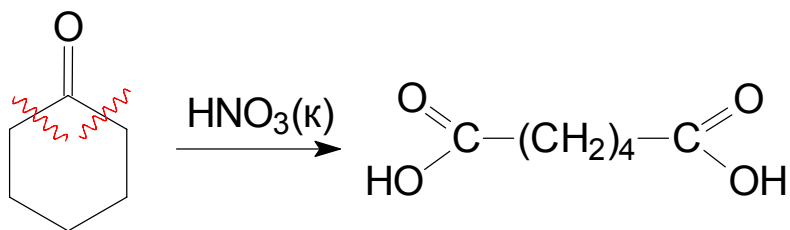
2. Кетоны

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.

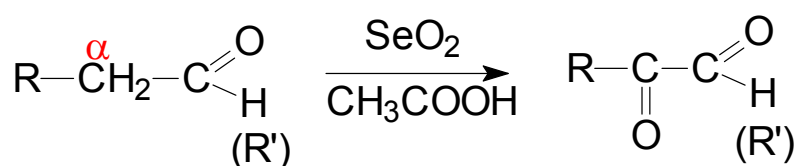


циклогексанон

адипиновая кислота

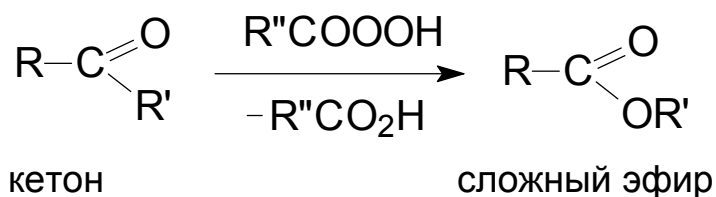
3. Селективное окисление карбонильных соединений по α -углеродному атому

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



4. Реакция Байера – Виллигера (1899 г.)

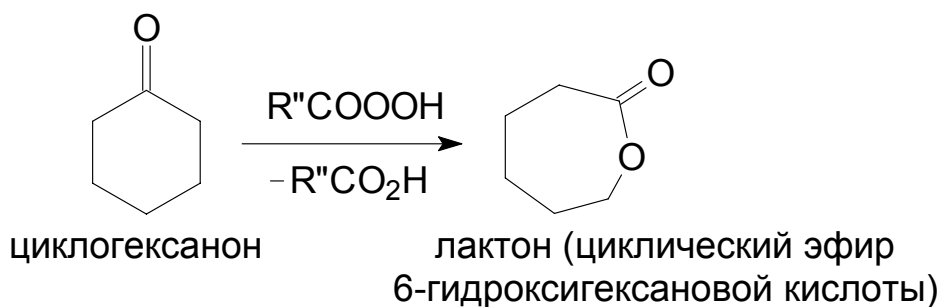
Окисление кетонов надкислотами с образованием сложных эфиров карбоновых кислот.



кетон

сложный эфир

Для циклических кетонов.

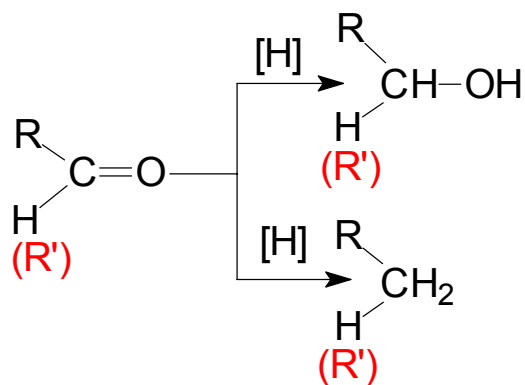


циклогексанон

лактон (циклический эфир
6-гидроксигексановой кислоты)

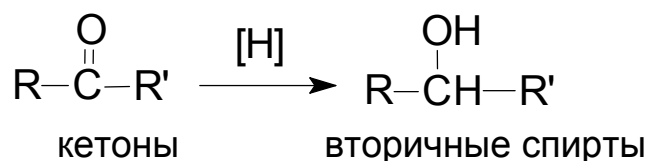
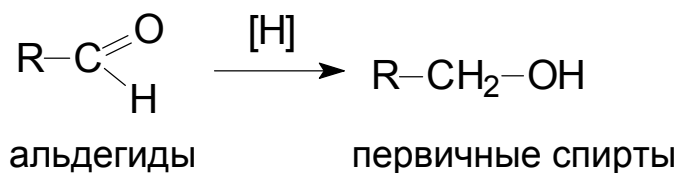
§ 10. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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



1. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов

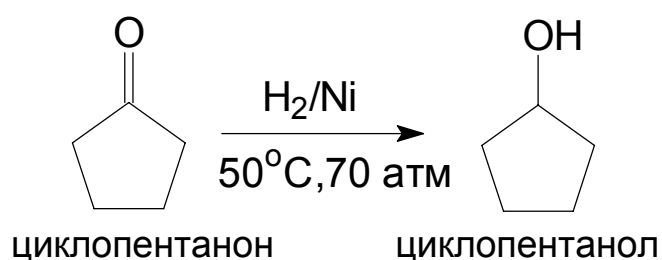
Альдегиды при восстановлении превращаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные спирты.



[H]: NaBH₄, LiAlH₄, H₂/Ni, Na/C₂H₅OH, и т. д.

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

1.1. Каталитическое гидрирование.

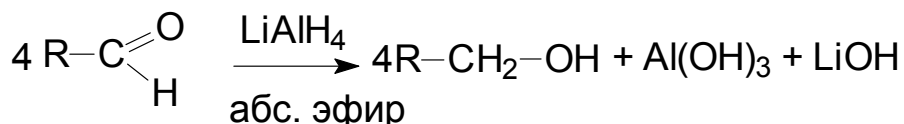


В этих условиях восстанавливаются также C=C, C≡C, C=N, C≡N, NO₂, COOR.

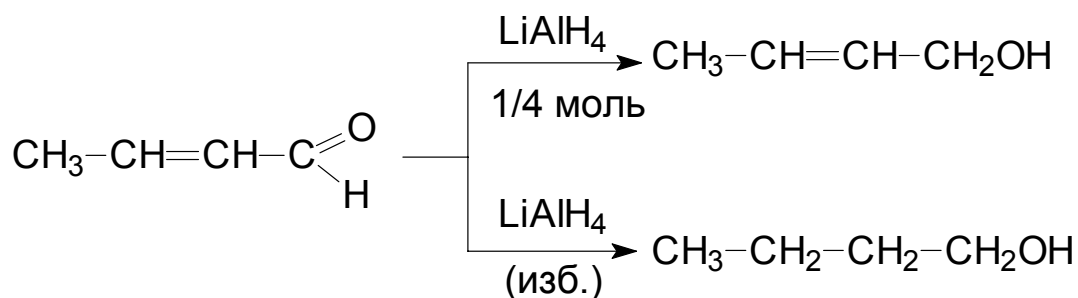
1.2. Восстановление гидридами металлов – важнейший лабораторный метод восстановления карбонильной группы до спиртовой. Используют NaBH₄, LiAlH₄ и их производные, например цианоборогидрид натрия Na[B(CN)H₃].

Борогидрид натрия 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.

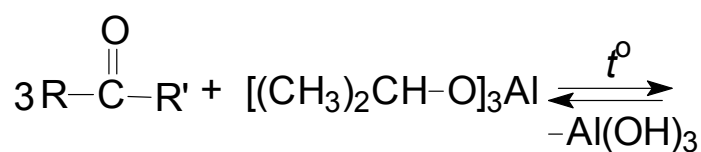
Алюмогидрид лития восстанавливает карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$, но также COOH , COOR , $\text{C}\equiv\text{N}$, NO_2 , сопряженные диены, $\text{C}\equiv\text{C}$.



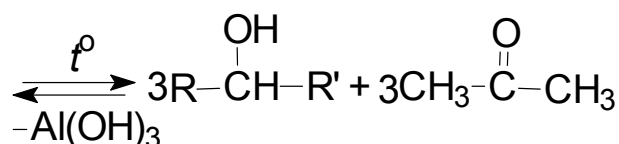
Для α,β -ненасыщенных карбонильных соединений возможно селективное восстановление группы $\text{C}=\text{O}$ при использовании эквивалентного количества реагента, тогда как с избытком реагента восстановлению подвергаются обе двойные связи.



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



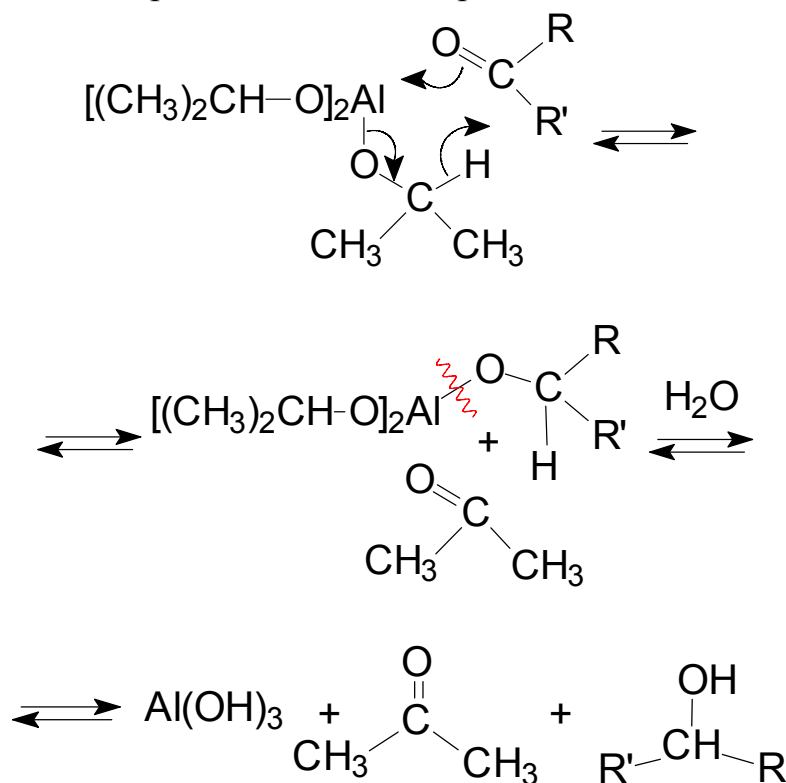
Кетон *изопропилат алюминия*



спирт

ацетон

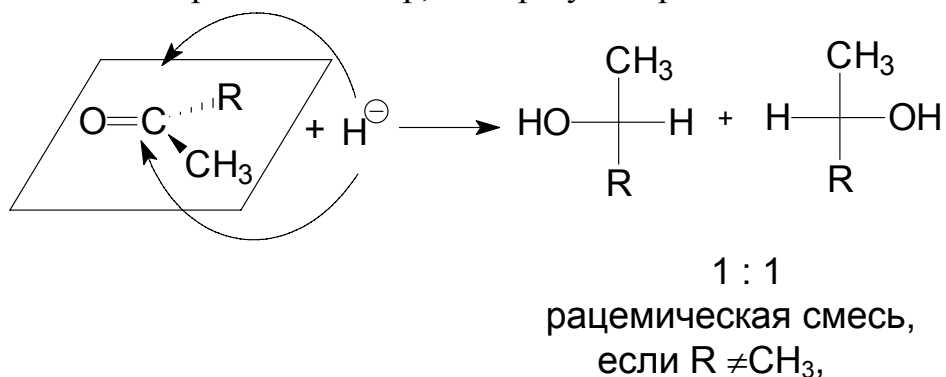
Реакция идет через циклическое переходное состояние.



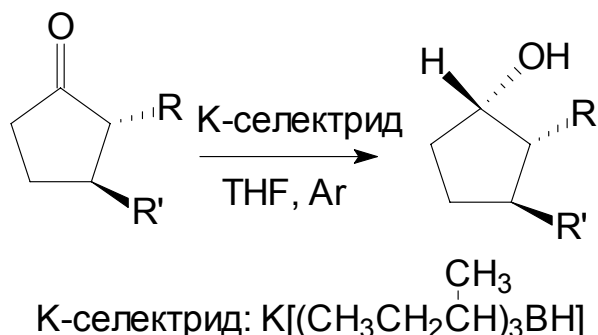
Реакция обратима, причем обратное превращение используется для окисления спиртов и называется окислением по Оппенауэру.

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:



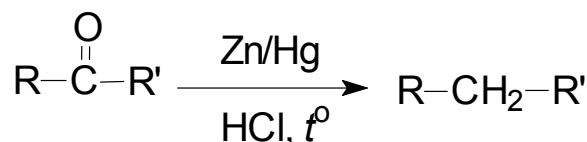
В настоящее время известны хиральные реагенты, которые позволяют осуществить стереоселективное восстановление карбонильной группы. Одним из таких реагентов является К-селектрид (тривтор-бутилборогидрид калия), содержащий хиральный центр в углеводородном радикале.



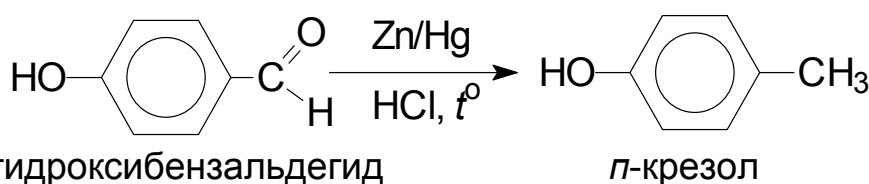
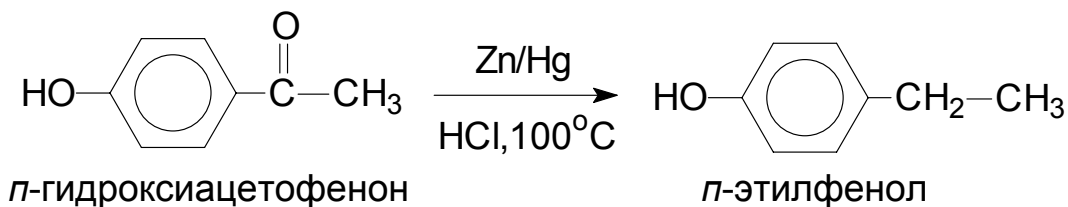
Эта реакция нашла широкое применение в полном синтезе простагландинов и их аналогов.

2. Восстановление карбонильных соединений до углеводородов

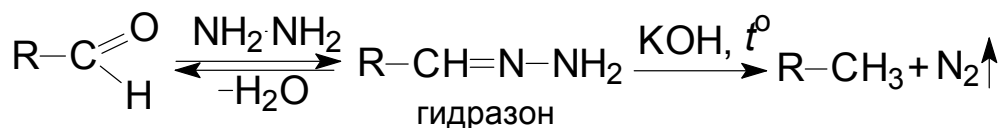
2.1. Реакция Клемменса (1913 г.) – это восстановление карбонильных соединений активными металлами в кислой среде. Обычно используют амальгамированный цинк в соляной кислоте.



Приведем примеры использования реакции Клемменса в органическом синтезе.



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

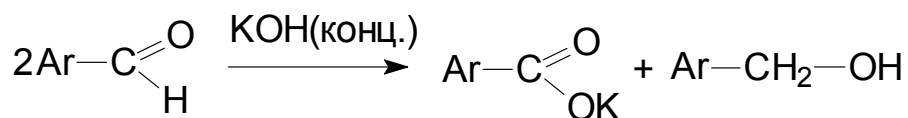


Реакция идет через образование гидразона, который при нагревании со щелочью подвергается отщеплению молекулы азота.

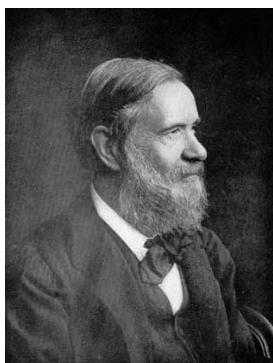
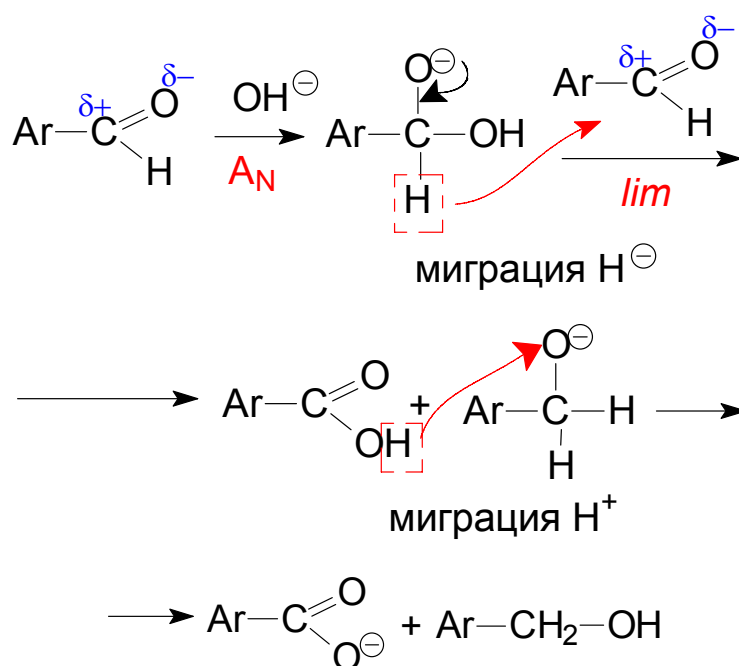
3. Реакции диспропорционирования

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.).

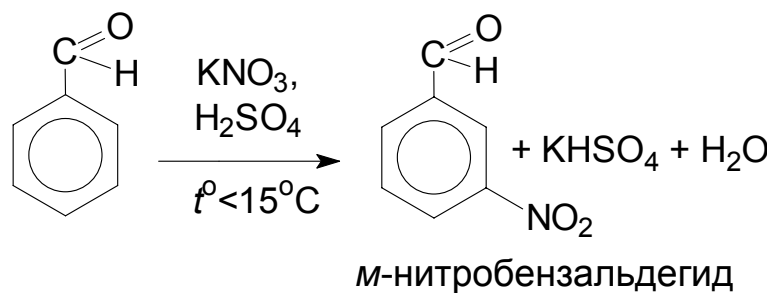
Родился в семье служащего. Окончил в 1879 г. 5-ю гимназию и поступил в Петербургский университет на Естественное отделение физико-математического факультета. После окончания университета (1884 г.) был оставлен там для подготовки к профессорскому званию. Научную деятельность начал еще в студенческие годы. 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.

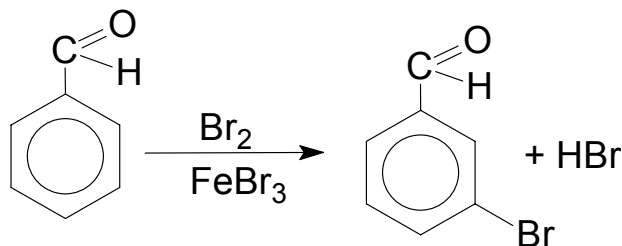
§ 11. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО АРОМАТИЧЕСКОМУ КОЛЬЦУ

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 σ -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

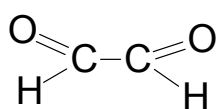
Дикарбонильные соединения классифицируют прежде всего в зависимости:

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

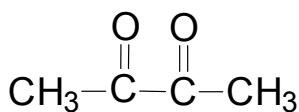
– от относительного расположения двух карбонильных групп.

Различают:

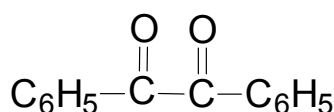
1) 1,2- или α -дикарбонильные соединения;



глиоксаль
этандиаль

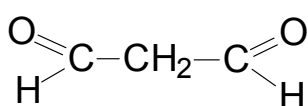


диацетил
бутандион-2,3

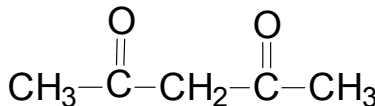


дифенилэтандион

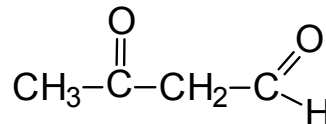
2) 1,3- или β -дикарбонильные соединения;



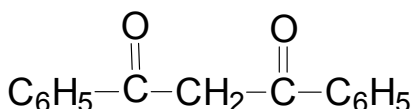
малоновый
альдегид
пропандиаль



пентандион-2,4
ацетилацетон

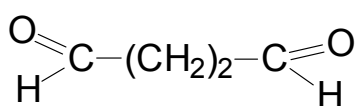


3-оксобутаналь

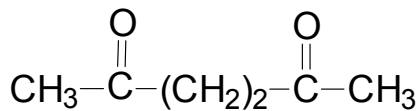


1,3-дифенилпропандион-1,3

3) 1,4- или γ -дикарбонильные соединения.



янтарный альдегид
бутандиаль

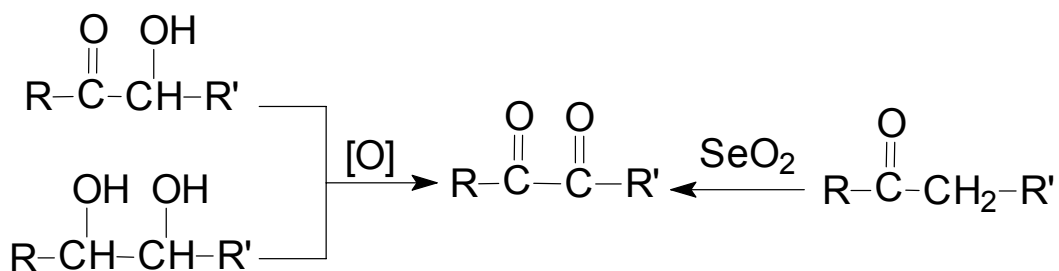


гександион-2,5
ацетонилацетон

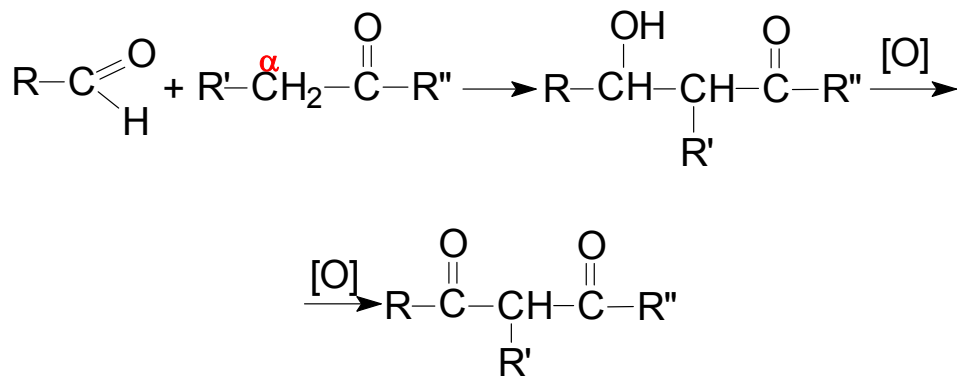
2. Способы получения

2.1. α -Дикарбонильные соединения. В синтезе этих соединений обычно используют реакции окисления соответствующих исходных

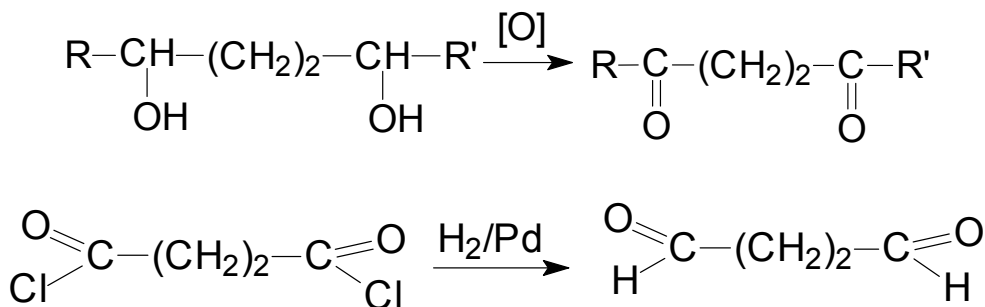
веществ: α -гидроксикарбонильных соединений, вицинальных диолов, карбонильных соединений.



2.2. β -Дикарбонильные соединения можно получить окислением β -гидроксикарбонильных соединений, которые доступны путем альдольной конденсации.



2.3. γ -Дикарбонильные соединения.

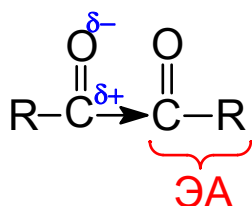


3. Особенности химических свойств дикарбонильных соединений

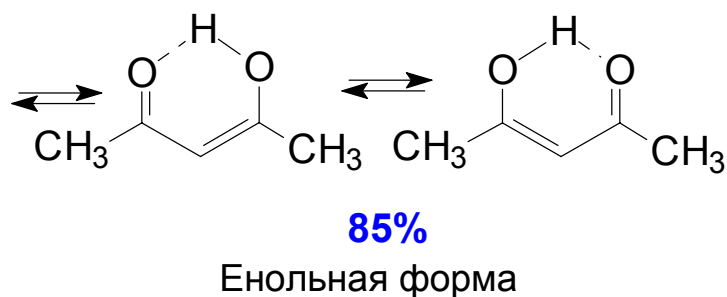
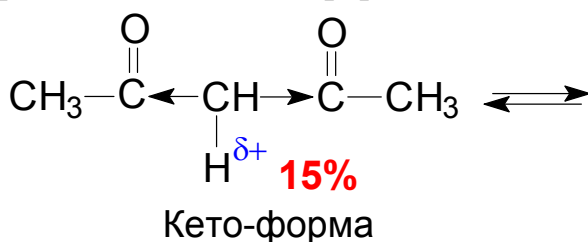
Возможны реакции альдегидов и кетонов с участием одной или двух карбонильных групп.

α -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 β -дикарбонильных соединений важным является существование стабилизированной енольной формы.

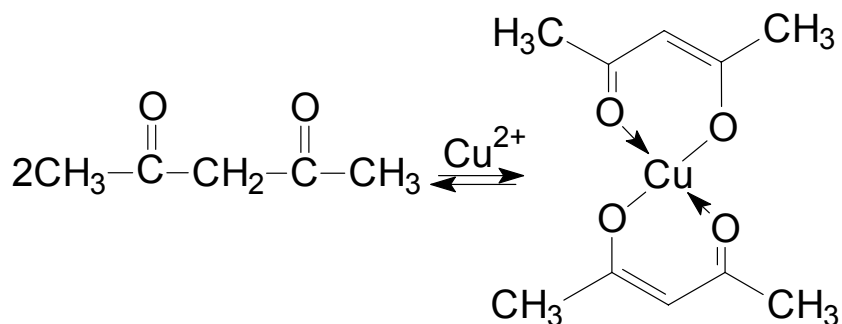


Енольная форма стабилизирована за счет внутримолекулярной водородной связи и образования сопряженной системы.

Таким образом, в β -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.

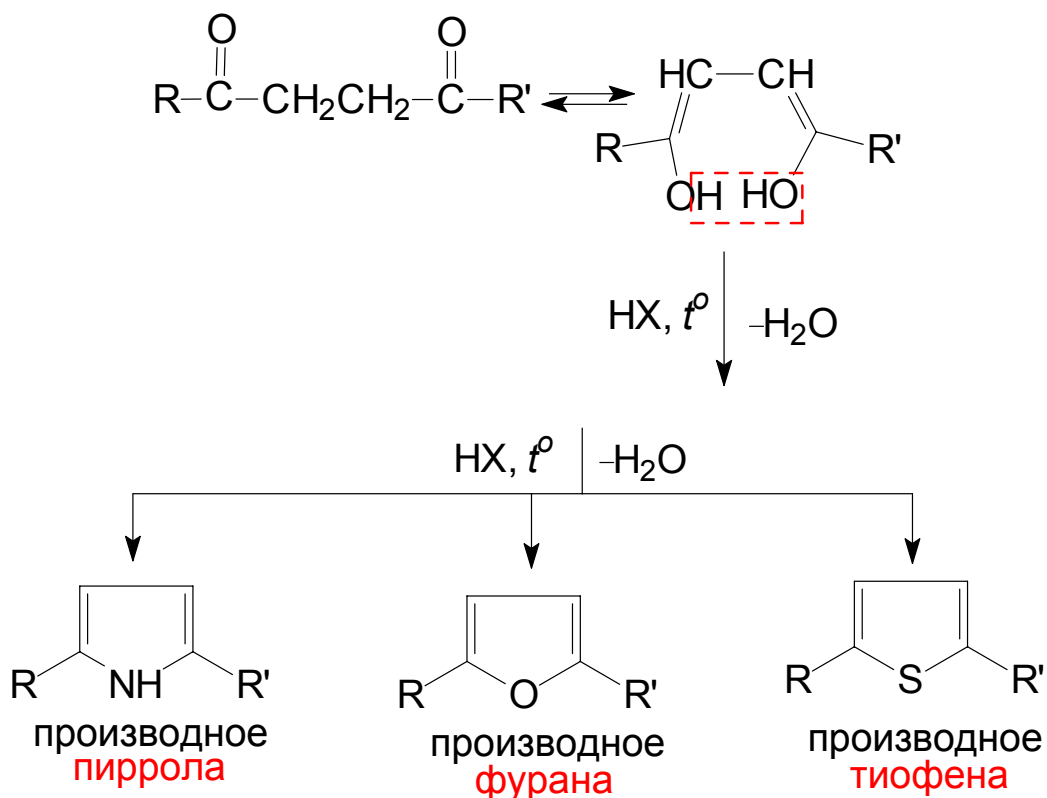
β -Дикарбонильные соединения образуют устойчивые комплексные соли (хелаты) с ионами двух- и трех-валентных металлов: Cu(II) , Cr(II) , Fe(III) , Co(III) .



Эти соли растворимы в органических растворителях (хлороформе, бензоле, ацетоне) и не растворимы в воде, поэтому используются для извлечения катионов металлов из разбавленных водных растворов.

Для γ -дикарбонильных соединений характерны обычные реакции, протекающие с изолированной карбонильной группой.

Важно, что эти соединения широко используются в синтезе гетероциклических соединений.



НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

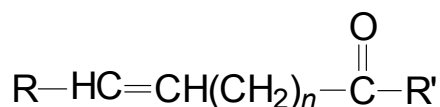
§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

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:

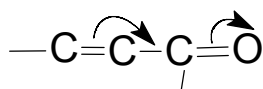


Если группы расположены далеко друг от друга в молекуле, то для соединения характерны реакции изолированных группы C=O и кратной связи.

Особый класс соединений представляют собой *кетены*.

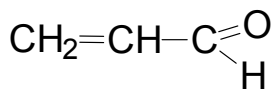


Особым строением и свойствами обладают α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, в которых имеется π,π -сопряженная система.

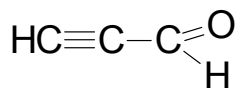


π,π -сопряженная система

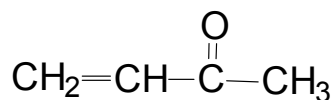
Представителями алифатических α,β -ненасыщенных карбонильных соединений являются.



акролеин
пропеналь

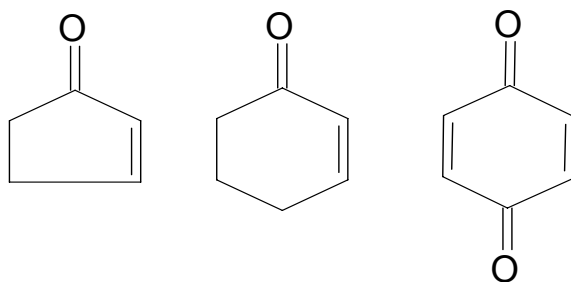


пропаргиловый
альдегид
пропиналь



метилвинилкетон
бут-3-ен-2-он

К циклическим α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям относятся следующие вещества.



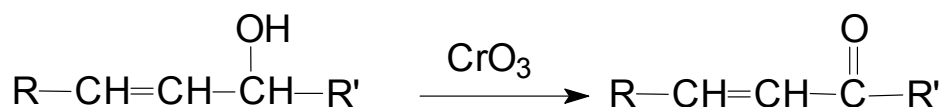
2-циклопентенон 2-циклогексенон *p*-бензохинон

§ 2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

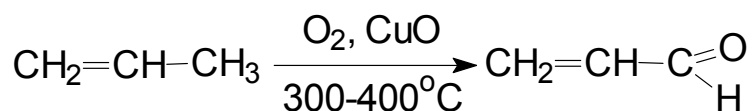
1. Методы получения

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

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



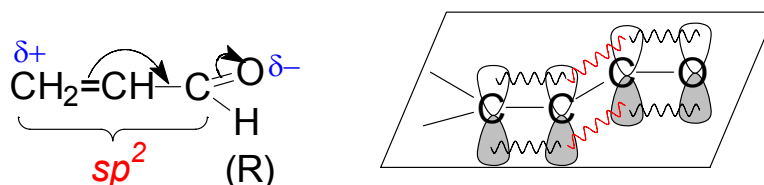
Акролеин получают аллильным окислением пропилена.



акролеин

2. Строение и характеристика реакционной способности α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

Во фрагменте α,β -ненасыщенного карбонильного соединения, например, акролеина, в связи с наличием π,π -сопряженной системы все σ -связи находятся в одной плоскости (копланарны), что хорошо видно на шаростержневой модели акролеина (рис. 11).



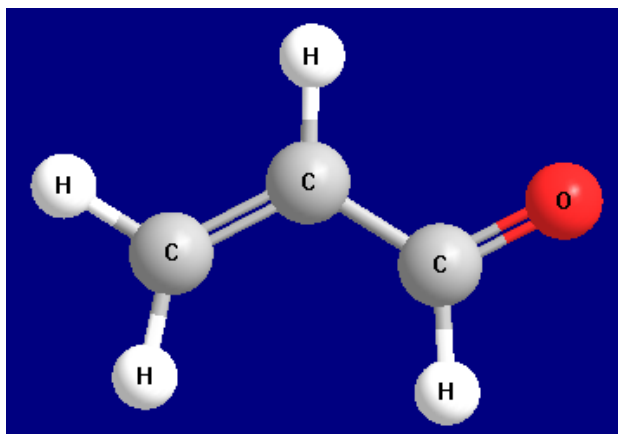
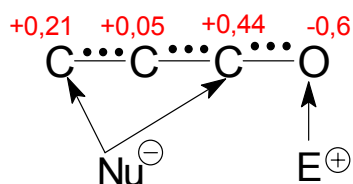


Рис. 11. Шаростержневая модель акролеина

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

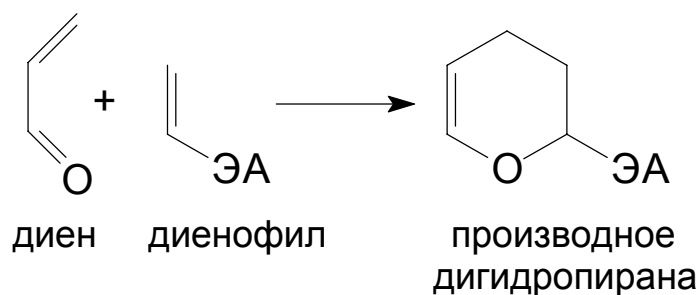


Для α, β -ненасыщенных карбонильных соединений характерны реакции:

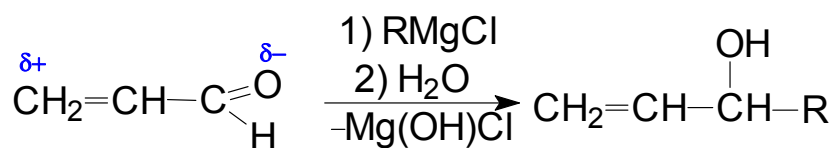
- 1) по карбонильной группе;
- 2) по поляризованной кратной связи (присоединение, полимеризация, диенового синтеза и др.);
- 3) окисления;
- 4) восстановления.

3. Химические свойства α, β -ненасыщенных карбонильных соединений

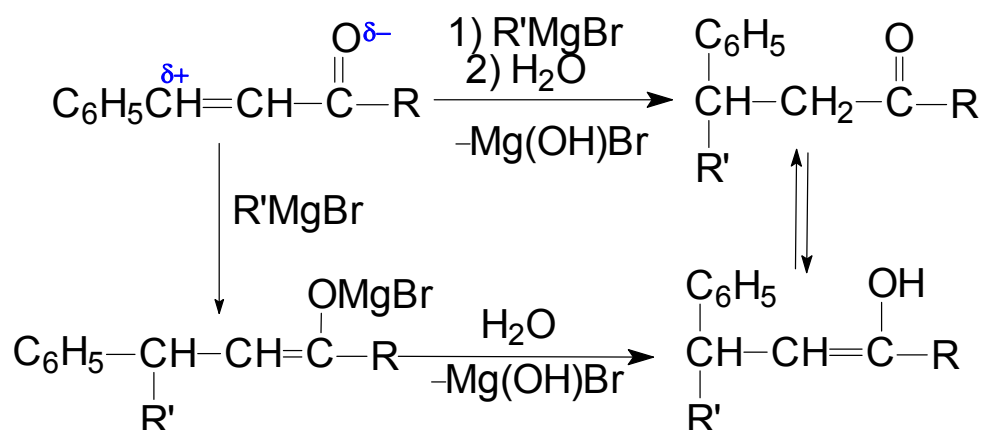
3.1. Присоединение реагентов HX ($HX = HNaI, HOH, NH_3$ и др.). Считается, что эта реакция контролируется электронным фактором (неравномерным распределением электронной плотности в α, β -ненасыщенном карбонильном фрагменте) и идет как 1,4-присоединение, при котором H^+ присоединяется к атому кислорода,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



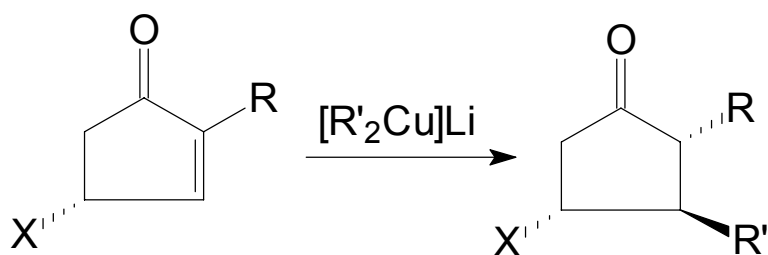
3.4. Присоединение металлоорганических соединений. При действии реактивов Гриньяра на α,β -ненасыщенные альдегиды, как правило, идет 1,2-присоединение (по карбонильной группе) с образованием спиртов аллильного типа.



С α,β -ненасыщенными кетонами обычно идет 1,4-присоединение реактивов Гриньяра через образование промежуточного алкоголя енола.

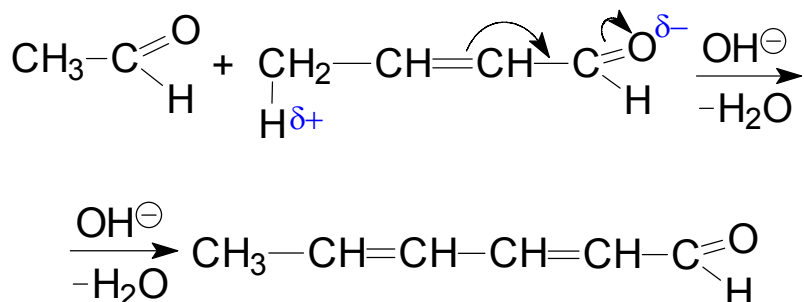


Для реализации регио- и стереоселективного 1,4-присоединения к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям были разработаны литийкупратные реагенты.



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

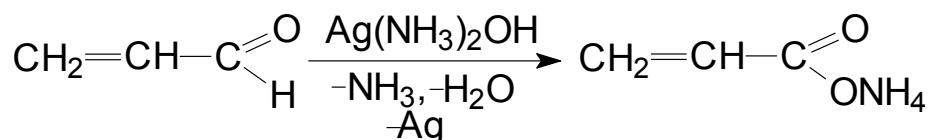
3.5. Реакции конденсации с участием α,β -ненасыщенных карбонильных соединений в качестве метиленовой компоненты протекают по более удаленному от карбонильной группы атому углерода (γ -C-атому), поскольку мезомерный эффект карбонильной группы распространяется по всей сопряженной системе без уменьшения,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



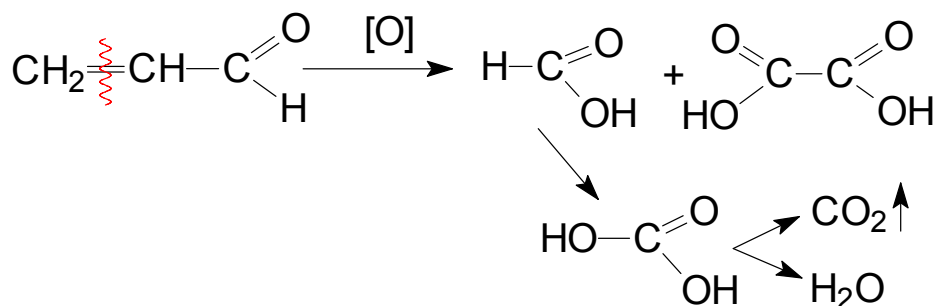
3.6. Реакции окисления.

Различают:

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

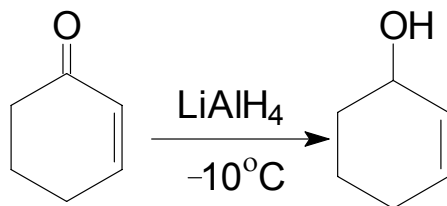
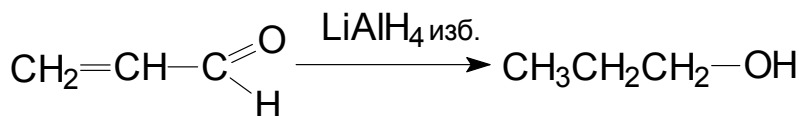
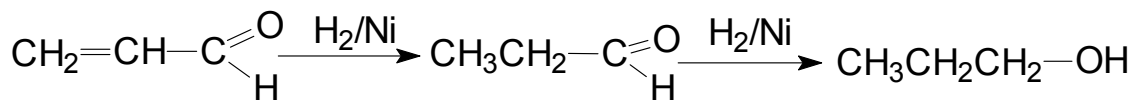


2) жесткое окисление протекает как по группе C=O, так и по углерод-углеродной кратной связи. При окислении акролеина образующаяся наряду со щавелевой (этандиовой) муравьиная кислота далее окисляется до угольной, которая разлагается на углекислый газ и воду.



3.7. Восстановление α,β -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%

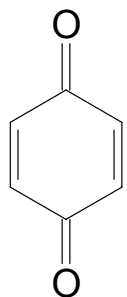
Селективно восстановить группу C=O, не затрагивая C=C-связь, можно спиртами алюминия по методу Меервейна-Понндорфа-Верлея; а также пропан-2-олом на катализаторе, состоящем из оксидов цинка и магния (ZnO–MgO).



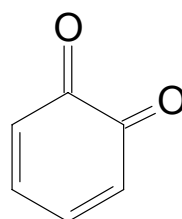
§ 3. ХИНОНЫ

1. Номенклатура

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

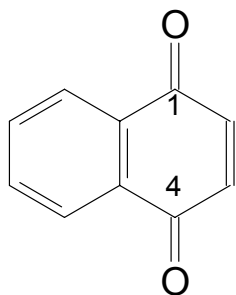


p-бензохинон
1,4-бензохинон

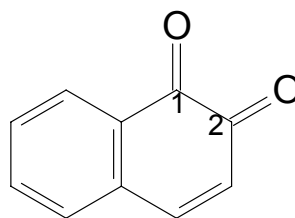


o-бензохинон
1,2-бензохинон

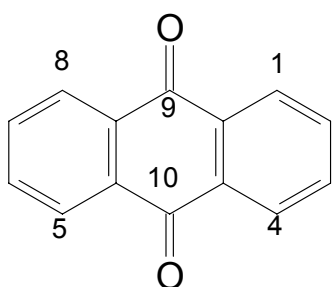
Названия хинонов формируют на основе названий соответствующих аренов с указанием положений кето-групп, например, 1,4-бензохинон, 1,2-нафтахинон, 9,10-антрахинон.



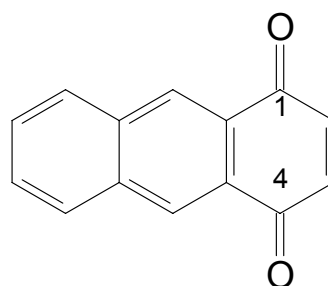
1,4-нафтахинон



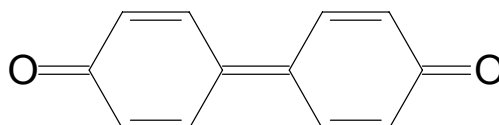
1,2-нафтахинон



9,10-антрахинон

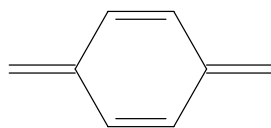


1,4-антрахинон



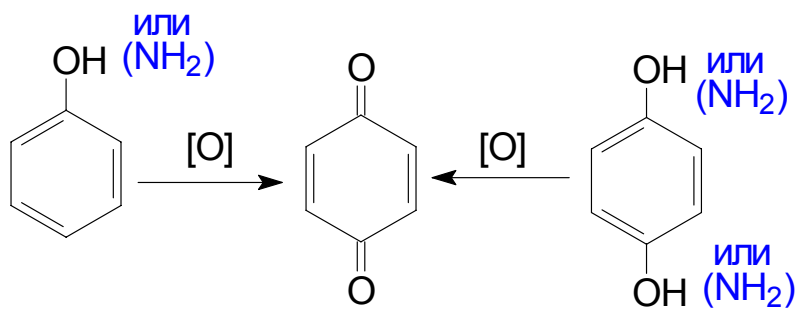
4,4'-дифенохинон

Обычно группировку называют хиноидной.

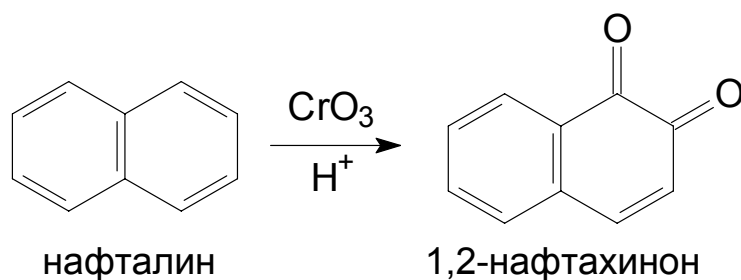
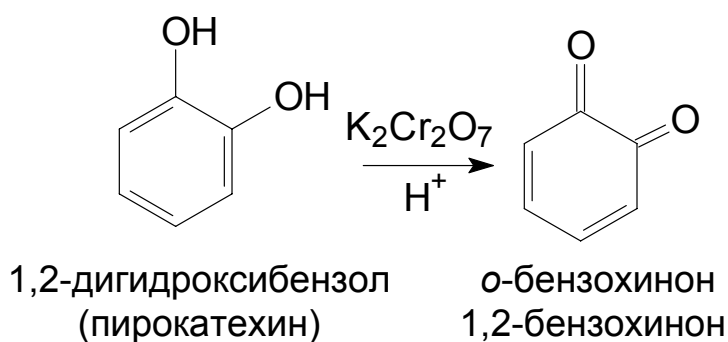


2. Способы получения

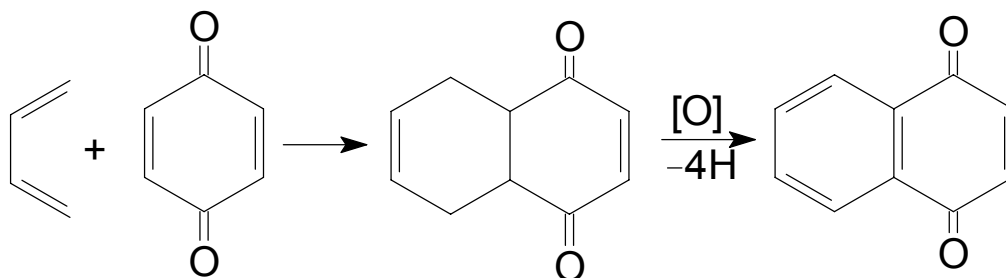
2.1. Реакции окисления. Хиноны образуются в результате окисления фенолов, ароматических аминов (анилина, толуидинов), 1,2- и 1,4-дигидроксибензолов, соответствующих фенилендиаминов, аминифенолов, многоядерных аренов (нафталина, антрацена). В качестве реагентов можно использовать достаточно сильные окислители (хромовую смесь, триоксид хрома), а также такие мягкие окислители, как Ag_2O , FeCl_3 и др.



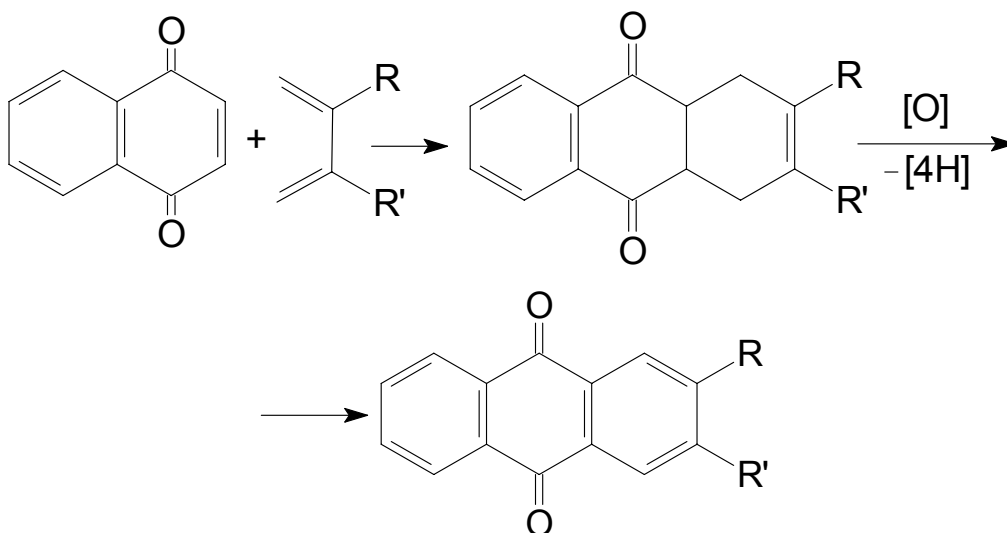
[O] = $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$, CrO_3/H^+ , Ag_2O и др.



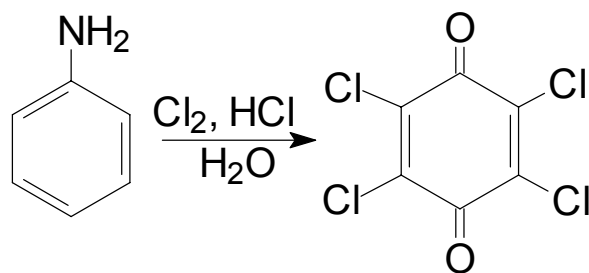
2.2. Диеновый синтез. Реакции диенового синтеза позволяют получать би-, три- и другие полициклические хиноны. Например, взаимодействие бутадиена-1,3 с 1,4-бензохиноном приводит к образованию циклоаддукта, который легко превращается в 1,4-нафтахинон.



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

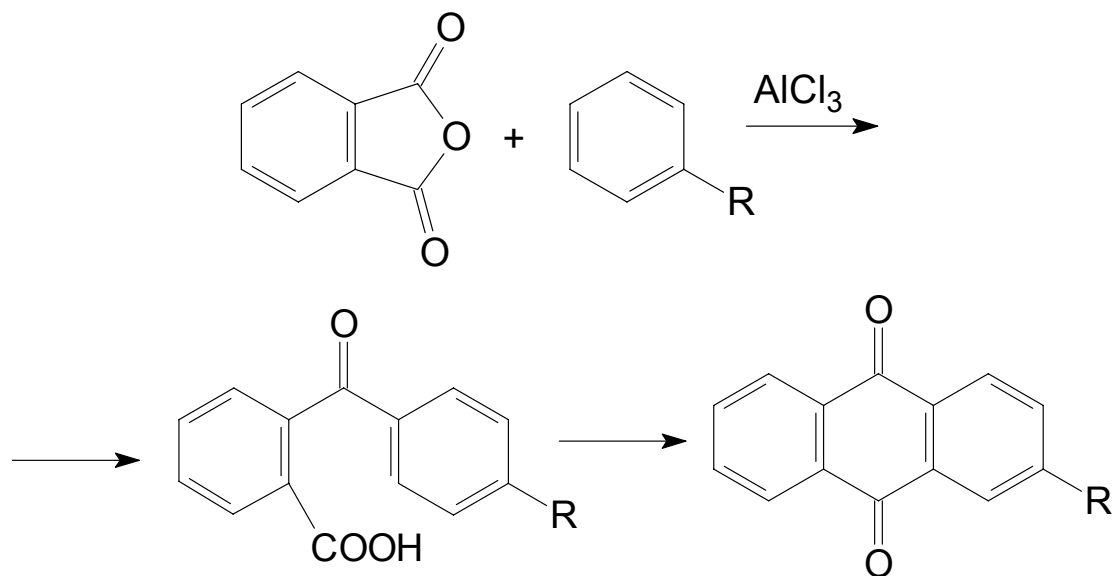


2.3. Специфические методы. В результате взаимодействия анилина с хлором образуется тетрахлор-1,4-бензохинон (*p*-хлоранил).

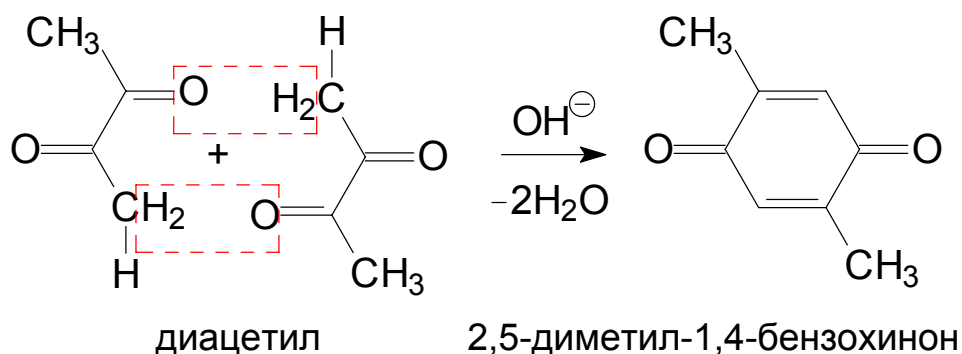


тетрахлор-1,4-бензохинон (*p*-хлоранил)

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 σ -связи этих атомов расположены в одной плоскости, валентный угол примерно 120° . Таким образом, шестичленный цикл является плоским, как в бензоле. Это видно на шаростержневой и полусферической моделях *n*-бензохинона (рис. 12).

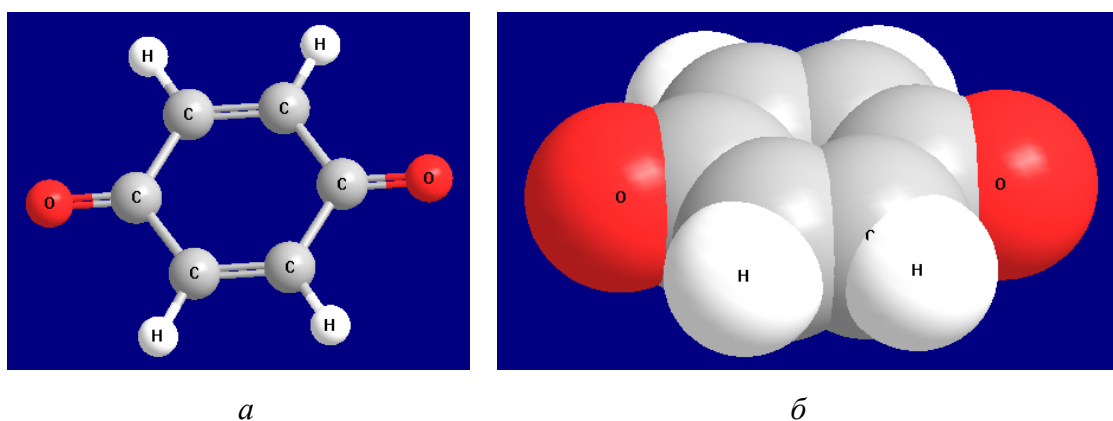
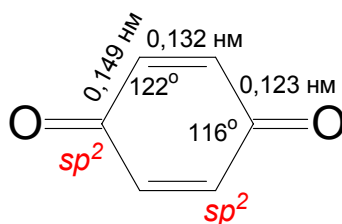


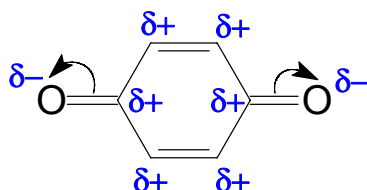
Рис. 12. Шаростержневая модели: *a* – полусферическая, *б* – *n*-бензохинона

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.



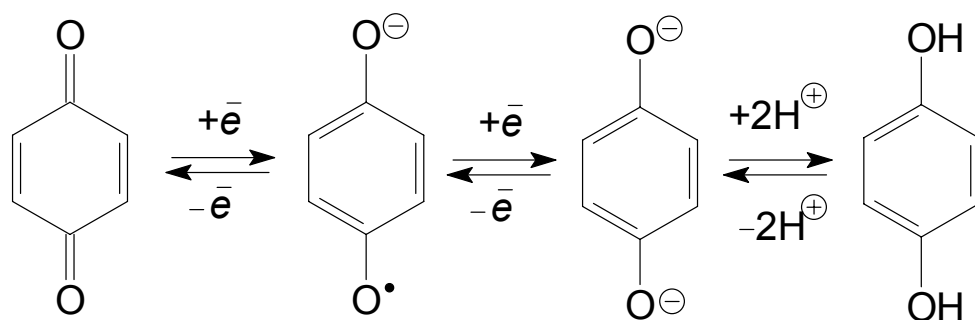
В хинонах π -электроны каждой из связей $C=C$ цикла участвует в сопряжении с одной из кето-групп. Такое явление называется кросс-сопряжением.

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:



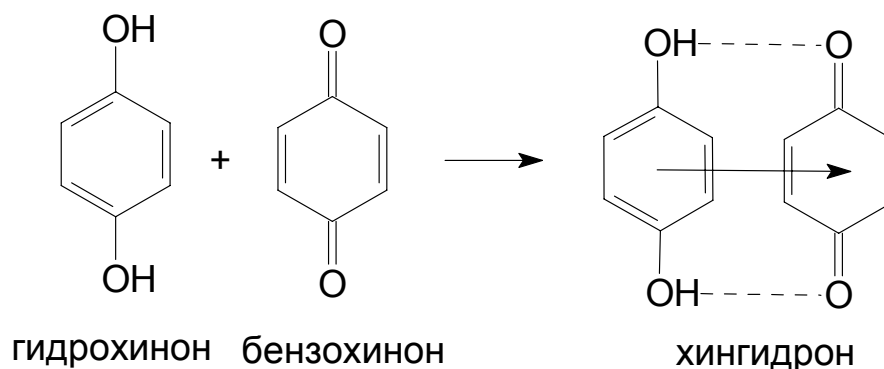
1,4-бензохинон анион-радикал дианион гидрохинон
 желтое кристаллическое вещество семихинон бесцветное кристаллическое вещество

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

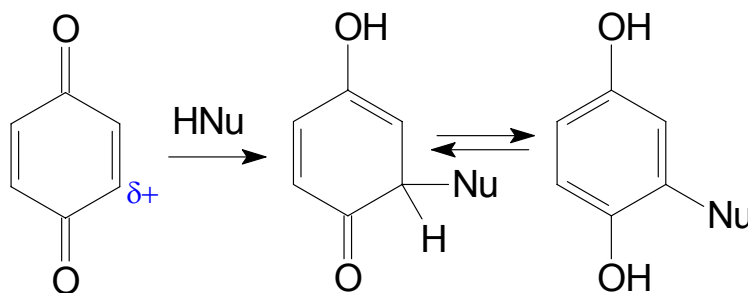
Процесс обратим на всех стадиях, поэтому для хинонов характерно образование стабильной редокс-системы.



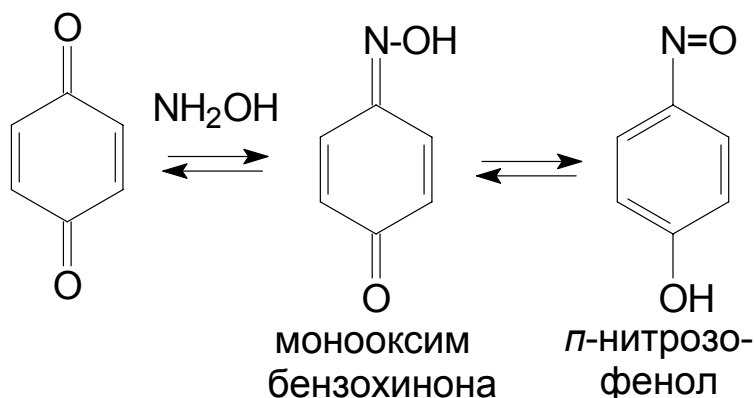
При сливании эквимольных количеств гидрохинона и хинона выпадают черные кристаллы хингидрона.



4.2. Реакции с нуклеофилами. Атака нуклеофилов направлена на электронодефицитные С-атомы цикла. При этом, как правило, реализуется 1,4-присоединение по фрагменту α,β -ненасыщенного кетона.



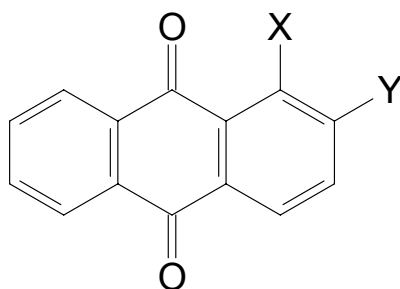
Некоторые нуклеофилы реагируют по карбонильной группе, например, гидроксилламин образует монооксим *p*-бензохинона, который находится в таутомерном равновесии с *p*-нитрозофенолом.



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

5. Красители со структурой хинонов

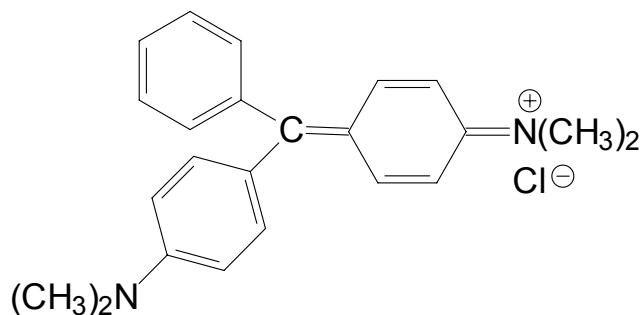
Это прежде всего **производные 9,10-антрахинона** – ализарин ($X = NH_2$, $Y = CH_3$) (желтого цвета).



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

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.

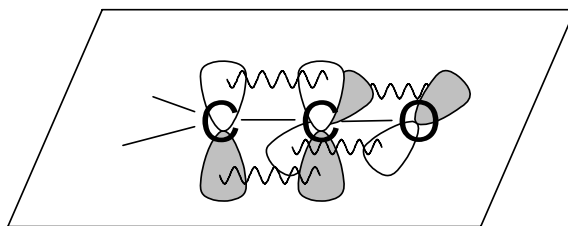


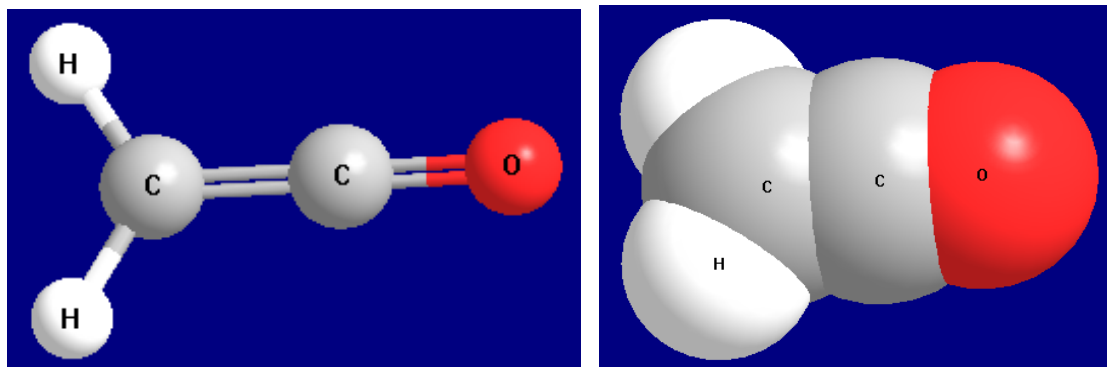
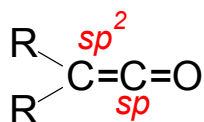
малахитовый зеленый

§ 4. КЕТЕНЫ

1. Строение

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





а)

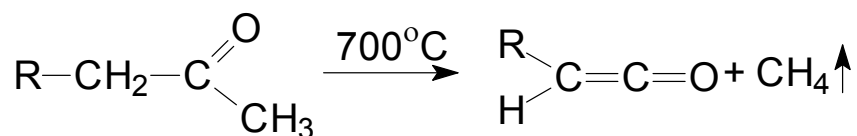
б)

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

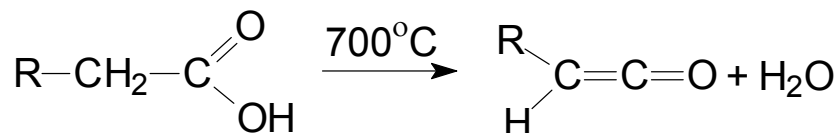
Это соединения с кумулированными кратными связями, в которых нет π, π -сопряженной системы.

2. Способы получения

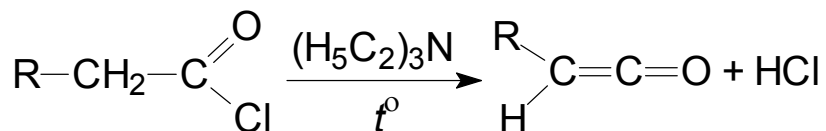
2.1. Из кетонов в результате пиролиза.



2.2. Из карбоновых кислот и их производных.



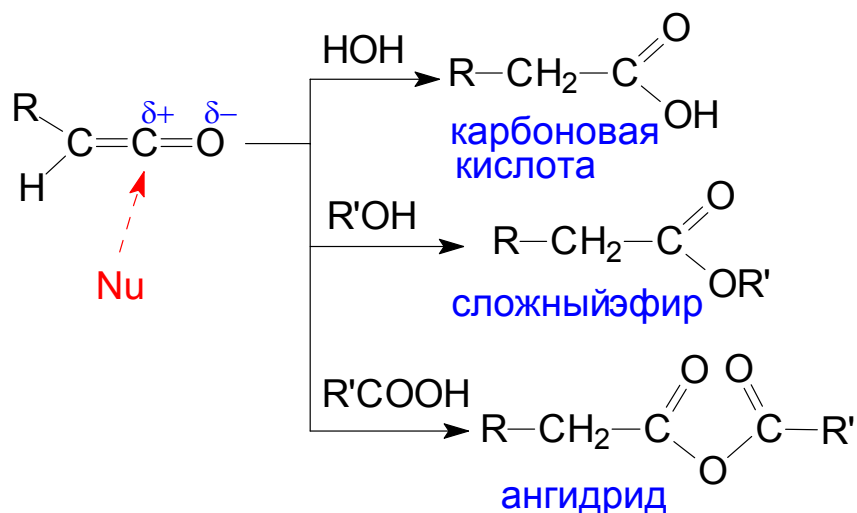
В более мягких условиях кетены можно получить из хлорангидридов карбоновых кислот.



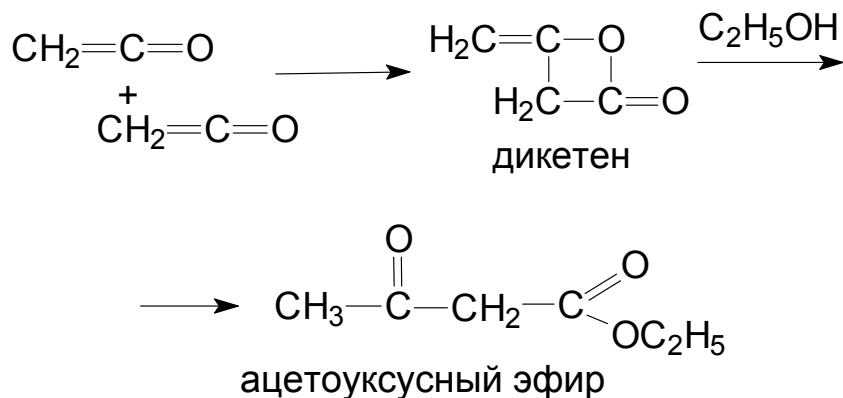
3. Химические свойства

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

3.1. Реакции нуклеофильного присоединения.



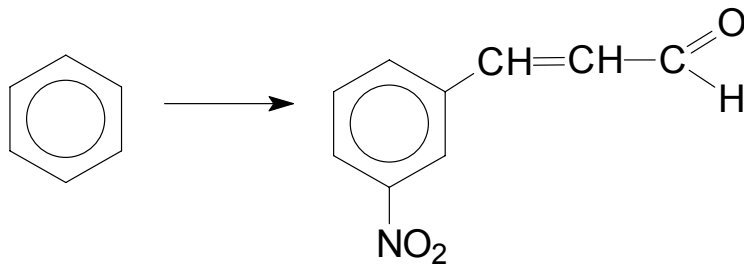
3.2. Димеризация кетенов протекает легко с образованием дикетенов, которые являются активными ацилирующими средствами.

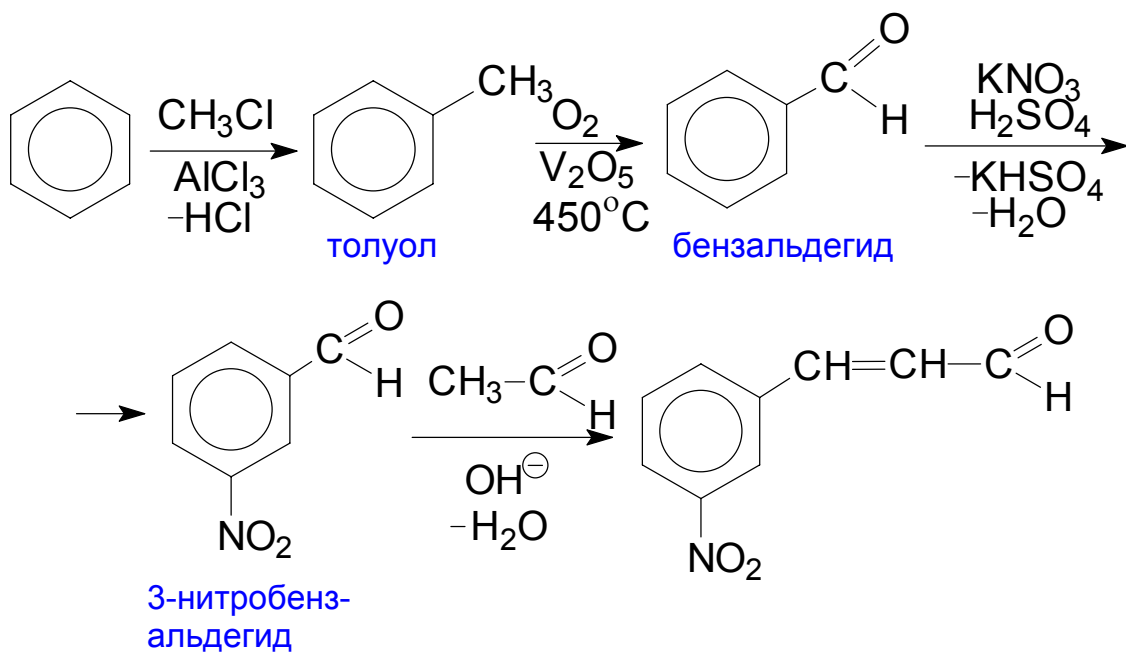


§ 5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ С УЧАСТИЕМ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Предложите схему следующего превращения:

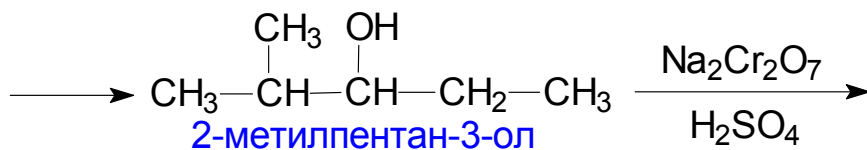
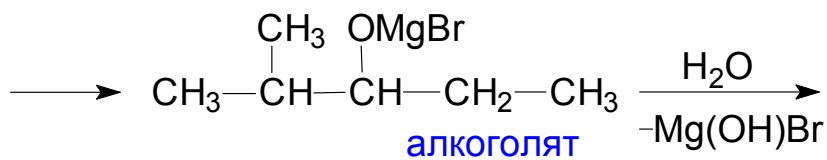
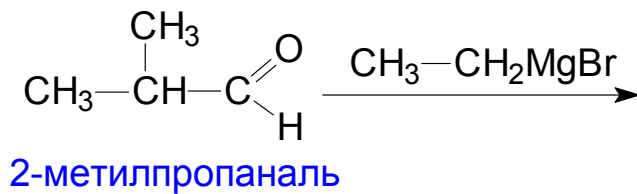
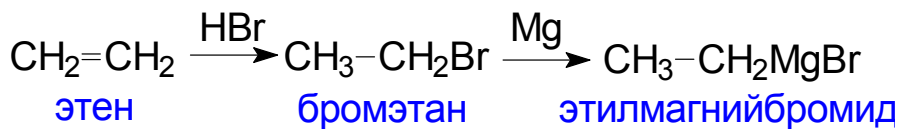
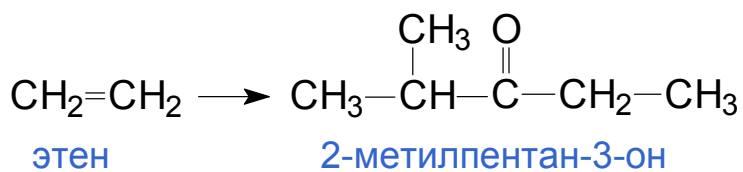
Бензол → *3-(3-нитрофенил)пропен-2-аль*.

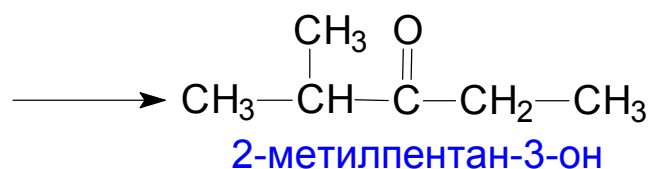




Предложите схему следующего превращения:

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 (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 (PdCl_2 , H_2O , 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 (O_2 , 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 ϵ -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 α -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 α,β -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.