



Т. А. Сарычева, Л. В. Тимощенко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Томск 2004



УДК 547
С20

Сарычева Т.А.

С20

Органическая химия. Часть 2: учебное пособие / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко; Томский политехнический университет. – Томск, 2004. – 116 с.

В учебном пособии представлен материал, включающий основные классы органических соединений, содержащие гетероатомы – галоген и кислород: алкил- и арилгалогениды, спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты. Большое внимание уделено способам получения этих органических соединений и их химическим свойствам. Пособие подготовлено на кафедре органической химии и технологии органического синтеза.

Учебное пособие подготовлено на кафедре биотехнологии и органической химии и предназначено для студентов ИДО, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология».

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета
Томского политехнического университета

Рецензенты:

А. С. Минич – зав. кафедрой органической химии Томского государственного педагогического университета, доцент, кандидат химических наук;

И. А. Передерина – доцент Сибирского государственного медицинского университета, кандидат химических наук.

Темплан 2004

© Томский политехнический университет, 2004



ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ	6
1.1. НОМЕНКЛАТУРА	7
1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	8
1.3. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ	8
1.3.1. Строение и номенклатура.....	8
1.3.2. Физические свойства	9
1.3.3. Способы получения	9
1.3.3.1. Промышленное получение алкилгалогенидов.....	9
1.3.3.2. Лабораторные методы синтеза алкилгалогенидов	11
1.3.4. Химические свойства.....	13
1.3.4.1. Получение простых эфиров (синтез Вильямсона).....	15
1.3.4.2. Получение сложных эфиров	15
1.3.4.3. Получение алкинов	16
1.3.4.4. Получение аминов (аммонолиз галогенопроизводных)	16
1.3.4.5. Получение нитрилов.....	17
1.3.4.6. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.....	17
1.3.4.7. Восстановление алкилгалогенидов	18
1.3.5. Механизмы реакций нуклеофильного замещения.....	19
1.3.6. Механизмы реакций элиминирования	22
1.3.7. Анализ алкилгалогенидов	25
1.4. АРИЛГАЛОГЕНИДЫ	25
1.4.1. Номенклатура	26
1.4.2. Физические свойства	26
1.4.3. Способы получения	26
1.4.3.1. Реакции галогенирования ароматических соединений.....	26
1.4.3.2. Получение арилгалогенидов из солей диазония	27
1.4.4. Химические свойства.....	28
1.4.4.1. Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах. Механизм реакции	29
1.4.4.2. Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах	31
1.4.4.3. Электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце	33
1.4.5. Анализ арилгалогенидов	33
Глава 2. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ	34
2.1. СПИРТЫ	34
2.1.1. Строение и классификация	34
2.1.2. Номенклатура	35
2.1.3. Физические свойства	36
2.1.4. Способы получения спиртов.....	36
2.1.4.1. Гидратация алкенов	37
2.1.4.2. Ферментативный гидролиз углеводов	38
2.1.4.3. Гидролиз алкилгалогенидов.....	38
2.1.4.4. Синтез Гриньяра.....	39
2.1.4.5. Гидроборирование-окисление	40



2.1.5. Химические свойства спиртов.....	42
2.1.5.1. Реакция с галогеноводородами.....	44
2.1.5.2. Внутримолекулярная дегидратация спиртов. Образование алкенов.....	45
2.1.5.3. Кислотность спиртов.....	47
2.1.5.4. Образование эфиров.....	48
2.1.5.5. Реакция с тригалогенидами фосфора. Образование алкилгалогенидов.....	48
2.1.6. Анализ спиртов. Качественные реакции на спирты.....	49
2.2. ФЕНОЛЫ.....	50
2.2.1. Структура и номенклатура.....	50
2.2.2. Физические свойства фенолов.....	51
2.2.3. Нахождение в природе.....	51
2.2.4. Способы получения.....	51
2.2.4.1. Гидролиз арилгалогенидов.....	52
2.2.4.2. Окисление кумола.....	53
2.2.4.3. Сплавление бензолсульфоната натрия со щелочью.....	55
2.2.4.4. Гидролиз солей диазония.....	56
2.2.5. Реакции фенолов.....	57
2.2.5.1. Кислотность фенолов.....	61
2.2.5.2. Получение простых эфиров.....	63
2.2.5.3. Получение сложных эфиров.....	64
2.2.5.4. Замещение в ароматическое кольцо.....	64
2.2.6. Анализ фенолов.....	67
Глава 3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.....	68
3.1. СТРУКТУРА И НОМЕНКЛАТУРА.....	68
3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	69
3.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ.....	70
3.3.1. Гидроформилирование алкенов. Оксосинтез.....	72
3.3.2. Окисление первичных спиртов и метилбензолов.....	73
3.3.3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот.....	73
3.3.4. Пиролиз солей карбоновых кислот.....	74
3.3.5. Гидролиз дигалогеналканов.....	74
3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	75
3.4.1. Окисление.....	80
3.4.2. Восстановление.....	81
3.4.3. Присоединение HCN.....	82
3.4.4. Присоединение бисульфита натрия.....	82
3.4.5. Присоединение производных аммиака.....	83
3.4.6. Присоединение илидов фосфора.....	84
3.4.7. Присоединение спиртов.....	85
3.4.8. Реакция Канницаро.....	86
3.4.9. Альдольная конденсация.....	87
3.4.10. Бензоиновая конденсация.....	89
3.5. АНАЛИЗ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ.....	89



Глава 4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	91
4.1. СТРУКТУРА, КЛАССИФИКАЦИЯ.....	91
4.2. НОМЕНКЛАТУРА	92
4.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	93
4.4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ	94
4.4.1. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот.....	95
4.4.2. Окисление первичных спиртов.....	96
4.4.3. Окисление алкилбензолов	96
4.4.4. Реакция Гриньяра.....	97
4.4.5. Нитрильный синтез.....	98
4.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	98
4.5.1. Кислотность, образование солей	101
4.5.2. Получение функциональных производных карбоновых кислот.....	102
4.5.2.1. Получение галогенангидридов	102
4.5.2.2. Получение амидов и нитрилов	103
4.5.2.3. Получение сложных эфиров	103
4.5.3. Восстановление	105
4.5.4. Замещение в радикале	105
4.5.4.1. Галогенирование алифатических кислот. Реакция Геля–Фольгарда–Зелинского	105
4.5.4.2. Замещение в ароматическом кольце карбоновых кислот	106
4.5.5. Декарбоксилирование.....	106
4.6. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	107
4.6.1. Номенклатура производных карбоновых кислот	110
4.6.2. Реакции гидролиза производных карбоновых кислот	113
4.6.2.1. Гидролиз сложных эфиров.....	113
4.6.2.2. Гидролиз амидов	114
4.6.2.3. Гидролиз хлорангидридов.....	114
4.6.2.4. Гидролиз ангидридов.....	114
4.6.2.5. Гидролиз нитрилов	114
4.7. АНАЛИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	115



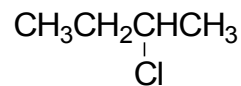
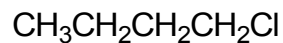
Глава 1

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

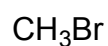
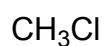
Органические галогениды – это производные углеводородов, образующиеся при замене одного или несколько атомов водорода на атомы галогенов.

Многообразие органических галогенидов обусловлено следующими факторами:

1. Положением атома галогена в углеводородном радикале



2. Природой атома галогена



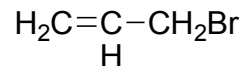
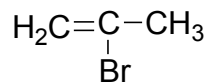
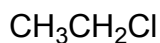
фториды

хлориды

бромиды

иодиды

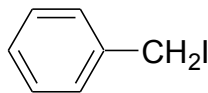
3. Природой углеводородного радикала



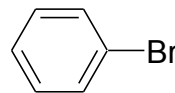
алкилгалогениды

винилгалогениды

аллилгалогениды

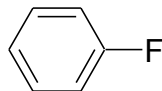
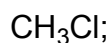


бензилгалогениды

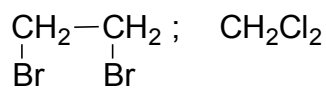


арилгалогениды

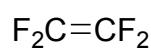
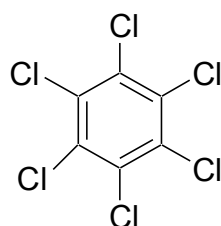
4. Количеством атомов галогена



моногогалогениды



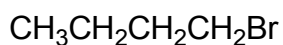
дигалогениды



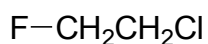
полигалогениды

1.1. НОМЕНКЛАТУРА

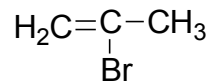
По **систематической** номенклатуре органические галогениды называют как производные соответствующих углеводородов, используя общие правила:



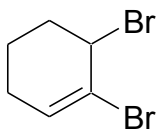
бромбутан



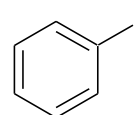
2-фтор-1-хлорэтан



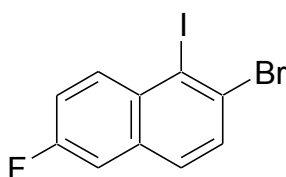
2-бромпропен



2,3-дибромциклогексен

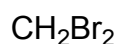
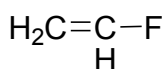
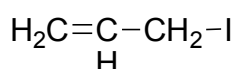


иодбензол



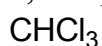
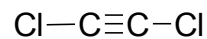
6-фтор-2-бром-1-йоднафталин

Наряду с систематической номенклатурой используется еще один способ, при котором галогенуглеводород рассматривается как галогенид. В этом случае название состоит из названия углеводородного остатка и концевой части:

метилхлорид,
хлористый
метилметиленбромид,
бромистый
метиленвинилфторид,
фтористый
винилаллилиодид,
йодистый
аллил

Эта номенклатура называется **рационально-функциональной**.

По рациональной номенклатуре галогенуглеводороды называют как производные соответствующих углеводородов. Для некоторых соединений используют тривиальные названия, например:

Рациональная
Тривиальнаятрихлорметан
хлороформтетрахлорметан
четырехлористый
углерод

дихлорацетилен

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

За исключением низших гомологов, газообразных при нормальных условиях, галогенуглеводороды представляют собой бесцветные жидкости и твердые вещества. Благодаря полярным связям углеводород – галоген они обладают значительным дипольным моментом, сопоставимым с дипольным моментом спиртов.

Температуры плавления и кипения галогенуглеводородов – низкие из-за слабого межмолекулярного взаимодействия.

Галогенуглеводороды практически не растворимы в воде, но растворимы в большинстве органических растворителей. Они обладают характерным, слегка сладковатым запахом, растворяют жиры. Полигалогенуглеводороды используют для обезжиривания поверхности металлов, одежды и др.

Многие галогенуглеводороды токсичны.

Соединения, в которых атом галогена непосредственно связан с ароматическим кольцом (арилгалогениды) сильно отличаются по способам получения и химическим свойствам от алкилгалогенидов, поэтому далее алкил- и арилгалогениды будут рассматриваться отдельно.

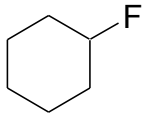
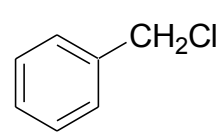
1.3. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

В алкилгалогенидах галоген связан с атомом углерода в sp^3 -гибридном состоянии. К алкилгалогенидам также относятся аллил- и бензилгалогениды.

1.3.1. Строение и номенклатура

Алкилгалогенидами называются соединения общей формулы $R-X$, где R – любая простая или замещенная алкильная группа, а X – любой галоген.

Алкилгалогениды можно называть как по рациональной и систематической номенклатуре, так и по номенклатуре IUPAC:

	$H_2C=CH-CH_2Cl$	$H_3C-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH}-CH_3$	
Рациональная	аллилхлорид	изопропилбромид	циклогексилфторид
Систематическая	3-бром-1-пропен	2-бромпропан	фторциклогексан
		$H_2C-\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH_2}-\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH_2}$	$H_2C-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH_2}-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}$
Рациональная	бензилхлорид	хлористый	этиленбромгидрин
Систематическая	(хлористый бензил) хлорфенилметан	этилен 1,2-дихлорэтан	2-бромэтанол

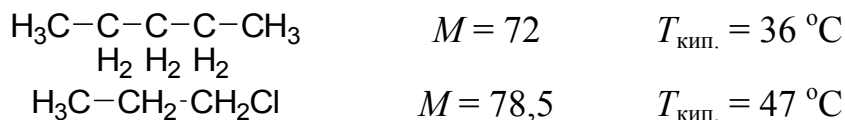
1.3.2. Физические свойства

Температуры кипения алкилгалогенидов значительно выше температур кипения алканов с тем же числом атомов углерода, т. к. галогениды имеют большую молекулярную массу.

Например: $T_{\text{кип.}}$ пентана = 36 °С;

$T_{\text{кип.}}$ пентилхлорида = 108 °С.

При сравнимой молекулярной массе алкилгалогенида и углеводорода их температуры кипения различаются мало. Например:



Для данной алкильной группы температуры кипения и плотность повышаются с увеличением молекулярной массы галогена:

	$T_{\text{кип.}}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	78,5 °С	0,884
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	102 °С	1,276
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}$	130 °С	1,617

Хотя алкилгалогениды – полярные соединения, они не растворимы в воде, поскольку не способны образовывать водородные связи.

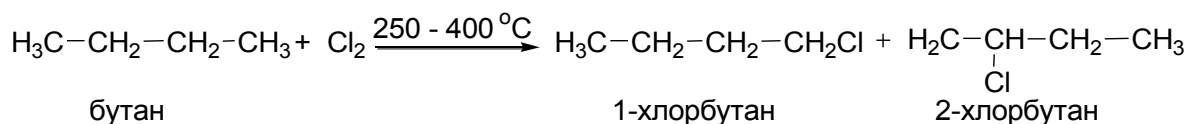
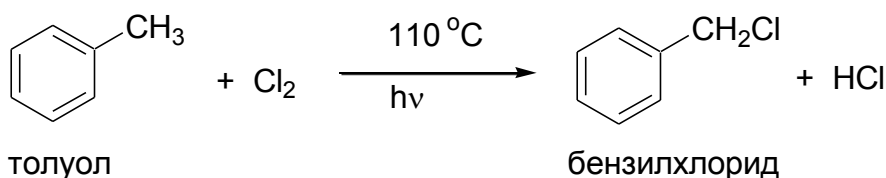
1.3.3. Способы получения

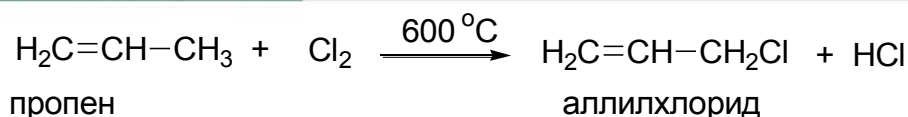
Способы получения алкилгалогенидов следует разделить на две группы: промышленные и лабораторные методы синтеза.

1.3.3.1. Промышленное получение алкилгалогенидов

В промышленности получают, главным образом, хлориды, что связано с дешевизной хлора.

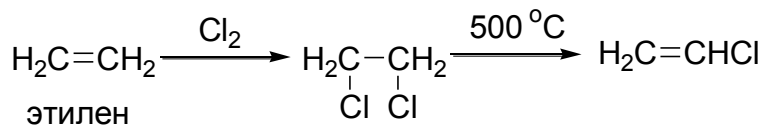
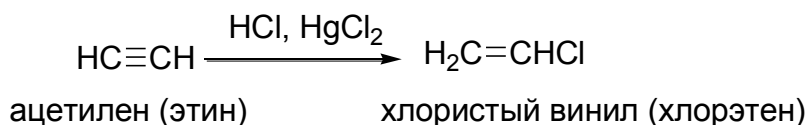
Углеводороды хлорируют при высокой температуре, необходимой для протекания свободно-радикальных реакций, например:



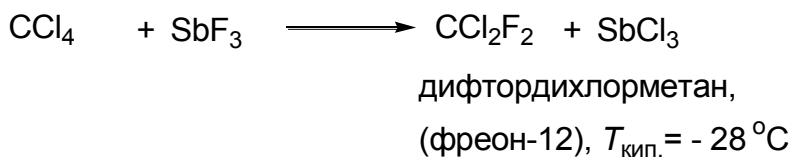
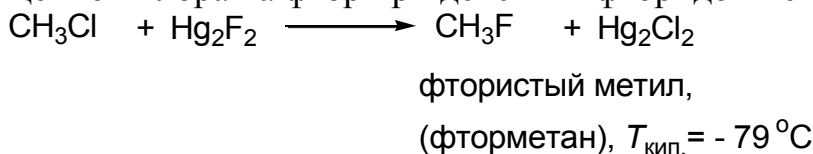


Обычно при хлорировании образуются смеси изомеров и соединений с различным числом атомов углерода. Иногда эти смеси можно использовать без разделения или разделять на отдельные фракции перегонкой (см. также [4], раздел «Алканы»).

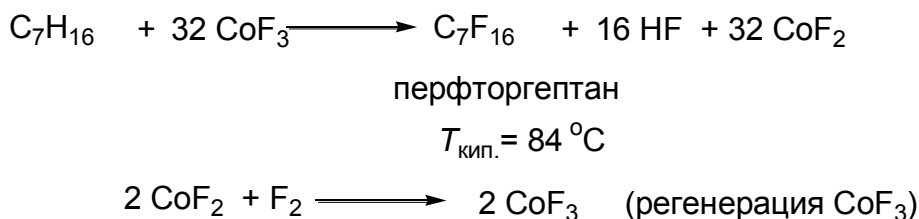
Некоторые важные в промышленном отношении галогениды получают методами, аналогичными используемым в лаборатории. Так, хлористый винил получают из ацетилен и этилена:



Очень важны производные фтора. Их используют как растворители, хладоагенты и фреоны. Фторпроизводные невозможно получить прямым фторированием, т. к. в атмосфере фтора углеводороды «сгорают» до CF_4 , поэтому их получают замещением хлора на фтор при действии фторидов металлов:



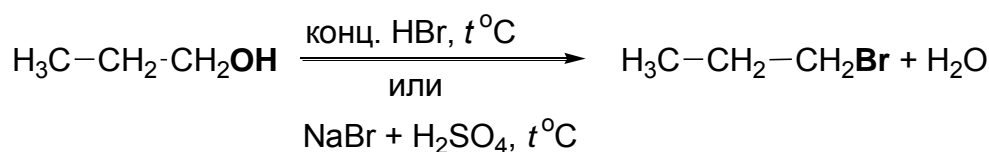
Очень удобным фторирующим агентом является CoF_3 – трехфтористый кобальт. Его используют для получения перфторуглеродов (*пер* – полностью замещенный):



1.3.3.2. Лабораторные методы синтеза алкилгалогенидов

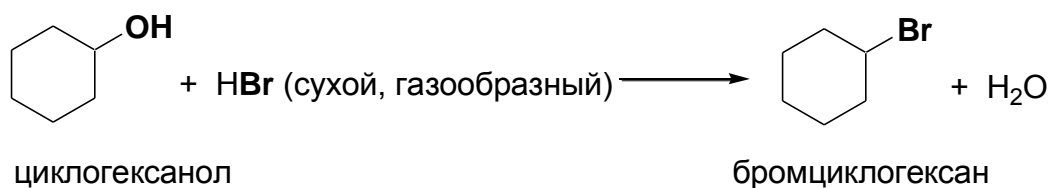
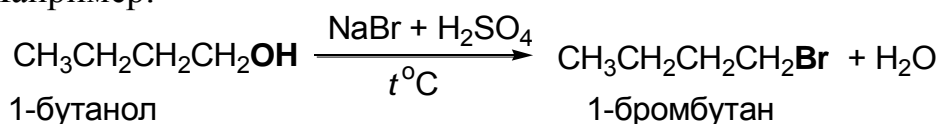
В лаборатории алкилгалогениды получают одним из следующих методов:

1. Из спиртов (см. также разд. 2.1.5.1):

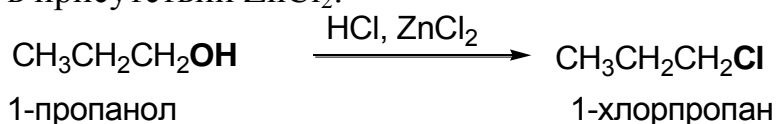


Алкилгалогениды почти всегда синтезируют из спиртов, поскольку спирты являются доступными исходными веществами.

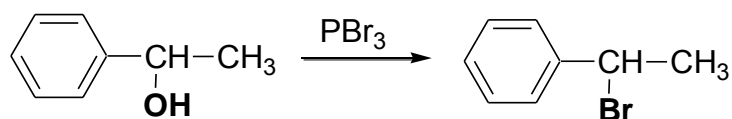
Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт или спирт нагревают с концентрированными растворами HCl и HBr. Иногда бромистый водород получают непосредственно во время реакции из бромидов натрия или калия и серной кислоты. Реакцию проводят, нагревая смесь спирта, бромида металла и H₂SO₄ с одновременной отгонкой образующегося алкилбромида. Например:



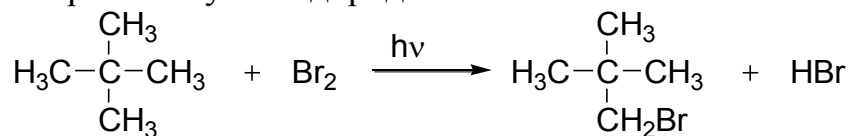
Наименее реакционноспособный HCl реагирует с первичными и вторичными спиртами в присутствии ZnCl₂:



Некоторые спирты склонны к перегруппировкам при замене OH-группы на галоген. Этого можно избежать, если использовать галогениды фосфора:

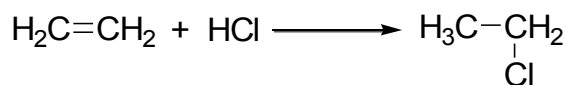


2. Галогенирование углеводов:

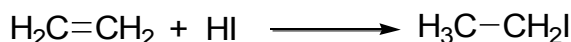


Углеводороды хлорируются или бромруются при нагревании или облучении [4].

3. Присоединение галогеноводородов к алкенам (см. также [4]):

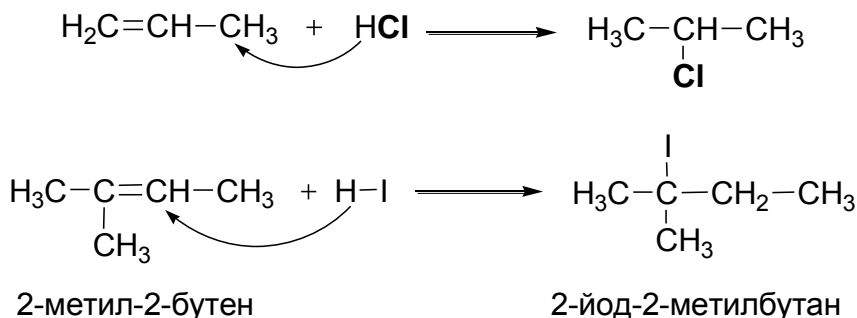


Алкены реагируют с HCl, HBr и HI с образованием соответствующих алкилгалогенидов:

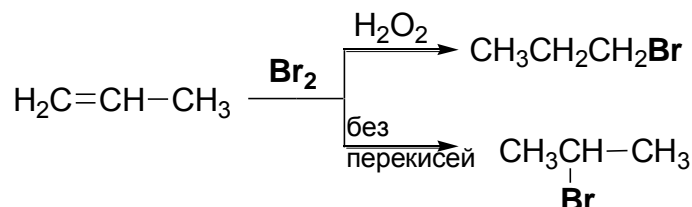


Реакцию проводят, пропуская газообразный галогеноводород непосредственно в алкен. Иногда реакцию проводят в слабополярном растворителе (например, в CH₃COOH), растворяющем и полярный галогеноводород и неполярный алкен. Водные растворы HCl, HBr и HI, как правило, не используют, чтобы не происходило присоединение воды к алкену.

К несимметричным алкенам галогеноводороды присоединяются по **правилу Марковникова**, т. е. водород присоединяется к атому углерода, имеющему наибольшее число атомов водорода:

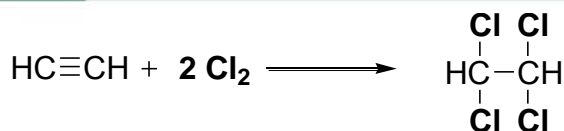


В отличие от хлористого и йодистого водорода, бромистый водород присоединяется к алкенам и против правила Марковникова. Это происходит в том случае, если реакция протекает в присутствии перекисей:

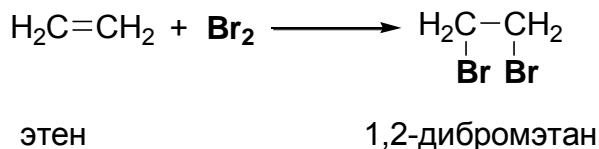


4. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам:

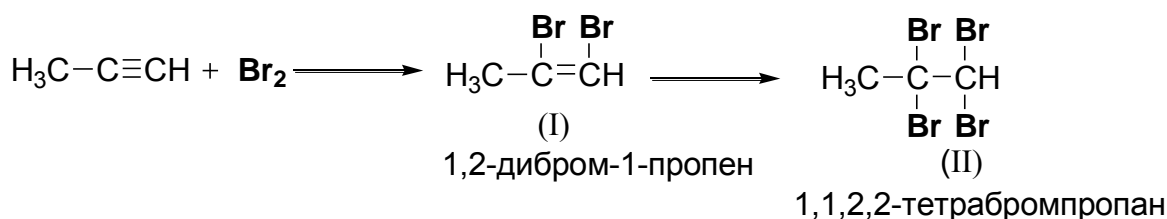




Алкены и алкины легко реагируют с хлором и бромом с образованием ди- и тетрагалогенидов. Реакцию удобно проводить в инертном растворителе, таком, как четыреххлористый углерод:



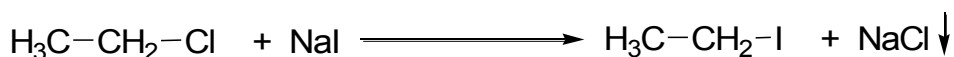
Из алкинов можно получить ненасыщенные галогениды (I) или насыщенные тетрагалогениды (II):



5. Обмен галогена:

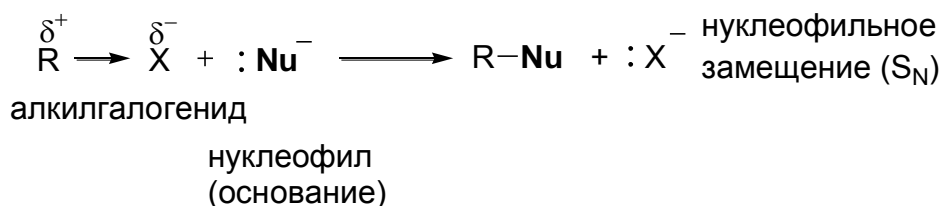


Йодистые алкилы часто получают обработкой соответствующих бромидов или хлоридов раствором иодистого натрия в ацетоне. Менее растворимый в ацетоне бромид или хлорид натрия выпадает в осадок и его отфильтровывают:



1.3.4. Химические свойства

Ион галогена – очень слабое основание, поэтому галоген, связанный с углеродом, легко заменить более сильным основанием. Эти основания имеют свободную пару электронов и стремятся к положительно заряженной части молекулы:



Богатые электронами реагенты называют **нуклеофилами** (от греч. – любящий ядро). Типичными реакциями алкилгалогенидов являются реакции **нуклеофильного замещения (S_N)**.

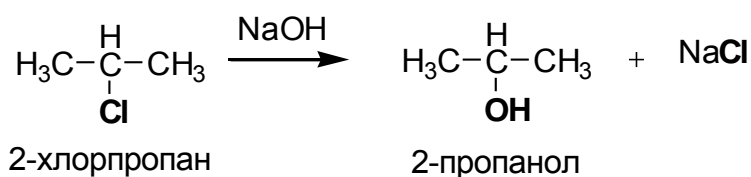
Алкилгалогениды вступают также в реакции **отщепления** или **элиминирования (E)**.

Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования конкурируют между собой, т. к. протекают под действием одних и тех же основных реагентов.

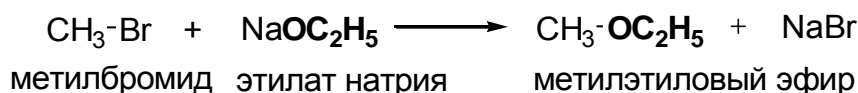
1. Нуклеофильное замещение.

Реакции нуклеофильного замещения являются наиболее важными реакциями алкилгалогенидов. С их помощью алкилгалогениды можно превратить в спирты, простые и сложные эфиры, амины, нитрилы и т. д.

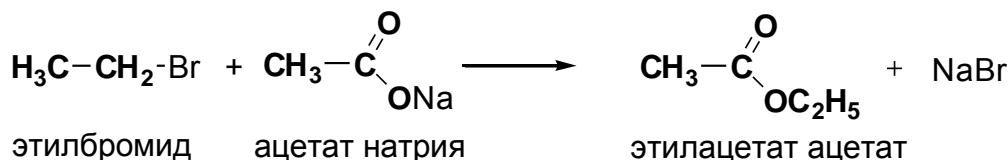
1.1. Получение спиртов (см. разд. 2.1.4.3):



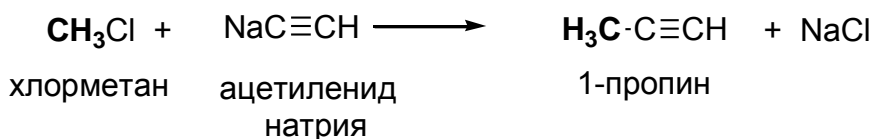
1.2. Получение простых эфиров (см. разд. 1.3.4.1):



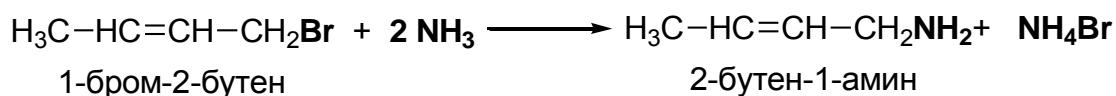
1.3. Получение сложных эфиров (см. разд. 1.3.4.2):



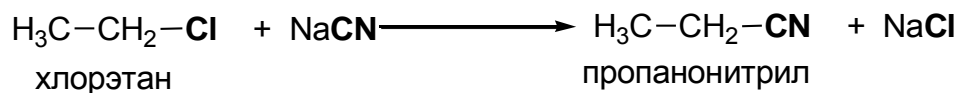
1.4. Получение алкинов (см. раздел 1.3.4.3):



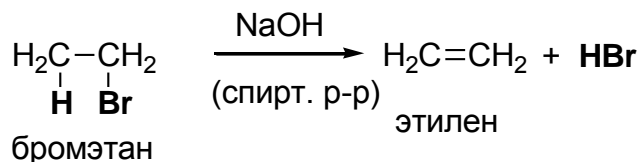
1.5. Получение аминов (см. разд. 1.3.4.4):



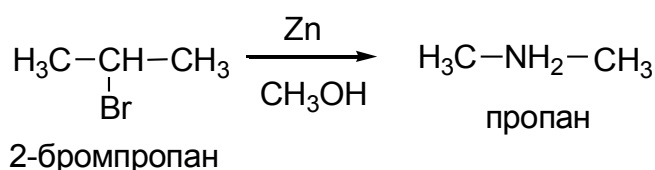
1.6. Получение нитрилов (см. разд. 1.3.4.5):



2. Дегидрогалогенирование (элиминирование) (см. разд. 1.3.4.6):



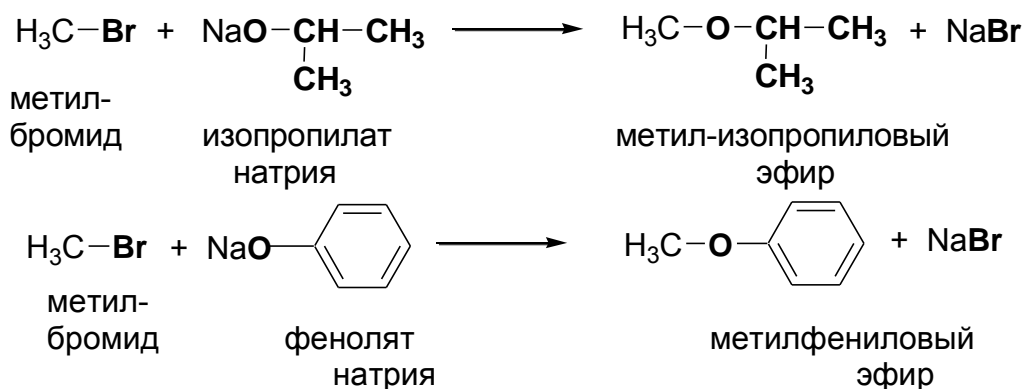
3. Восстановление (см. разд. 1.3.4.7):



1.3.4.1. Получение простых эфиров (синтез Вильямсона)

В лабораторных условиях синтез Вильямсона является наиболее важным: его можно использовать для синтеза как несимметричных, так и симметричных эфиров, а также алкилариловых и диалкиловых эфиров.

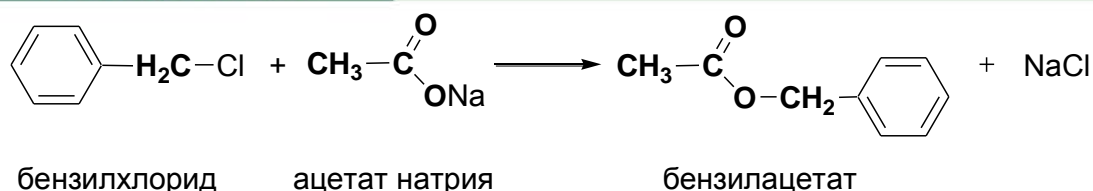
В синтезе Вильямсона алкилгалогенид (или замещенный алкилгалогенид) реагирует с алкоголятом или фенолятом натрия:



1.3.4.2. Получение сложных эфиров

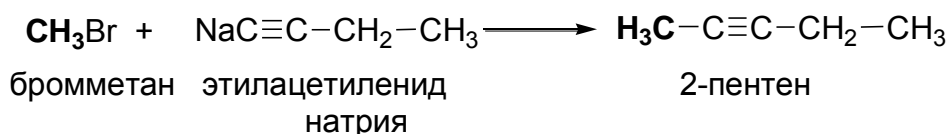
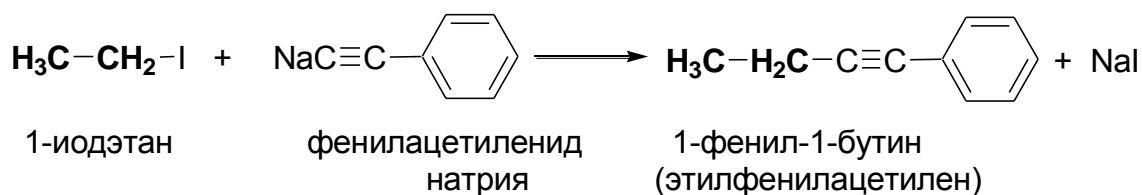
Для получения сложных эфиров из алкилгалогенидов и солей карбоновых кислот используются только **первичные** алкилгалогениды.

Вторичные и третичные алкилгалогениды в этих условиях будут подвергаться дегидрогалогенированию с образованием алкенов. Например:



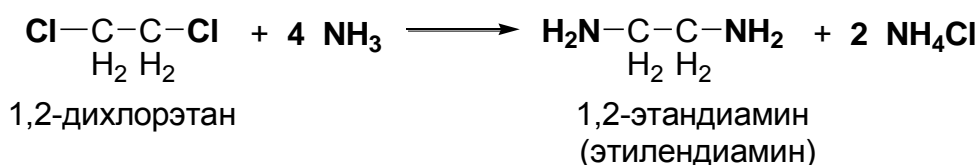
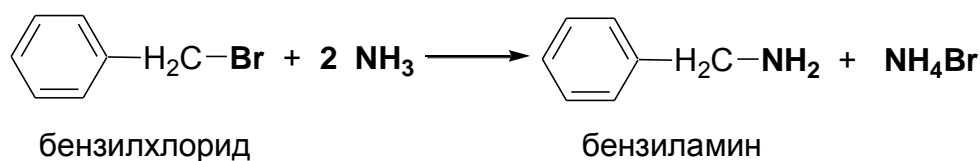
1.3.4.3. Получение алкинов

Высшие алкины получают из первичных галогенидов и ацетиленидов натрия. Вторичные и третичные галогениды под действием сильного основания ($\text{HC} \equiv \text{C}$) в первую очередь будут вступать в реакции элиминирования, как и в предыдущей реакции (см. разд. 1.1.4.2):

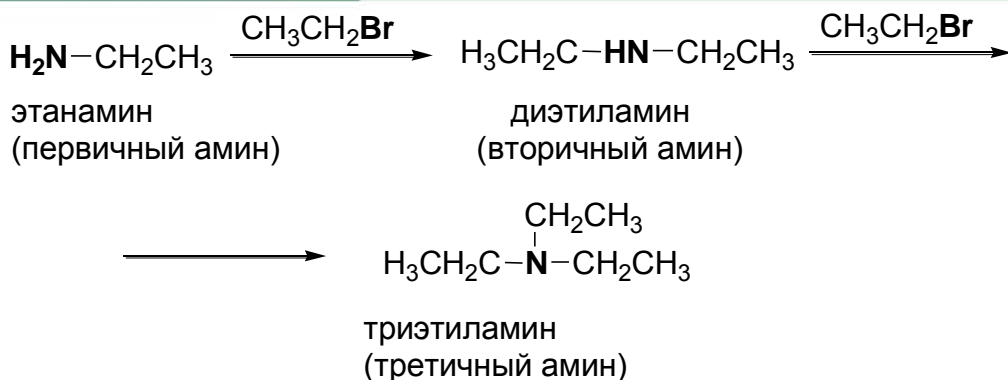


1.3.4.4. Получение аминов (аммонолиз галогенопроизводных)

Алкилгалогениды превращаются в амины при обработке их водным или спиртовым раствором аммиака. При получении первичных аминов реакцию проводят в большом избытке аммиака, что снижает вероятность образования вторичных и третичных аминов. Например:

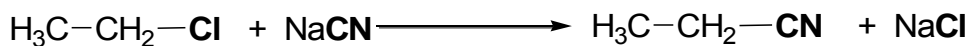


Вторичные и третичные амины получают из галогенидов, используя для аммонолиза соответствующие амины:

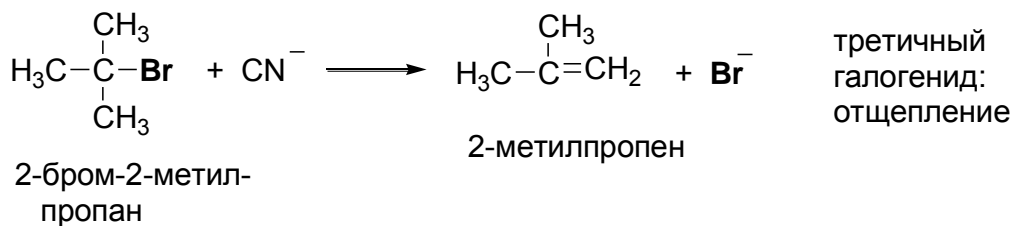
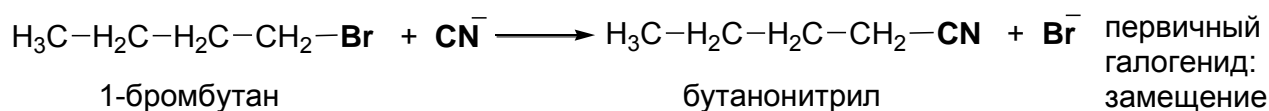


1.3.4.5. Получение нитрилов

Алифатические нитрилы получают обработкой алкилгалогенидов цианистым натрием в растворителе, который растворяет оба эти реагента, например, в диметилсульфоксиде:



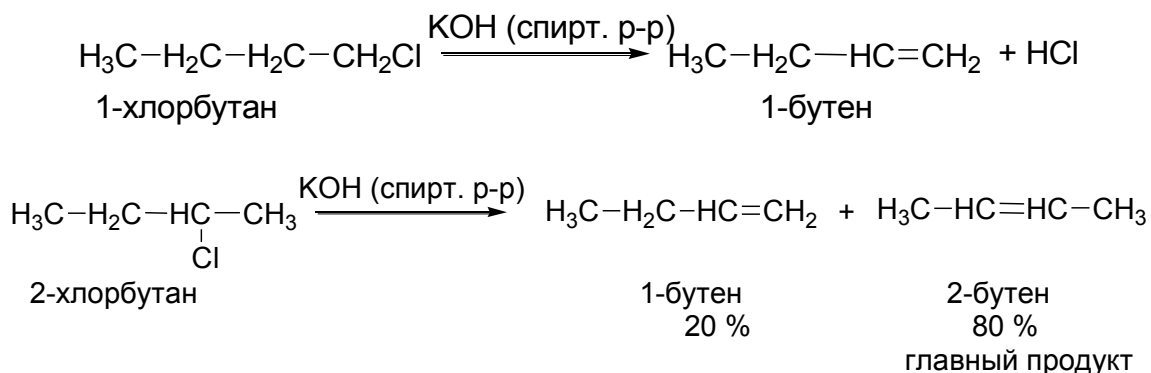
Реакция алкилгалогенидов с цианид-ионом протекает как нуклеофильное замещение. Поскольку HCN – очень слабая кислота, цианид-анион CN⁻ является сильным основанием и способен отрывать ион водорода от галогенида, вызывая реакцию элиминирования наряду с замещением. Для вторичных, а особенно для третичных галогенидов элиминирование становится основной реакцией. В этом случае, как и в реакциях, описанных в разд. 1.1.4.2 и 1.1.4.3, мы встречаемся с тем фактом, что реакция нуклеофильного замещения синтетически важна *только при использовании первичных галогенидов*:



1.3.4.6. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

Как уже упоминалось в предыдущих разделах, реакции элиминирования галогеноводородов от алкилгалогенидов конкурируют с реакциями нуклеофильного замещения. Для того, чтобы направить реакцию по пути дегидрогалогенирования, необходимо использовать сильные основания. Для получения ал-

кенов из алкилгалогенидов в качестве реагентов используют спиртовые растворы щелочей или амид натрия:



Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях при элиминировании образуется смесь алкенов. Когда возможно образование двух изомеров, главным продуктом реакции будет алкен, имеющий большее число алкильных групп при углеродах двойной связи. Чем больше степень замещения при двойной связи, тем устойчивее алкен.

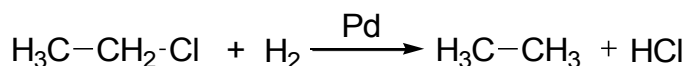
Следует отметить, что легкость дегидрогалогенирования алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:

Третичные > вторичные > первичные

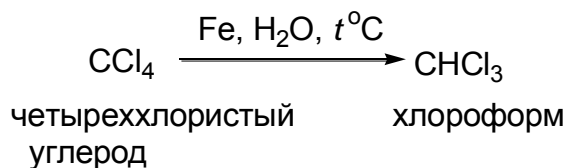
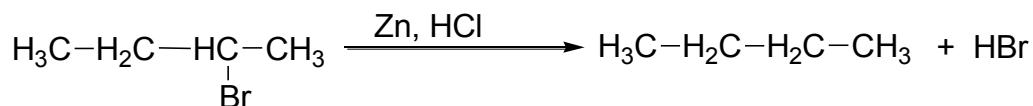
1.3.4.7. Восстановление алкилгалогенидов

Алкилгалогениды можно восстанавливать каталитическими или химическими методами.

Каталитическое восстановление осуществляют водородом в присутствии металлического палладия:

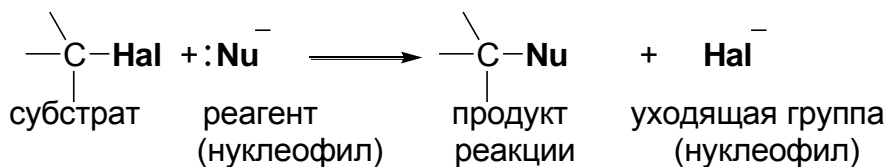


Для химического восстановления используют водород в момент выделения, который получают при взаимодействии активных металлов с кислотами или спиртами:



1.3.5. Механизмы реакций нуклеофильного замещения

Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах включает в себя разрыв связи C–Hal и образование новой связи C–Nu:



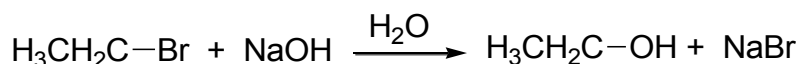
Процессы разрыва старой связи и образование новой могут происходить одновременно (синхронно), или последовательно (асинхронно). Для этого типа реакций наиболее распространены два механизма: S_N1 (синхронный) и S_N2 (асинхронный). Наиболее простой их них – асинхронный (S_N2).

Механизм S_N2

Механизм S_N2 означает **замещение нуклеофильное бимолекулярное** (*Substitution Nucleophilic bimolecular*). Эта номенклатура и соответствующие сокращения были предложены выдающимся английским химиком, основоположником теоретической органической химии, профессором Кристофером Ингольдом.

Термин «**бимолекулярное**» указывает на то, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют **две** частицы.

Рассмотрим механизм S_N2 на примере гидролиза этилбромида:



В этом механизме *атака* осуществляется *с тыльной стороны*: нуклеофил приближается к субстрату со стороны, противоположной уходящей группе. Реакция представляет собой одностадийный процесс, протекающий через переходное состояние:



Переходное состояние можно представить как структуру, в которой атом углерода частично связан с OH и Br, т. е. связь C–OH еще полностью не образовалась, а связь C–Br еще не совсем разорвалась. Гидроксильная группа уже частично отдала свои электроны для образования связи с углеродом, и ее отрицательный заряд уменьшился. Бром оттянул на себя пару электронов от углерода и приобрел частичный отрицательный заряд.

Доказательством протекания данной реакции по механизму S_N2 является изучение кинетики реакции. Поскольку лимитирующая стадия (в данном случае эта стадия единственная) включает и нуклеофил (OH^-) и субстрат ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$), реакция должна подчиняться кинетическому уравнению:

$$V = k[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}],$$

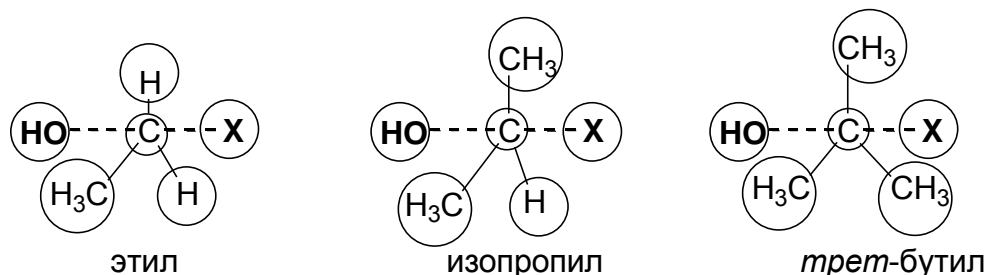
где V – скорость реакции, k – константа скорости реакции, $[\text{OH}^-]$ – концентрация реагента.

Реакционная способность алкилгалогенидов в S_N2 -реакциях

Экспериментально установлено, что реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в следующем порядке:



Это легко объяснить при рассмотрении переходного состояния различных алкилгалогенидов:



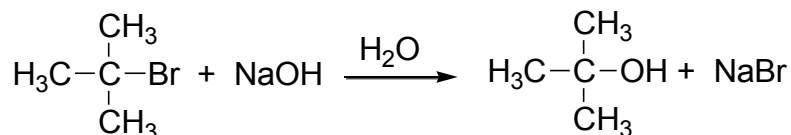
По мере замещения атомов водорода большими по объему метильными группами, увеличиваются пространственные препятствия около атома углерода, связанного с галогеном. Эти пространственные препятствия особенно заметны в переходном состоянии, где алкильные группы находятся в непосредственной близости и с галогеном, и с группой OH.

Таким образом, протекание реакции по механизму S_N2 благоприятно для первичных алкилгалогенидов, менее благоприятно для вторичных и совсем неблагоприятно для третичных алкилгалогенидов.

Механизм S_N1

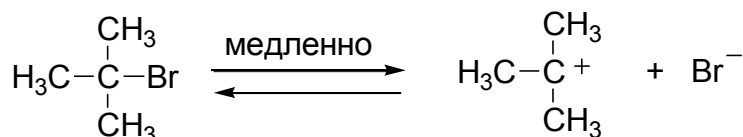
Механизм S_N1 означает **замещение нуклеофильное мономолекулярное** (*Substitution Nucleophilic unomolecular*). Термин «**мономолекулярное**» говорит о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвует только **одна** молекула.

Рассмотрим этот механизм на примере реакции гидролиза *трет*-бутилбромида:



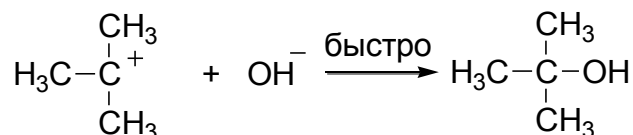
Механизм S_N1 включает две стадии.

1. Первая стадия (лимитирующая) – медленный гетеролитический разрыв связи C–Br с образованием карбокатиона и аниона:



Общая скорость реакции определяется скоростью медленного разрыва связи C–Br. *Стадия, скорость которой определяет суммарную скорость реакции, называется лимитирующей стадией.*

2. Вторая стадия – быстрое взаимодействие карбокатиона и нуклеофила, приводящее к образованию спирта:



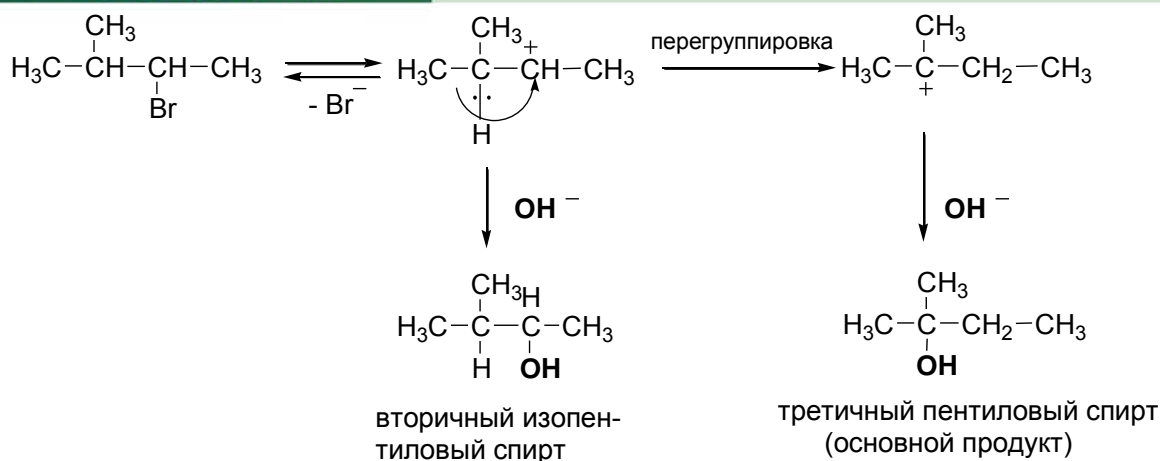
Изучение кинетики S_N1 реакций показало, что скорость реакции зависит *только от концентрации алкилгалогенида* и описывается уравнением

$$V = k[\text{RBr}],$$

что соответствует приведенному выше механизму гидролиза. В лимитирующей стадии участвует только *трет*-бутилбромид.

Вторым доказательством рассматриваемого механизма являются перегруппировки карбокатионов, образующихся на первой стадии.

Так, в реакции *втор*-изопентилбромида с водным раствором щелочи образуется смесь двух изомерных спиртов с преобладанием третичного спирта, который получается в результате перегруппировки *втор*-изопентилкарбокатиона в более стабильный *трет*-пентилкарбокатион:



В реакциях, протекающих по S_N2 механизму, перегруппировки невозможны, т. к. галоген не уходит от атома углерода до тех пор, пока к нему не присоединится нуклеофил, и карбокатион не образуется.

Реакционная способность алкилгалогенидов в S_N1 -реакции

Стадией, определяющей скорость реакции при S_N1 -замещении, является стадия образования карбокатиона. Поэтому можно ожидать, что реакционная способность алкилгалогенидов зависит от *устойчивости образующегося карбокатиона*.

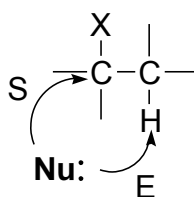
Действительно, реакционная способность алкилгалогенидов уменьшается в таком же порядке, как и устойчивость карбокатионов:

Аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный > CH_3X

Таким образом, в S_N1 -реакциях предпочтительно участвуют субстраты, образующие стабильные промежуточные частицы. Это аллил-, бензил- и третичные галогениды. Менее благоприятна S_N1 -реакция для вторичных галогенидов, и совсем неблагоприятна для первичных алкилгалогенидов.

1.3.6. Механизмы реакций элиминирования

Реакции элиминирования (отщепления галогеноводородов от алкилгалогенидов) конкурируют с реакциями замещения. Обе реакции происходят при действии нуклеофильного реагента: атака по *атому углерода* приводит к *замещению*, а атака по *атому водорода* – к *отщеплению*:



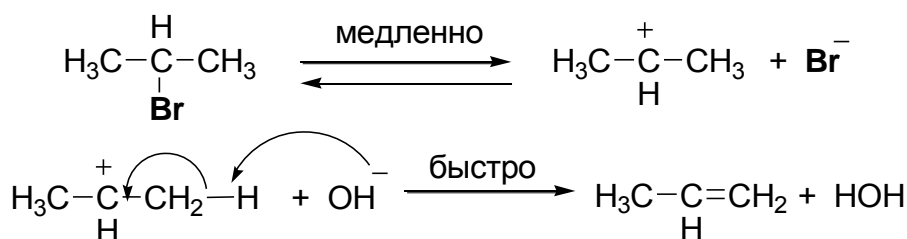
Для того, чтобы провести реакцию элиминирования необходимо использовать малополярный растворитель и сильное основание, способное отщеплять протон.

Для реакций замещения используют водный раствор щелочи, а для элиминирования – концентрированный спиртовой раствор KOH или NaNH₂ в жидком аммиаке.

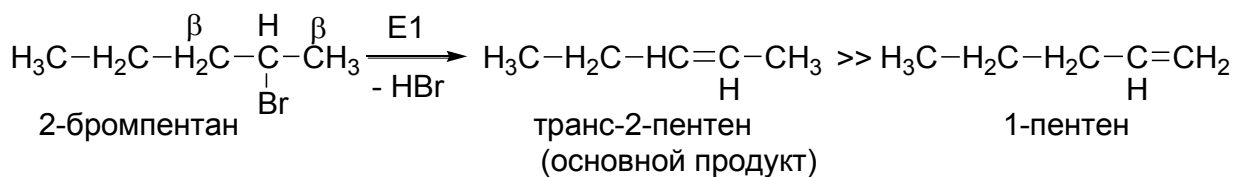
Существует два механизма реакций элиминирования E1 и E2. Они относятся друг к другу как S_N1 и S_N2.

Механизм реакции E1

E1-механизм – это мономолекулярное элиминирование, т. е. в стадии, определяющей скорость реакции участвует одна молекула. Реакции E1 характерны для третичных и вторичных алкилгалогенидов. Механизмы E1 и S_N1 имеют одну и ту же лимитирующую стадию – образование карбокатиона:



Если имеются несколько доступных элиминированию β-водородных атомов, то отщепляется тот, в результате отщепления которого образуется более стабильный (*более замещенный при двойной связи*) олефин, как правило, в виде *транс*-изомера. Таким образом, реакции E1 обычно протекают по правилу *Зайцева*:

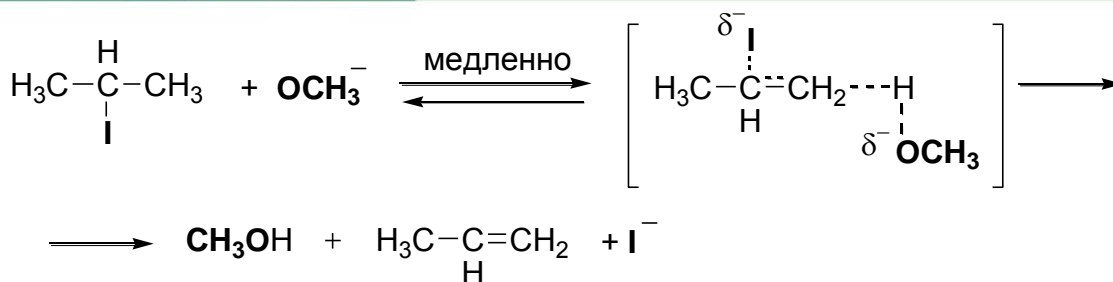


Скорость реакции E1 зависит только от концентрации алкилгалогенида:

$$V_{\text{E1}} = k[\text{AlkBr}].$$

Механизм реакции E2

В реакции, протекающей по механизму E2 (бимолекулярное элиминирование) участвуют две молекулы. Механизм реакции E2 можно представить следующим образом: основание отрывает протон от β-углеродного атома одновременно с отщеплением галогенид-аниона и образованием двойной связи:



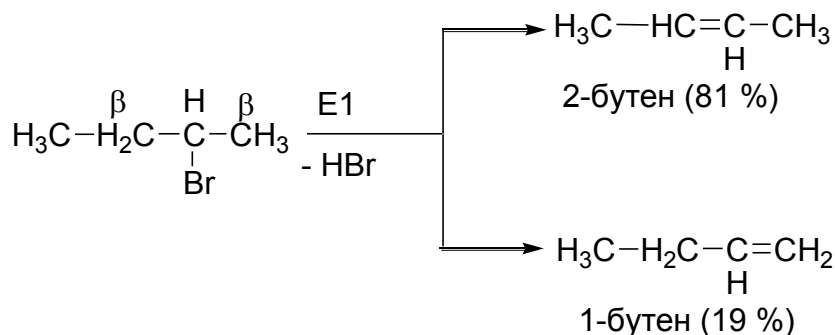
Изучение кинетики реакции E2 показывает, что скорость реакции зависит как от концентрации алкилгалогенида, так и от концентрации основания

$$V_{E2} = k[\text{AlkI}][\text{CH}_3\text{O}^-].$$

Реакция E2 конкурирует с реакцией S_N2. Для осуществления E2 реакции требуются более высокие температуры и более сильные основания.

В реакциях по механизму E2 участвуют все типы алкилгалогенидов, но наиболее характерны они для вторичных и третичных. Для первичных алкилгалогенидов с большим преобладанием происходит S_N2-реакция.

Как и в реакциях, протекающих по механизму E1, отщепление галогеноводородов от несимметричных алкилгалогенидов подчиняется *правилу Зайцева*, т. е. β-протон отрывается от наименее замещенного атома углерода:



В заключение сформулируем несколько правил, касающихся реакций замещения и отщепления:

1. Реакции S_N2 типа характерны для первичных алкилгалогенидов, особенно при действии сильных нуклеофилов в апротонных растворителях при умеренных температурах.

2. Реакции S_N1 характерны для третичных алкилгалогенидов, особенно при действии слабых нуклеофилов в апротонных растворителях.

3. Для получения алкенов используют реакции E2, т. к. они не сопровождаются перегруппировками в отличие от реакций E1.

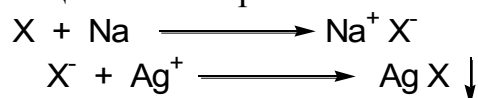
4. Чем сильнее основание, и чем выше температура, тем больше вероятность протекания реакции отщепления (E).

1.3.7. Анализ алкилгалогенидов

Очень чувствительной пробой на галогены является проба Бельштейна. Этот способ качественного обнаружения галогенов в органическом соединении был предложен русским академиком Ф. Ф. Бельштейном в 1872 году. Медную проволоку, на конце которой сделана небольшая петля, прокалывают в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и остужают. Затем в остывшую петлю помещают каплю или кристалл испытуемого вещества и снова вносят петлю в наиболее горячую часть бесцветного пламени. Появление ярко-зеленой окраски пламени свидетельствует о наличии в веществе галогена. Окраска пламени обусловлена образованием летучих при высокой температуре галогенидов меди. Фторид меди нелетуч, поэтому фтор пробой Бельштейна не обнаруживается. Следует знать, что некоторые азотистые органические вещества, не содержащие галоген, также окрашивают пламя в зеленый цвет, по-видимому, в результате образования цианида меди.

Во многих случаях наличие галогена в алкилгалогенидах можно определить следующим образом: неизвестное вещество нагревают несколько минут со спиртовым раствором AgNO_3 . Галоген обнаруживают по выпадению осадка, который не растворим в разбавленной азотной кислоте (винил- и арилгалогениды таким образом обнаружить не удастся).

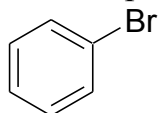
Более общий случай обнаружения галогена в органическом соединении – сплавление органического вещества с натрием:



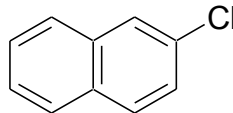
При сплавлении органического галогенида с натрием образуются неорганические соли – галогениды натрия. Если к раствору такой соли добавить несколько капель нитрата серебра, то выпадает осадок галогенида серебра.

1.4. АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Арилгалогенидами называют соединения, содержащие атом галогена, связанный непосредственно с ароматическим кольцом:

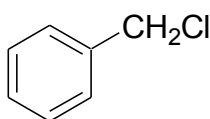


бромбензол



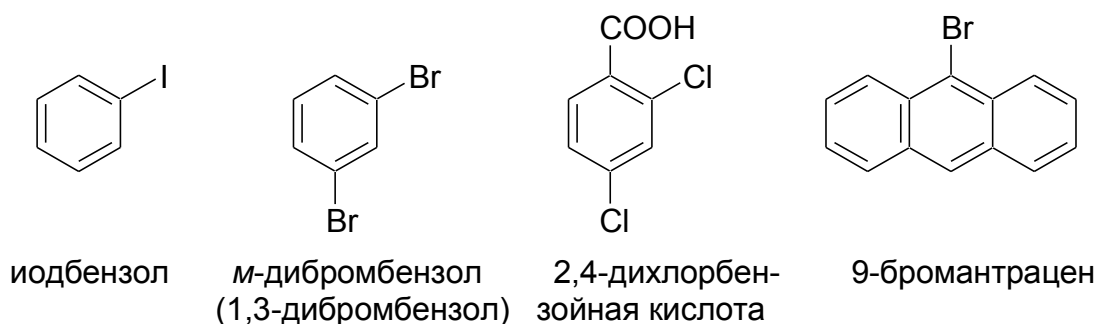
β -хлорнафталин

Хлористый бензил не является арилгалогенидом, т. к. галоген в нем не связан с ароматическим кольцом:



1.4.1. Номенклатура

Названия арилгалогенидов образуются путем прибавления названия заместителя к названию арена:



1.4.2. Физические свойства

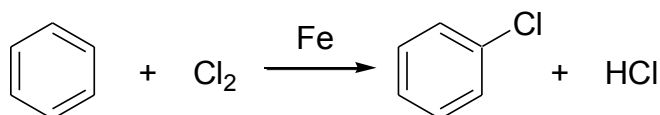
Физические свойства арилгалогенидов сходны с физическими свойствами алкилгалогенидов. Арилгалогениды не растворимы в воде и растворимы в органических растворителях.

Температуры плавления *пара*-изомеров значительно выше, чем *орто*- и *мета*-изомеров.

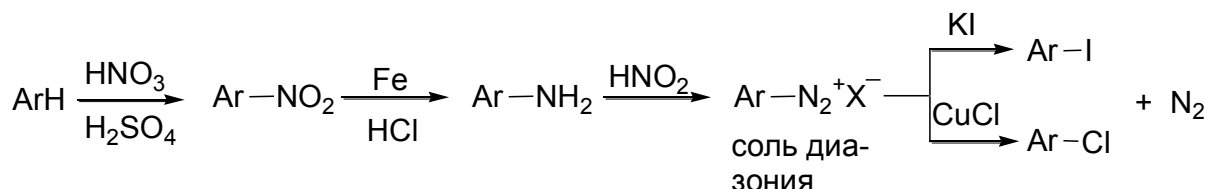
1.4.3. Способы получения

Наиболее распространенные способы получения арилгалогенидов в промышленности и лаборатории следующие:

1. Галогенирование (см. разд. 1.4.3.1):

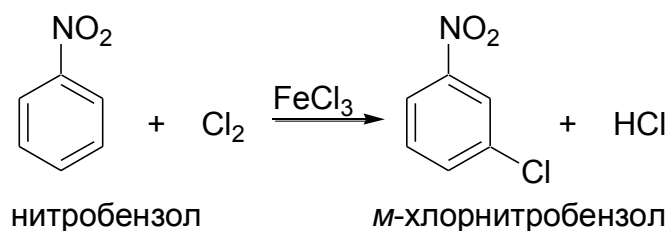
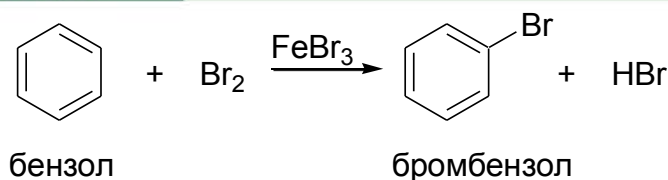


2. Из солей диазония (см. разд. 1.4.3.2):



1.4.3.1. Реакции галогенирования ароматических соединений

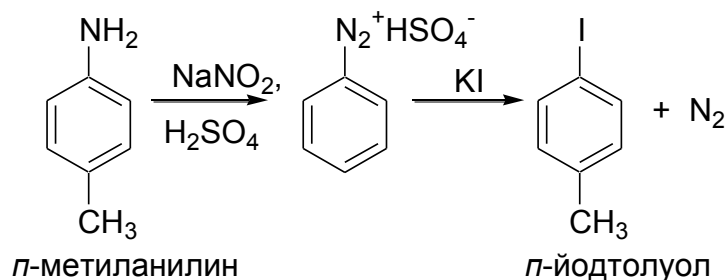
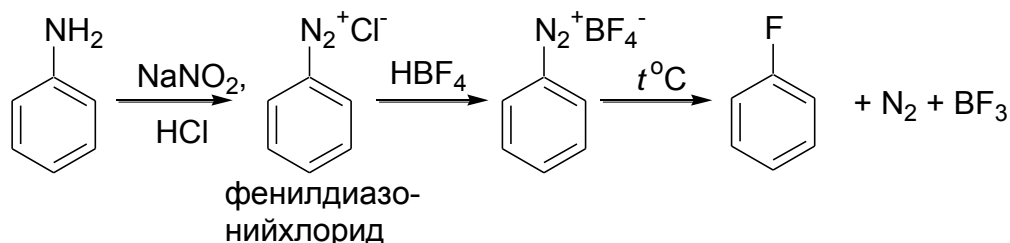
В присутствии катализаторов или растворителей, способных поляризовать молекулу галогена, проходит замещение водорода в бензольном кольце:



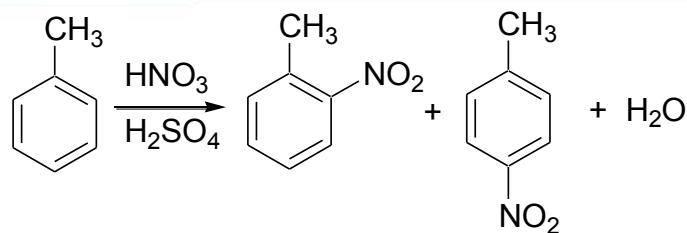
Галогенирование в ароматическое кольцо протекает как реакция электрофильного замещения (реакция S_E). В качестве катализаторов используют кислоты Льюиса FeCl₃, AlCl₃ или железные опилки, которые в условиях реакции превращаются в FeCl₃ или FeBr₃.

1.4.3.2. Получение арилгалогенидов из солей диазония

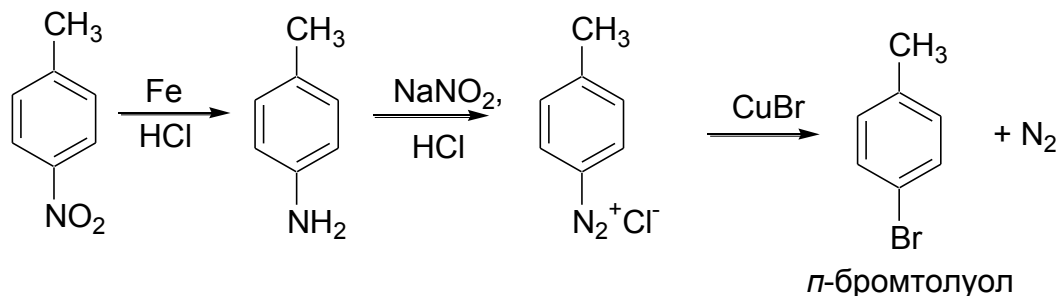
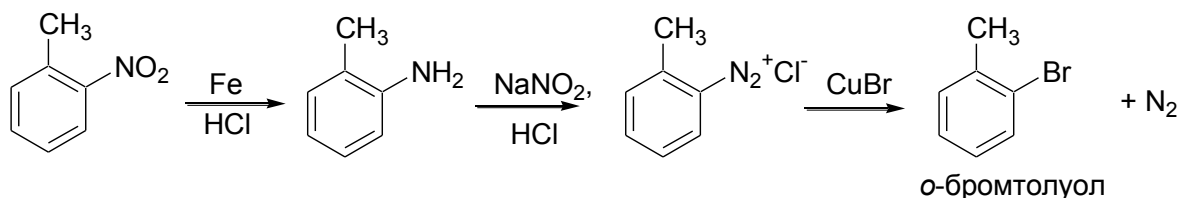
Это очень важная реакция синтеза ароматических соединений по следующим причинам. Прежде всего, через соли диазония можно получить фтор- и йодарены, которые лишь в редких случаях можно получить прямым галогенированием. Например:



Иногда очень трудно разделить смеси *орто*- и *пара*-изомеров, образующихся при галогенировании. Примером может служить бромирование толуола: *о*- и *п*-бромтолуолы разделить трудно, а вот *о*- и *п*-нитротолуолы легко разделяются. Поэтому *о*- и *п*-бромтолуолы можно получить из соответствующих нитропроизводных через соли диазония:



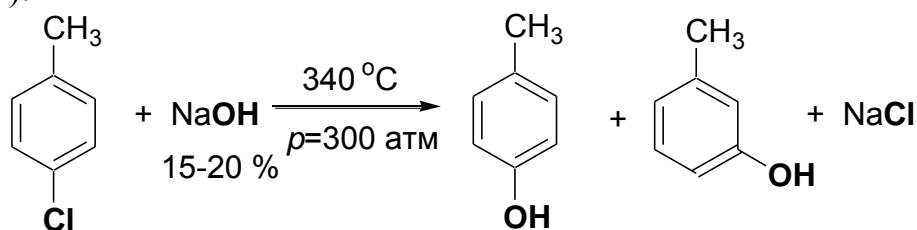
Далее изомеры разделяют и параллельно восстанавливают, диазотируют и превращают в галогениды:



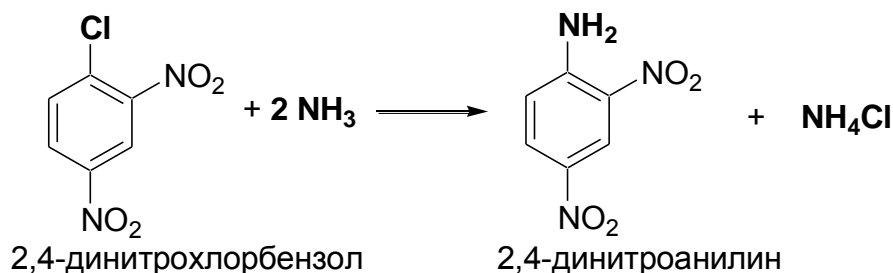
1.4.4. Химические свойства

Для арилгалогенидов характерны реакции нуклеофильного и электрофильного замещения.

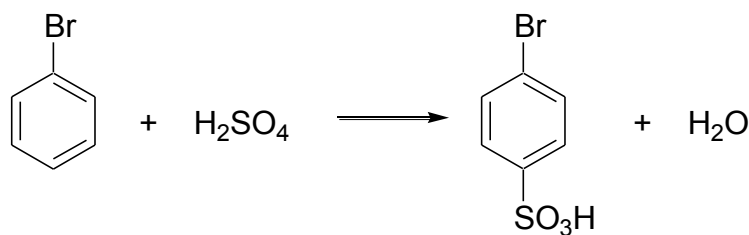
1. Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах (см. разд. 1.4.4.1):



2. Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах (см. разд. 1.4.4.2):

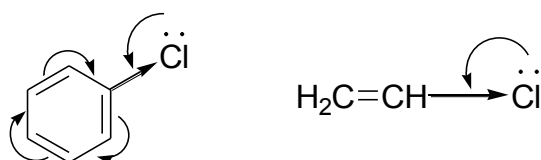


3. Электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце (см. разд. 1.4.4.3):

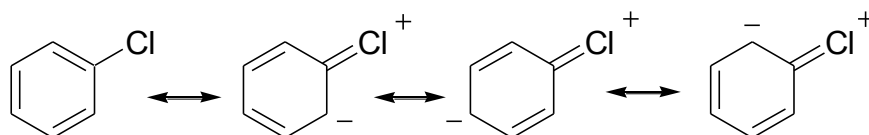


1.4.4.1. Нуклеофильное замещение в неактивированных арилгалогенидах. Механизм реакции

Арилгалогениды, в отличие от алкилгалогенидов, вступают в реакции нуклеофильного замещения с большим трудом. Низкая подвижность галогена в арил- и винилгалогенидах объясняется эффектом сопряжения между кольцом и галогеном, вследствие которого связь углерод–галоген укорачивается и становится более прочной:

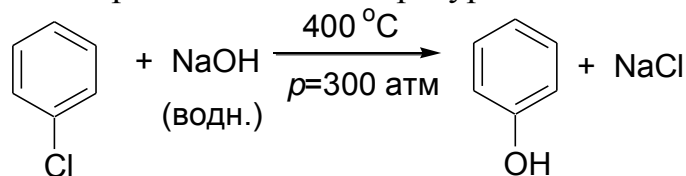


Эффект сопряжения можно представить набором резонансных структур:



По этой причине замещение галогена проходит в очень жестких условиях.

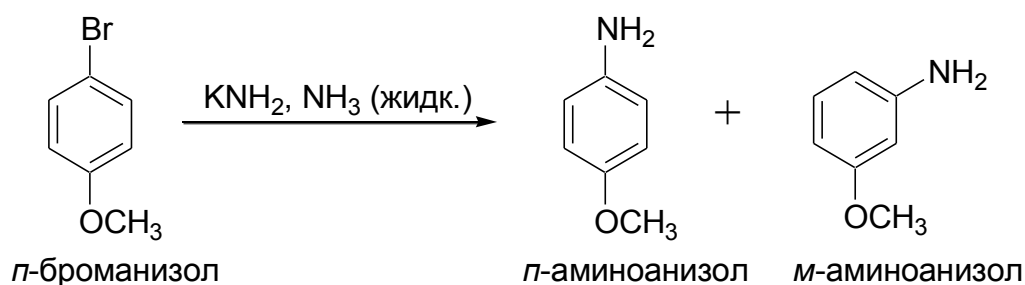
В промышленности фенол получают из хлорбензола при действии водных растворов щелочей при высокой температуре и давлении:



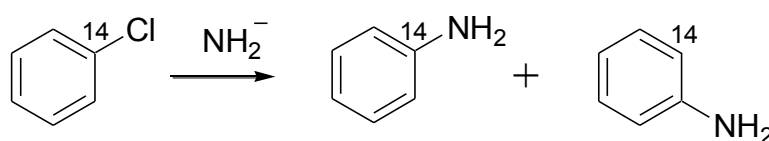
Механизм образования дегидробензола (ариновый механизм)

Известно, что замещение галогена в арилгалогенидах, не содержащих активирующих групп, проходящее в довольно жестких условиях, сопровождается тем, что входящая группа не всегда занимает положение, освобождаемое ухо-

дящей группой. Так из *n*-броманизола образуются в равных количествах два изомерных продукта:



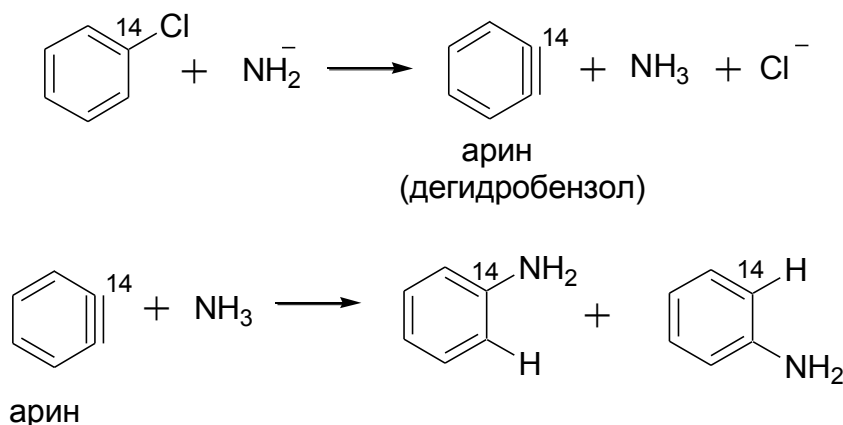
Другим примером может служить реакция 1-¹⁴C-хлорбензола с амидом калия:



Продукт состоит из почти равных количеств анилина, меченного по положениям 1 и 2.

Реакции, сопровождающиеся перемещением группы, входящей в кольцо вместо галогена, получили название **кине-замещения**.

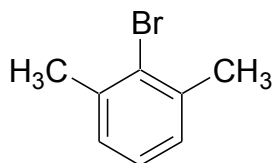
Приведенные факты можно объяснить механизмом, включающим элиминирование и последующее присоединение:



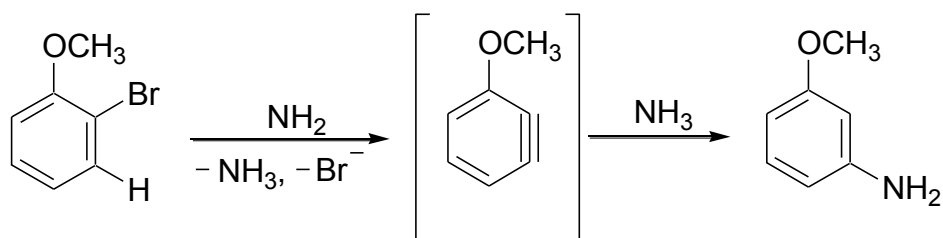
При действии сильного основания из α -положения бензольного кольца отщепляется активный водород в виде протона, из образовавшегося аниона вытесняется анион хлора и образуется очень активная электронейтральная частица – дегидробензол или арин. Нуклеофильный реагент атакует симметричный арин и присоединяется к любому из двух связанных тройной связью атомов углерода с равной вероятностью.

Существуют и другие доказательства в пользу аринового механизма:

1. Арилгалогениды, имеющие два *орто*-заместителя, такие, например, как 2,6-диметилбромбензол, не вступают в реакции нуклеофильного замещения из-за невозможности образования дегидробензола. В этом соединении отсутствует водород в *орто*-положении, который должен отщепляться, и дегидробензол не образуется:



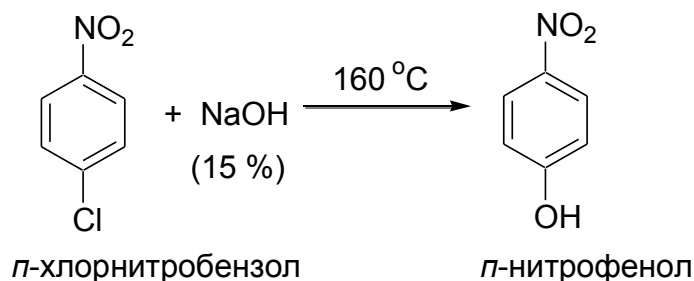
2. В некоторых случаях ароматическое нуклеофильное замещение происходит полностью по другому положению. Например, из *о*-броманизола при действии амида натрия образуется исключительно *м*-аминоанизол:



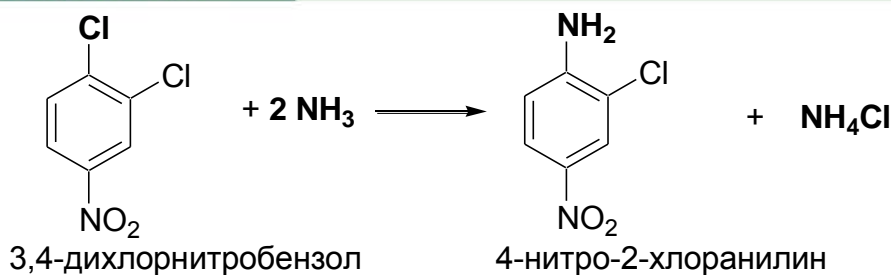
В этой реакции не образуется смеси изомеров, т. к. в несимметричном интермедиате реакции метоксигруппа направляет нуклеофил в *мета*-положение.

1.4.4.2. Нуклеофильное замещение в активированных арилгалогенидах

Если арилгалогениды содержат сильные электроноакцепторные заместители такие, как $-\text{NO}_2$, или $-\text{CN}$ в *орто*- или *пара*-положениях по отношению к галогену, то реакция нуклеофильного замещения осуществляется легко:

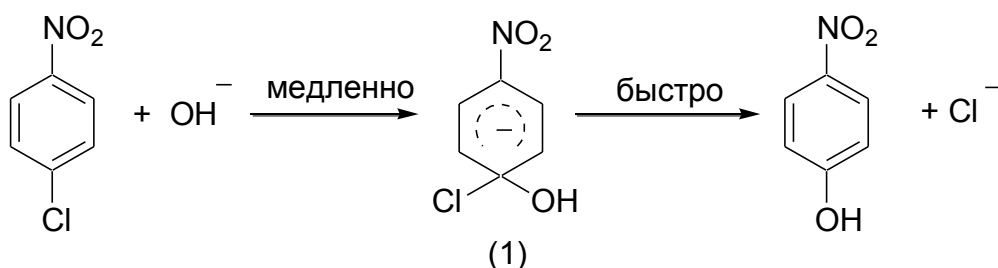


Примечательно, что галоген, расположенный в *мета*-положении по отношению к нитрогруппе, не вступает в реакцию. Это позволяет проводить селективное замещение одного атома галогена:

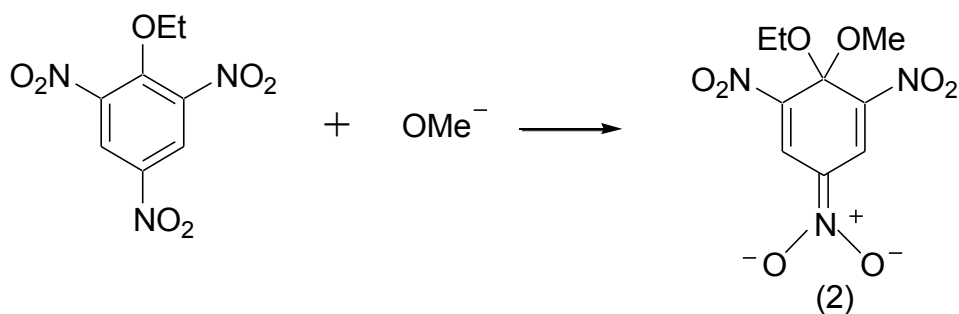


Механизм нуклеофильного замещения в активированных арилгалогенидах

Этот механизм, обозначаемый как $S_{\text{N}}\text{Ar}$, наиболее изучен. Доказано, что реакция идет в две стадии:

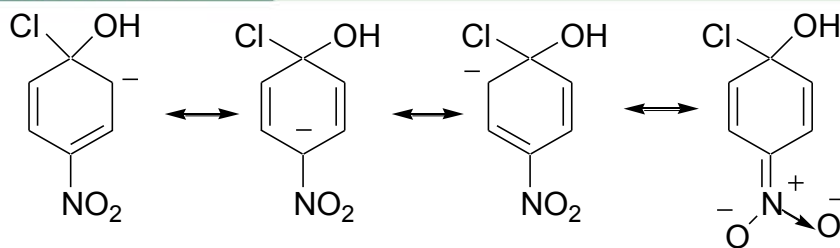


Вначале нуклеофил присоединяется к субстрату, образуя промежуточный продукт (1), от которого затем отрывается анион хлора. Обычно **лимитирующей** является первая стадия. Представленный механизм сходен с механизмом электрофильного ароматического замещения. Наиболее убедительным доказательством механизма $S_{\text{N}}\text{Ar}$ служит выделение интермедиатов (2) в виде устойчивых солей, называемых солями Мейзенгеймера, полученных им еще в 1902 г.:



Строение некоторых интермедиатов такого типа было подтверждено данными ЯМР и рентгено-структурного анализа.

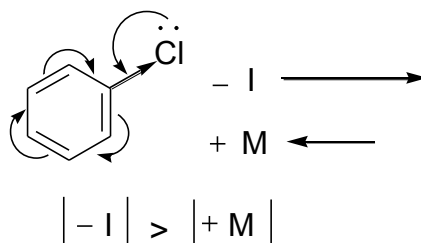
Образование анионных σ -комплексов (1) становится возможным при наличии электроноакцепторных заместителей, которые стабилизируют анион по механизму сопряжения. Строение комплекса (1) можно представить набором резонансных структур:



Заместители в *мета*-положении к атому галогена не могут участвовать в стабилизации анионного σ -комплекса (1) и поэтому не влияют на реакционную способность арилгалогенидов.

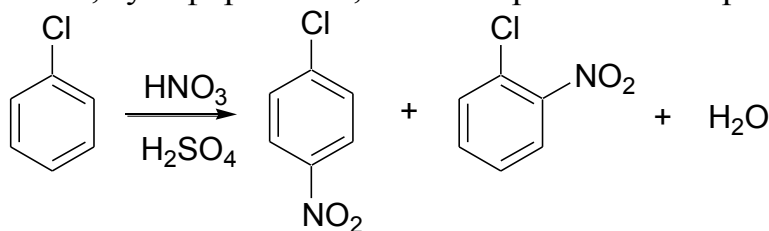
1.4.4.3. Электрофильное замещение водорода в ароматическом кольце

Галогены необычно влияют на реакцию электрофильного замещения в ароматическом ряду: они оказывают дезактивирующее действие, оставаясь *орто*-, и *пара*-ориентантами. Дезактивация происходит в том случае, когда электроны оттягиваются с кольца, а *орто*- и *пара*-ориентация – когда электроны подаются на кольцо:



Атом хлора более электроотрицателен, чем атом углерода, он обладает отрицательным индуктивным эффектом ($-I$). Вместе с тем неподеленная пара электронов атома хлора перекрывается с электронным облаком бензольного кольца ($+M$) – положительный мезомерный эффект. Индуктивный эффект сильнее, чем мезомерный, этим и объясняется дезактивирующее влияние галогена.

Для арилгалогенидов характерны типичные реакции электрофильного замещения: нитрование, сульфирование, галогенирование. Например:



1.4.5. Анализ арилгалогенидов

Ввиду неподвижности галогена в бензольном кольце арилгалогениды невозможно идентифицировать, используя спиртовой раствор AgNO_3 . Присутствие галогена в ароматических галогенидах можно обнаружить, используя пробу Бельштейна и сплавление с натрием (более подробно см. разд. 1.3.7).

Глава 2

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

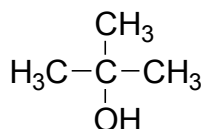
2.1. СПИРТЫ

2.1.1. Строение и классификация

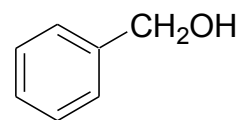
Спиртами называются соединения общей формулы **R–ОН**, где **R** – любая алкильная или замещенная алкильная группа. Эта группа может быть первичной, вторичной или третичной; она может быть ациклической, циклической, содержать кратную связь, атом галогена или ароматическое кольцо. *Атомность* спиртов определяется количеством групп ОН. Например:



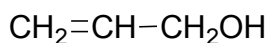
этанол
(одноатомный
спирт)



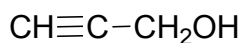
2-метил-2-пропанол
(*трет*-бутиловый
спирт)



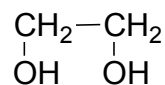
бензиловый
спирт



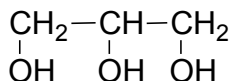
2-пропенол
(аллиловый
спирт)



2-пропинол
(пропаргиловый
спирт)



1,2-этандиол
(этиленгликоль,
двухатомный
спирт)

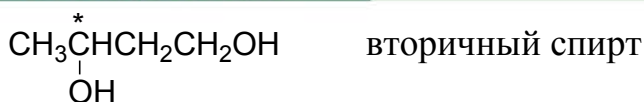


1,2,3-пропантриол
(глицерин,
трехатомный
спирт)

В зависимости от того, к какому – первичному, вторичному или третичному атому углерода присоединена ОН-группа, различают спирты первичные, вторичные и третичные. Например:



Атом углерода, к которому присоединена ОН-группа – первичный;



(атом углерода, к которому присоединена OH-группа - вторичный);

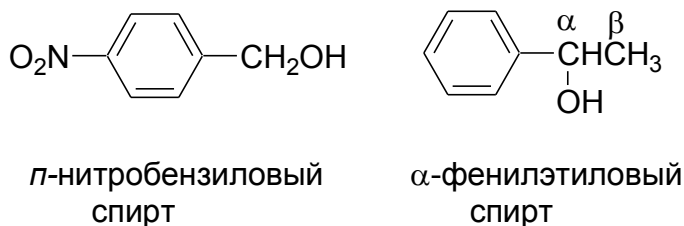
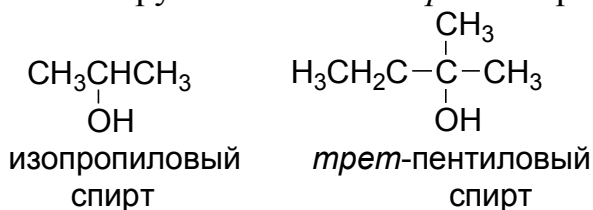


(атом углерода, к которому присоединена OH-группа - третичный).

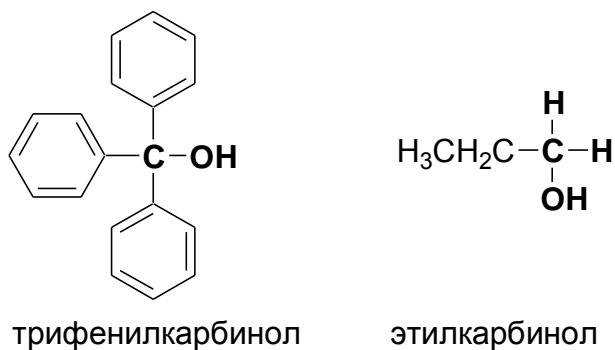
2.1.2. Номенклатура

Для названий спиртов имеются три системы.

1. Тривиальная (применяется для простых спиртов). Названия спиртов состоят из названия алкильной группы и слова *спирт*. Например:



2. Карбинольная. Спирты рассматриваются как производные *метилового спирта (карбинола)* CH_3OH , получающиеся при замене одного или нескольких атомов водорода на другие группы. Сначала называют группы, связанные с атомом углерода, несущим гидроксильную группу, а затем прибавляют слово *карбинол*, для обозначения C–OH группы:





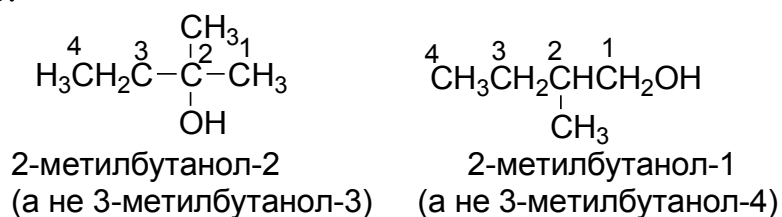
3. Номенклатура IUPAC. Согласно этой номенклатуре:

а) выбирают наиболее длинную углеродную цепь, *содержащую* *ОН-группу*, и рассматривают соединение как полученное из этой структуры заменой атомов водорода на различные группы. Название исходной структуры зависит от числа атомов углерода; каждое название образуется путем добавления суффикса **–ол** к названию соответствующего алкана;

б) после названия ставится цифра, обозначающая номер атома углерода, связанного с ОН-группой, причем используется наименьшая цифра;

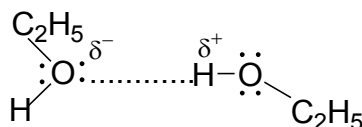
в) цифрами указываются положения других групп, связанных с основной структурой.

Например:



2.1.3. Физические свойства

Спирты имеют более высокую температуру кипения по сравнению с углеводородами, имеющими такую же молекулярную массу. Причиной этого является образование *водородных связей* между молекулами спирта, т. е. молекулы спиртов существуют в виде *ассоциатов*:



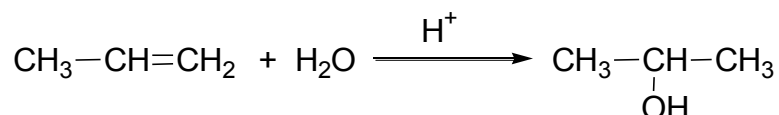
Низшие спирты, содержащие от одного до пяти атомов углерода, хорошо растворяются в воде из-за образования водородных связей между молекулами спирта и воды. По мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале происходит уменьшение их растворимости в воде. Высшие спирты, содержащие 10 и более атомов углерода, практически в воде не растворяются, т. е. ведут себя как углеводороды.

2.1.4. Способы получения спиртов

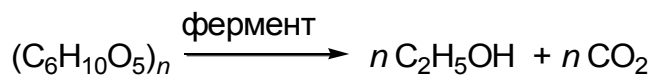
Спирты являются не только ценным исходным материалом для синтеза различных соединений в силу многообразия их реакций, но и также доступны в больших количествах по низкой цене.

Наиболее распространенными способами получения спиртов являются следующие:

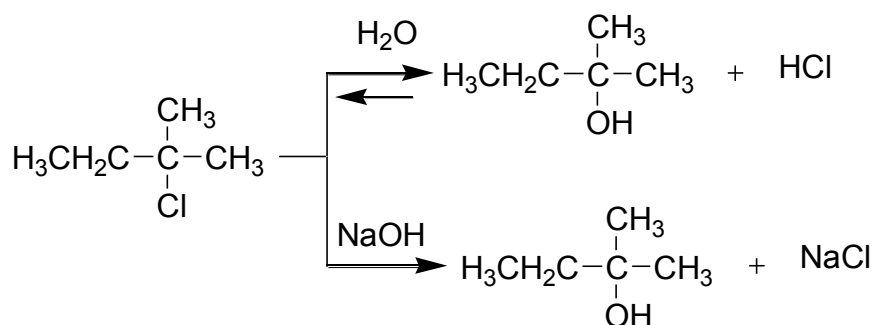
1. Гидратация алкенов (см. разд. 2.1.4.1):



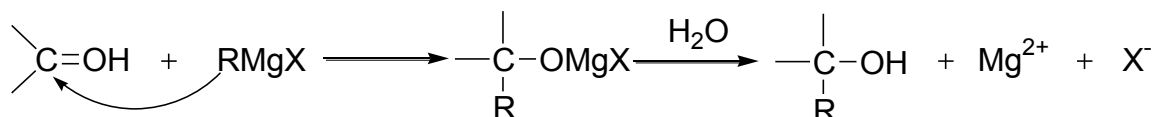
2. Ферментативный гидролиз углеводов (см. разд. 2.1.4.2):



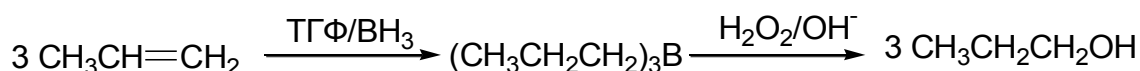
3. Гидролиз алкилгалогенидов (см. разд. 2.1.4.3):



4. С использованием магнийорганических соединений (синтезы Гриньяра) (см. разд. 2.1.4.4):



5. Гидроборирование–окисление (см. разд. 2.1.4.5):

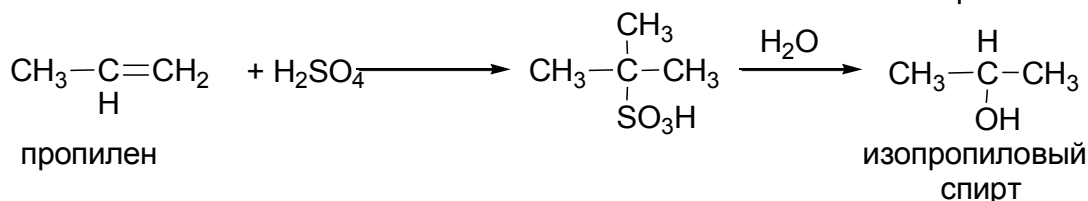
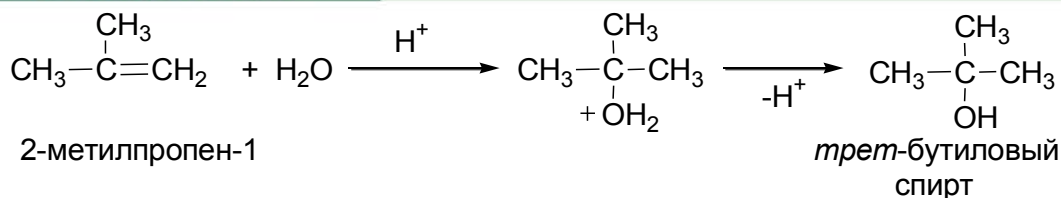


С помощью этой реакции получают спирты с противоположной ориентацией гидроксильной группы.

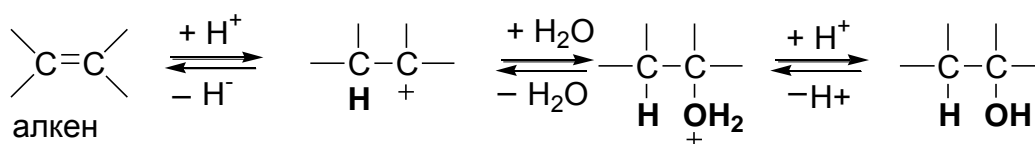
6. Восстановление карбонильных соединений (см. разд. 3.4.2).

2.1.4.1. Гидратация алкенов

Алкены легко превращаются в спирты в результате непосредственного присоединения воды, либо присоединения серной кислоты с последующим гидролизом. Присоединение воды к алкенам происходит **по правилу Марковникова**:



Механизм реакции:



Более подробно механизм образования спиртов рассматривался в разделе «Алкены» [4].

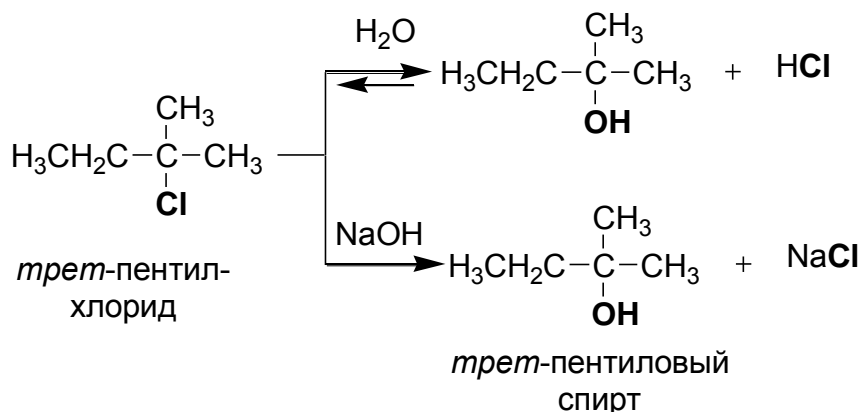
2.1.4.2. Ферментативный гидролиз углеводов

Ферментативный гидролиз крахмала под действием дрожжей – наиболее древний синтетический процесс, используемый человеком – до сих пор имеет огромное значение для получения этилового спирта. При этом, кроме этилового спирта, образуется в меньших количествах *сивушное масло*, представляющее собой смесь первичных спиртов: изопентилового, *n*-пропилового, изобутилового и оптически активного пентилового спирта (2-метилбутанола-1).

Ферментативный гидролиз крахмала с помощью бактерий *Clostridium acetobutylicum* приводит к образованию смеси *n*-бутилового спирта (60 %), этилового спирта (10 %) и ацетона (30 %) CH_3COCH_3 .

2.1.4.3. Гидролиз алкилгалогенидов

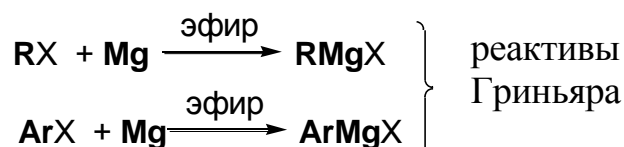
При нагревании алкилгалогенидов с водой или водным раствором щелочей получают соответствующие спирты. В первом случае реакция будет обратимой:



2.1.4.4. Синтез Гриньяра

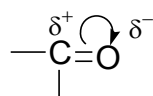
Металлоорганические галогениды были обнаружены французским химиком Виктором Гриньяром и были названы по его имени – реактивы Гриньяра. В 1912 году Гриньяр получил Нобелевскую премию за их открытие.

Реактивы Гриньяра получают реакцией органического галогенида с металлическим магнием в среде диэтилового эфира

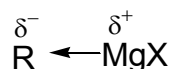


Для получения спиртов используются карбонильные соединения (альдегиды или кетоны), которые, вступая в реакцию с реактивом Гриньяра, образуют магнийгалогеналкоголяты, которые после гидролиза дают соответствующие спирты и основные соли магния.

В альдегидах и кетонах имеется карбонильная группа, в которой электронное облако смещено к атому кислорода, вследствие чего на атоме углерода будет частично положительный, а на атоме кислорода – частично отрицательный заряд:

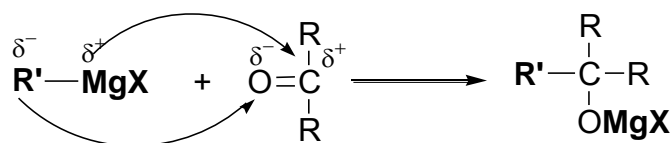


В алкилмагниггалогениде распределение электронной плотности будет следующим:

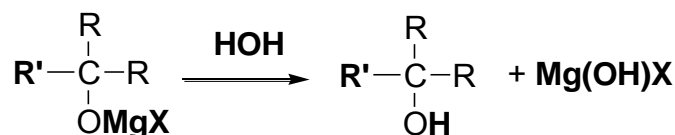


То есть R выступает как нуклеофильная частица, которая легко присоединяется к углеродному атому карбонильной группы.

Общая схема:

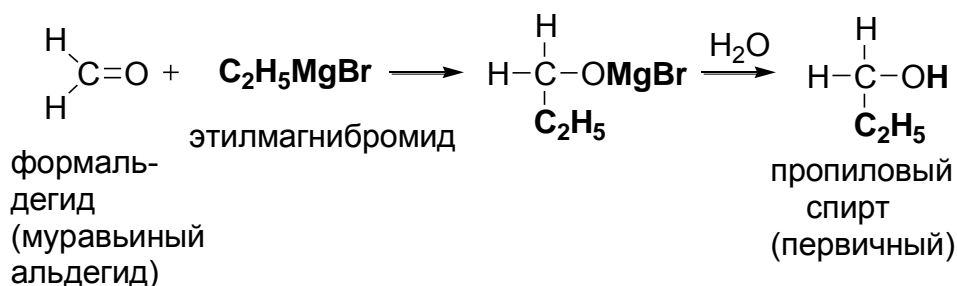


Полученное соединение легко гидролизуется с образованием соответствующего спирта:

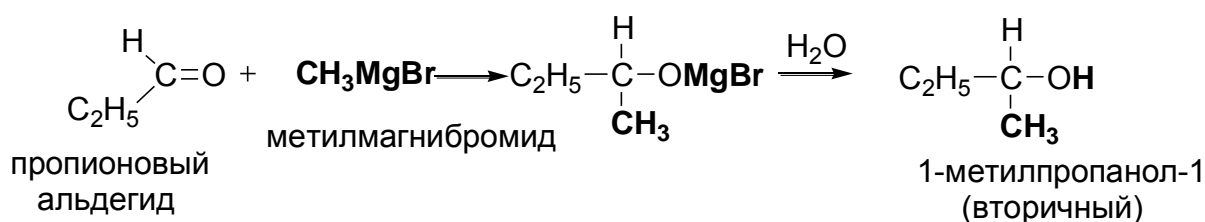


Данная реакция является примером реакции **нуклеофильного присоединения**.

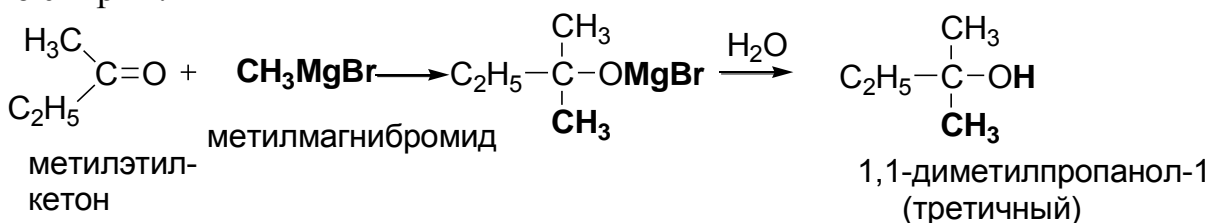
1. Если реактив Гриньяра реагирует с муравьиным альдегидом, то в этом случае мы получаем **первичный** спирт:



2. Если реактив Гриньяра реагирует с любым другим альдегидом, то в результате получаются **вторичные** спирты:

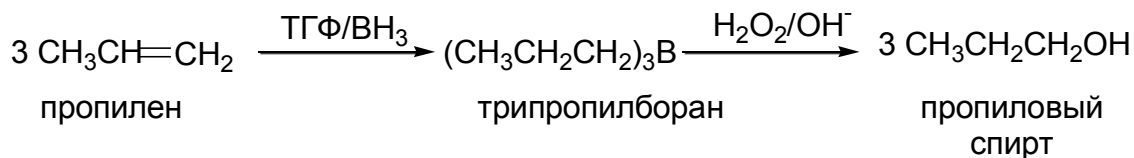


3. Если реактив Гриньяра реагирует с кетонами, то образуются **третичные** спирты:



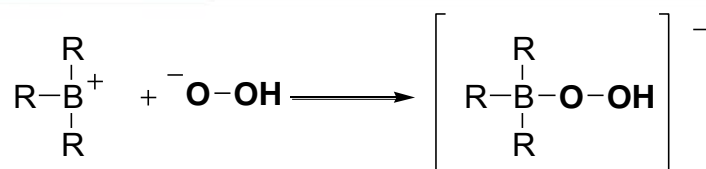
2.1.4.5. Гидроборирование-окисление

С помощью этой реакции получают спирты с противоположной ориентацией гидроксильной группы:

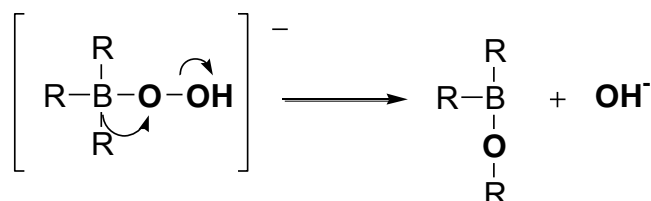


На первой стадии происходит присоединение гидроксида бора к двойной связи алкена, при этом образуется соответствующий триалкилборан. Реакцию ведут в тетрагидрофуране (ТГФ). На второй стадии происходит окисление триалкилборана перекисью водорода в водном растворе щелочи.

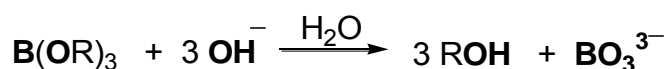
Механизм окисления включает в себя присоединение пероксид-аниона (HO_2^-) к электронодефицитному атому бора:



Получающееся соединение нестабильно, и легко теряет гидроксид-анион, и одновременно происходит миграция алкильной группы от атома бора к атому кислорода:

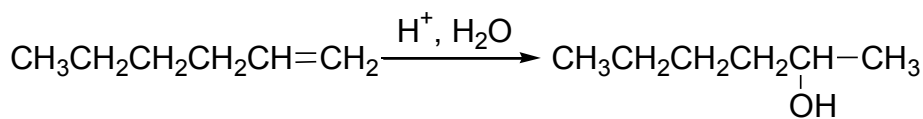


Повторение этих двух шагов продолжается до тех пор, пока все алкильные группы не будут присоединены к кислороду – в результате получается триалкилборат, который при щелочном гидролизе дает три молекулы спирта и борат-анион:



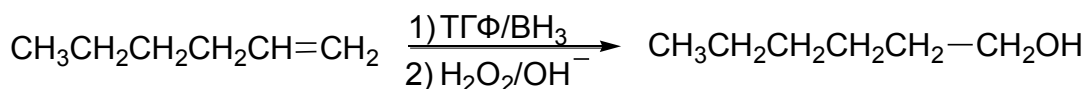
Поскольку реакция гидроборирования является региоселективной, то присоединение воды идет *против правила Марковникова*. Т.е. использование реакции гидроборирования-окисления позволяет получать спирты, которые не могут быть получены гидратацией алкенов.

Например, кислотно-катализируемая гидратация гексена-1 приводит к образованию 2-гексанола:



2-гексанол
(по правилу Марковникова)

А реакция гидроборирования-окисления гексена-1 приводит к образованию 1-гексанола:

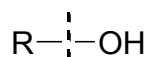


1-гексанол
(против правила Марковникова)

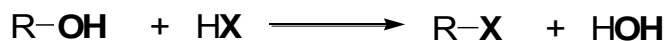
2.1.5. Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов обусловлены наличием OH -группы. Реакции могут происходить с разрывом связи O-H , либо C-OH .

При разрыве связи C-OH осуществляются следующие реакции:



1. Реакция с галогеноводородами (см. разд. 2.1.5.1):



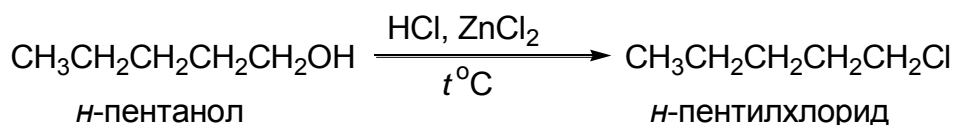
Реакционная способность HX :



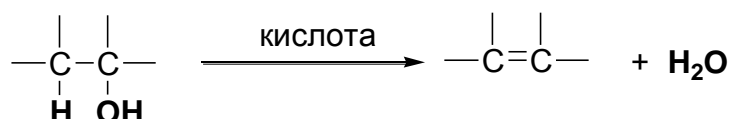
Реакционная способность спиртов R-OH :

аллил, бензил > третичный > вторичный > первичный.

Например:



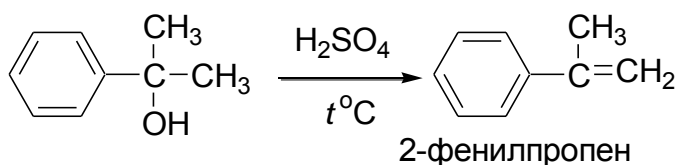
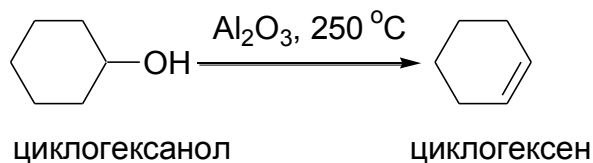
2. Дегидратация (см. разд. 2.1.5.2):



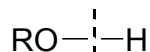
Реакционная способность спиртов R-OH :

третичный > вторичный > первичный

Например:



Разрывом связи O–H сопровождаются следующие реакции:



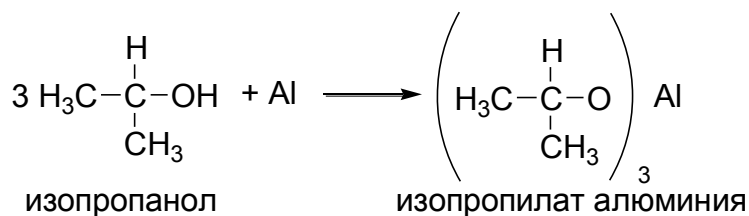
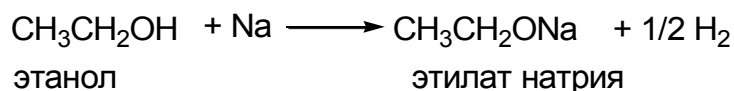
3. Кислотность спиртов. Реакция с активными металлами (см. разд. 2.1.5.3):



Реакционная способность спиртов **R–OH**:

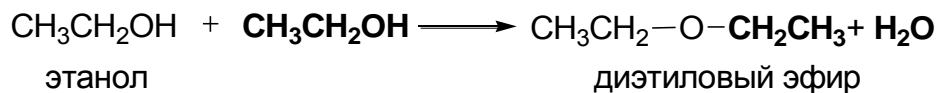


Например:

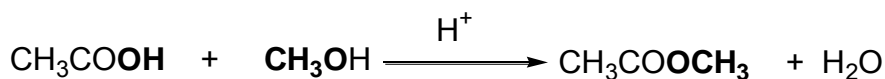


4. Образование эфиров (см. разд. 2.1.5.4):

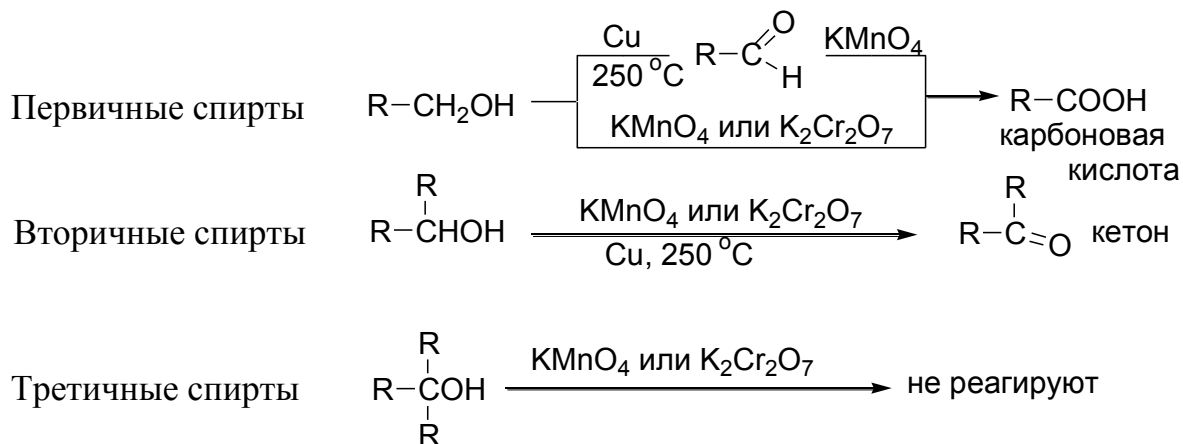
а) простых эфиров. Например:



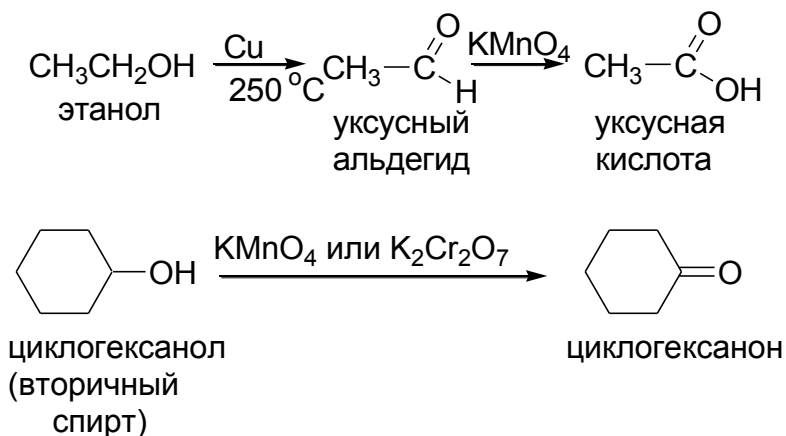
б) сложных эфиров. Например:



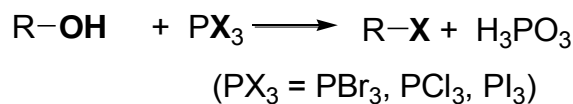
5. Окисление



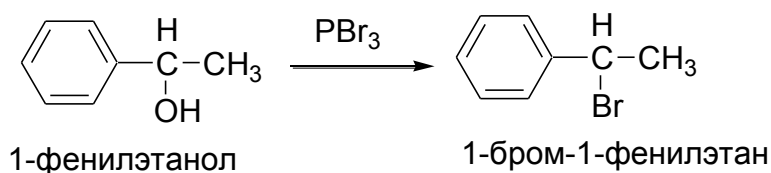
Например:



6. Реакция с тригалогенидами фосфора (см. разд. 2.1.5.5):



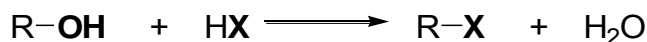
Например:



2.1.5.1. Реакция с галогеноводородами

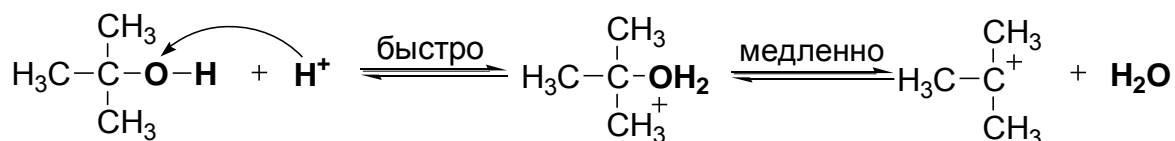
Спирты легко реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды. Сухой газообразный галогеноводород пропускают в спирт, или спирт нагревают с концентрированным раствором кислоты.

Данная реакция представляет собой реакцию нуклеофильного замещения:

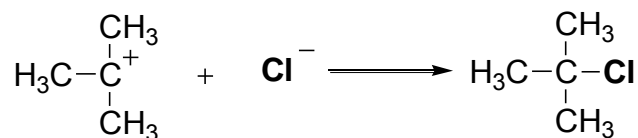


Вторичные, третичные, аллиловые и бензильные спирты реагируют с галогеноводородами по механизму S_N1, который включает следующие стадии:

1. Протонирование спирта и его диссоциация с образованием карбокатиона и молекулы воды:

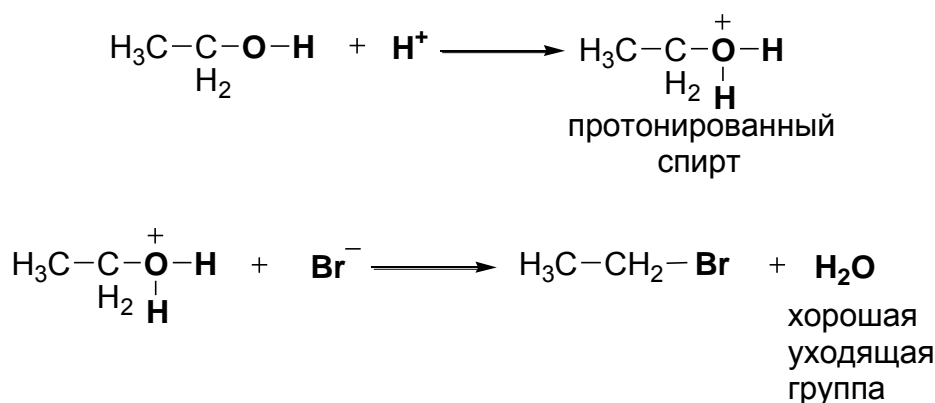


2. Реакция карбокатиона с нуклеофилом – галогенид-анионом и образование алкилгалогенида:



Так как механизм S_N1 включает в себя образование карбокатиона, то процесс *может сопровождаться перегруппировками*, характерными для карбокатионов (см. разд. 2.1.5.2).

Метанол и первичные спирты превращаются в алкилгалогениды по механизму S_N2 . В этом случае роль кислоты заключается в протонировании спирта. Далее галогенид-анион замещает молекулу воды (хорошая уходящая группа) у атома углерода и образуется соответствующий алкилгалогенид:

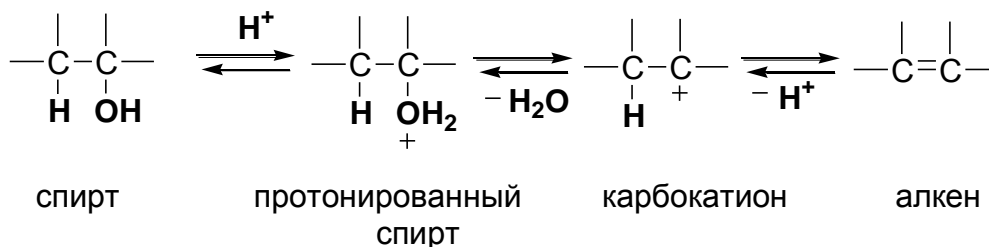


2.1.5.2. Внутримолекулярная дегидратация спиртов.

Образование алкенов

Отщепление воды от спиртов происходит чаще всего по механизму $E1$ (см. разд. 1.3.6.1), который включает следующие стадии:

- 1) образование протонированного спирта;
- 2) медленная диссоциация его с образованием карбокатиона;
- 3) быстрое отщепление протона от карбокатиона с образованием алкена:



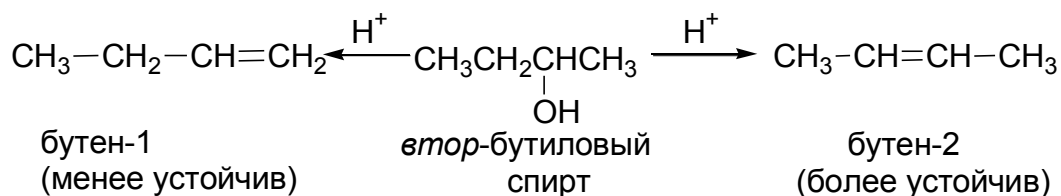
Почему же спирты не вступают в реакцию элиминирования по механизму $E2$, что характерно для большинства алкилгалогенидов? Для $E2$ -эли-

минирования необходимо присутствие сильного основания, чтобы атаковать субстрат, не дожидаясь его диссоциации с образованием карбокатиона, а для протонирования спирта необходимо присутствие кислоты (чтобы имела легко удаляемая группа H_2O). Сильное основание и кислая среда, естественно, несовместимы: любое основание гораздо быстрее, чем сам спирт, протонируется за счет спирта.

Ориентация

Отщепление протона от карбокатиона происходит таким образом, что предпочтительно образуется наиболее устойчивый алкен. Относительную устойчивость алкенов можно определить, исходя из числа алкильных групп, связанных с атомом углерода двойной связи, и из сопряжения с бензольным кольцом или другой двойной углерод–углеродной связью.

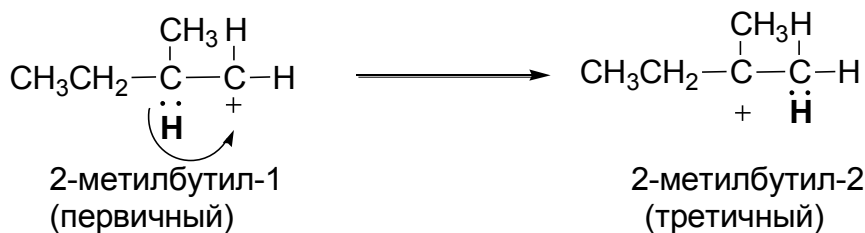
Например, из *втор*-бутилового спирта образуется главным образом *б*у-тен-2, а не *б*у-тен-1:



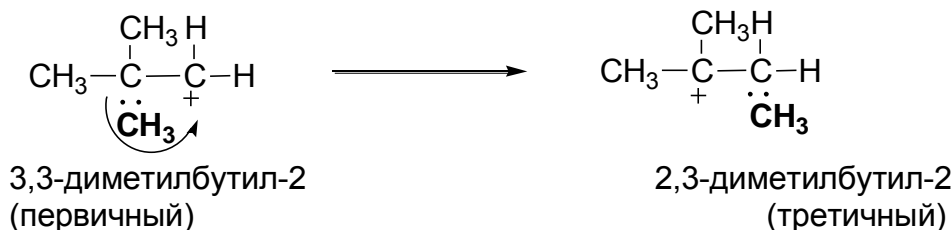
Перегруппировки

Известно, что карбокатион может перегруппировываться, и что эта перегруппировка происходит всякий раз, когда 1,2–перенос водорода или алкильной группы может привести к образованию более устойчивого карбокатиона. Например:

1,2–гидридный сдвиг:



1,2–метильный сдвиг:

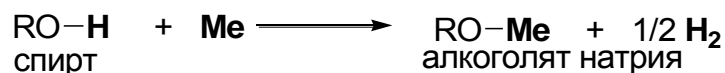


2.1.5.3. Кислотность спиртов

Спирты являются слабыми кислотами, константа кислотности (K_a) большинства спиртов находится в пределах 10^{-18} . Это означает, что спирты гораздо более слабые кислоты, чем вода ($K_a \sim 10^{-16}$), но более сильные кислоты, чем алкины и аммиак:



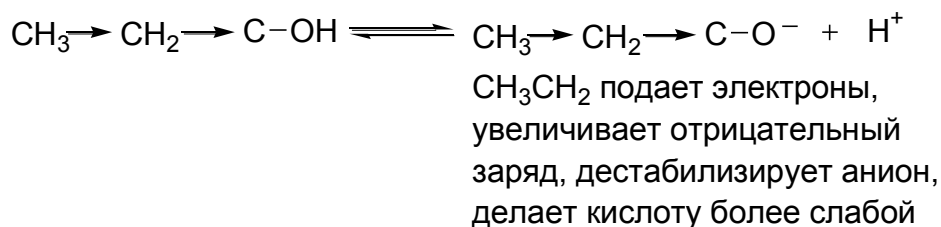
О кислотности спиртов свидетельствуют их реакции с активными металлами, в результате которых выделяется водород:



Поскольку спирты более слабые кислоты, чем вода, алкоголяты нельзя синтезировать реакцией спирта с едким натром, их получают *только* реакцией спирта с активными металлами.

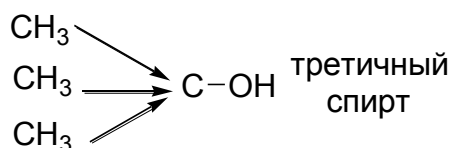
Объясним, почему спирты являются более слабыми кислотами, чем вода.

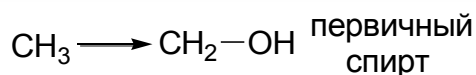
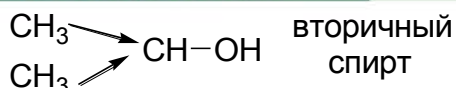
Спирты отличаются от воды наличием алкильной группы. Кислотность зависит от того, насколько хорошо может анион распределить отрицательный заряд [3]. Поскольку алкильная группа имеет тенденцию подавать электроны, она будет увеличивать отрицательный заряд относительно заряда на гидроксильном анионе и, следовательно, делать анион менее устойчивым. Поэтому индукционный эффект алкильных групп приводит к тому, что спирты более слабые кислоты, чем вода:



С точки зрения влияния индукционного эффекта алкильных групп на кислотность спиртов можно объяснить, как изменяется кислотность с изменением строения алкильной группы.

Наибольшим индукционным эффектом будут обладать третичные спирты с тремя алкильными группами, подающими электроны к атому углерода, связанному с OH-группой, меньшим – вторичные спирты, еще меньшим – первичные. Например:





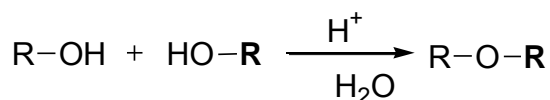
Следовательно, кислотность спиртов в зависимости от строения алкильной группы изменяется в следующем порядке:



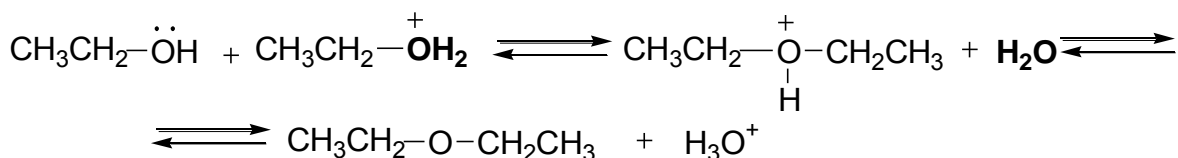
2.1.5.4. Образование эфиров

1. Межмолекулярная дегидратация спиртов. Образование простых эфиров.

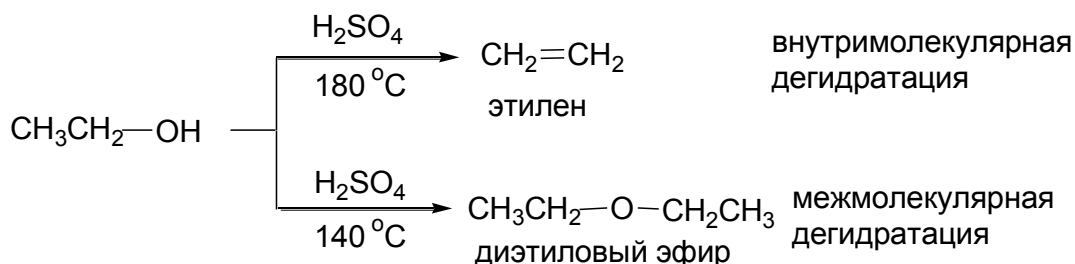
Первичные спирты могут также вступать в реакцию межмолекулярной дегидратации, образуя простые эфиры:



Данная реакция протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ (см. разд. 1.3.5.1), при этом одна молекула спирта выступает как нуклеофил, а протонированная молекула спирта служит субстратом:



Данная реакция сопровождается внутримолекулярной дегидратацией спирта, приводящей к образованию алкена, поэтому важно подобрать условия реакции. Обычно эфиры образуются при более низкой температуре, чем соответствующие алкены. Например:



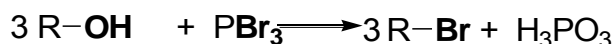
2. Образование сложных эфиров (см. разд. 4.5.2.3).

2.1.5.5. Реакция с тригалогенидами фосфора.

Образование алкилгалогенидов

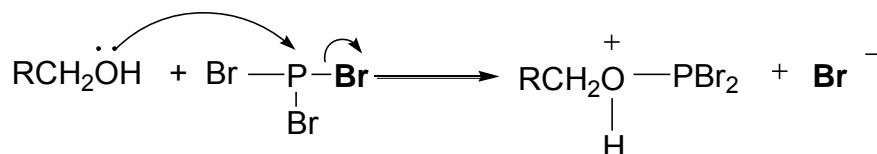
Первичные и вторичные спирты могут вступать в реакцию с PBr_3 , образуя алкилбромиды.

В отличие от реакции спиртов с HBr , данная реакция протекает не через образование карбокатиона, и, следовательно, не включает перегруппировки углеродного скелета молекулы:

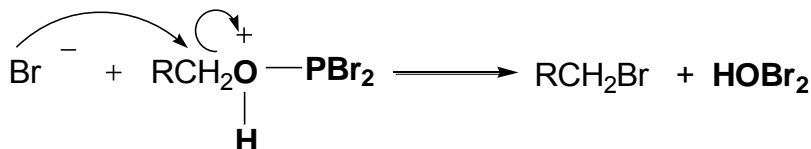


Механизм данной реакции следующий:

1. Образование протонированного алкилдибромфосфита путем отщепления бромид-аниона:



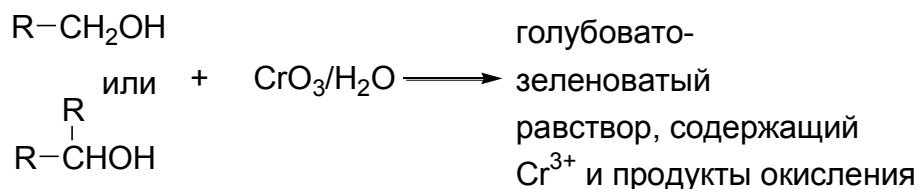
2. Отщепление HOBr_2 под действием нуклеофила – бромид-аниона:



2.1.6. Анализ спиртов. Качественные реакции на спирты

Спирты не окисляются холодным разбавленным раствором KMnO_4 . Спирты не обесцвечивают раствор брома в четыреххлористом углероде – так их можно отличить от алкенов и алкинов. При реакции с металлическим натрием спирты выделяют водород, однако к этой реакции следует относиться с осторожностью, поскольку любое влажное органическое соединение будет реагировать с натрием, пока не кончится вода.

Спирты можно отличить практически от любого класса соединений по их окислению CrO_3 в водном растворе серной кислоты – в течение 2 секунд прозрачный оранжевый раствор становится голубовато-зеленым и мутнеет:



Третичные спирты не дают этой реакции.

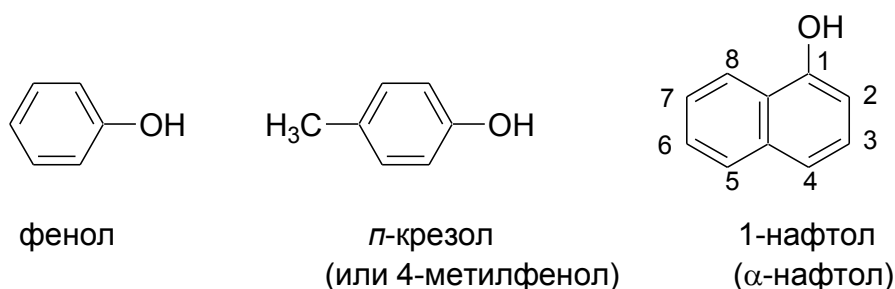
Является ли спирт третичным, вторичным или первичным определяют по пробе Лукаса, которая основана на различной реакционной способности трех классов спиртов по отношению к галогеноводородам. Реактив Лукаса пред-

ставляет собой смесь концентрированной соляной кислоты и $ZnCl_2$. Третичные спирты дают мгновенную реакцию с реактивом Лукаса – при этом наблюдается муть, вторичные спирты реагируют в течение 5 минут, а первичные спирты при комнатной температуре с реактивом Лукаса не реагируют.

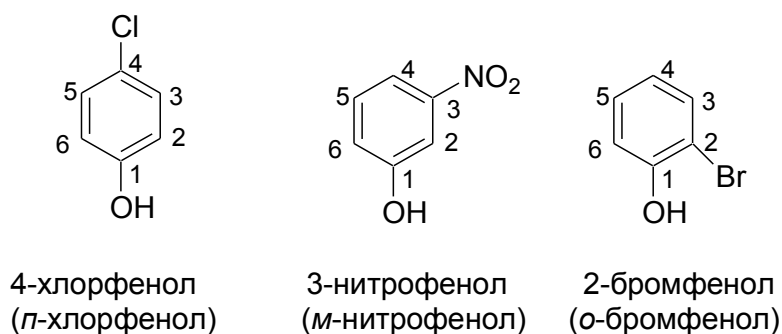
2.2. ФЕНОЛЫ

2.2.1. Структура и номенклатура

Фенолами называются соединения общей формулы $Ar-OH$, где Ar – фенил, замещенный фенил или одна из других арильных групп (например, нафтил). Фенолы отличаются от спиртов тем, что OH -группа в фенолах *непосредственно* связана с ароматическим кольцом:



Фенолы обычно называют как производные простейшего члена ряда – *фенола*. Например:



Некоторые замещенные фенолы имеют свои тривиальные названия. Например:



2.2.2. Физические свойства фенолов

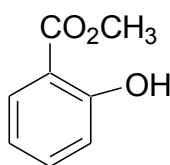
Наличие гидроксильной группы в молекулах фенолов делает их похожими на спирты. Фенолы также способны образовывать сильные межмолекулярные водородные связи, что приводит к тому, что они имеют более высокую температуру кипения чем углеводороды с такой же молекулярной массой. Например, фенол ($T_{\text{кип.}} 182\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет температуру кипения почти на $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем толуол ($T_{\text{кип.}} 110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), хотя эти два вещества имеют примерно одинаковую молекулярную массу (94 и 92).

Фенолы плохо растворимы в воде, но могут образовывать моногидраты, вероятно, за счет образования водородных связей с молекулами воды.

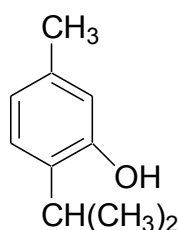
Фенолы – бесцветные вещества, однако они легко окисляются на воздухе, поэтому большинство из них окрашены за счет наличия примеси продуктов окисления.

2.2.3. Нахождение в природе

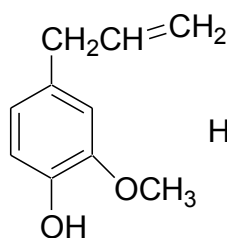
Фенолы и их производные широко распространены в природе. Например, аминокислота тирозин, входящая в состав белков, метилсалицилат, обнаруженный в масле вересковых, эвгенол (гвоздичное масло), тимол (масло чабреца) и др.



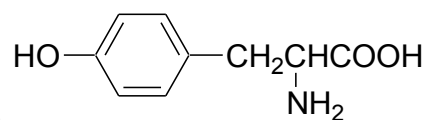
метилсалицилат
(масло вереска)



тимол
(масло чабреца)



эвгенол
(гвоздичное масло)



тирозин
(аминокислота)

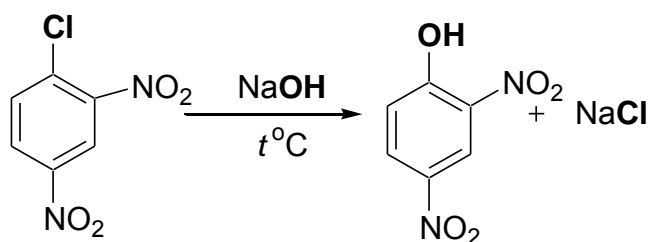
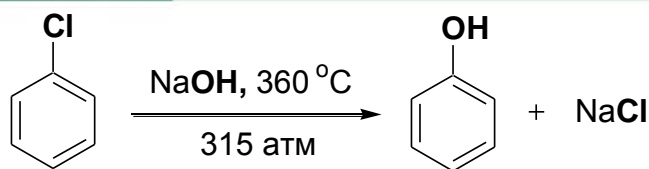
Многие стероидные гормоны и антибиотики (тетрациклины) также содержат фенольную гидроксильную группу.

2.2.4. Способы получения

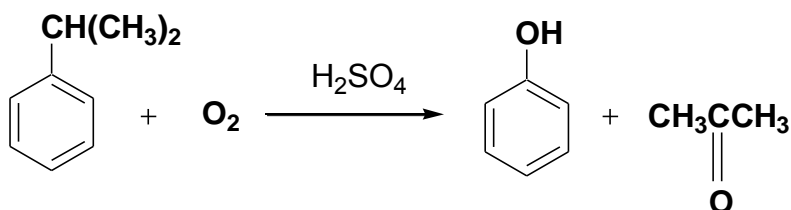
Фенол занимает одно из первых мест по масштабам производства среди ароматических синтетических соединений. Ежегодно в мире производится более 3 млн. тонн фенола. Он широко используется в промышленном производстве разнообразных продуктов от аспирина до фенол-формальдегидных смол.

Основные способы получения фенолов следующие:

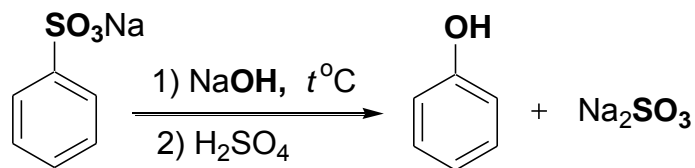
1. Гидролиз арилгалогенидов (см. разд. 2.2.4.1):



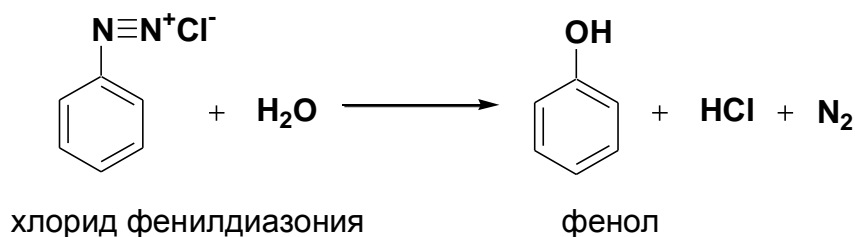
2. Окисление кумола (см. разд. 2.2.4.2):



3. Сплавление сульфонатов со щелочами (см. разд. 2.2.4.3):



4. Гидролиз солей диазония (см. разд. 2.2.4.4):

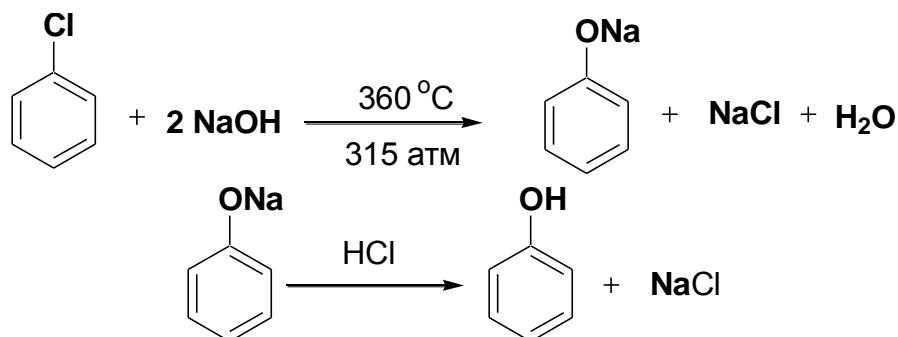


2.2.4.1. Гидролиз арилгалогенидов

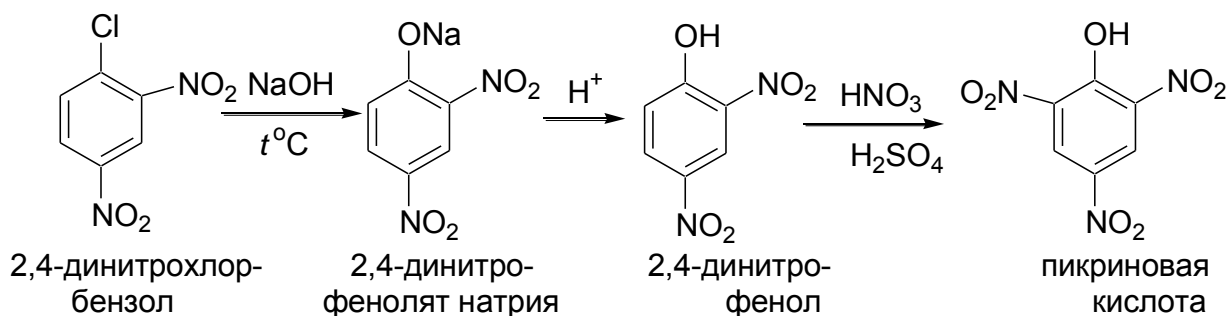
Гидролиз арилгалогенидов широко используется в промышленности для получения фенола и разнообразных замещенных фенолов (например, пикриновой кислоты). Гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы в *орто*- или *пара*-положениях к галогену, также применяется для получения разнообразных фенолов в лаборатории.

1. Гидролиз хлорбензола (процесс фирмы «Dow»).

Хлорбензол при высоком давлении нагревают при 350 °С с водным раствором гидроксида натрия, при этом образуется фенолят натрия, который после обработки соляной кислотой образует фенол. Эта реакция является реакцией нуклеофильного замещения в ароматическом кольце (см. разд. 1.4.4.1):



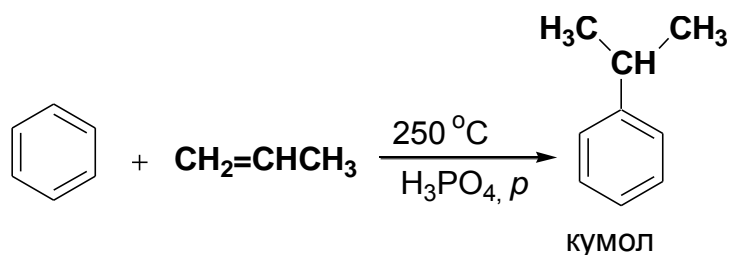
2. Гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы. Например:



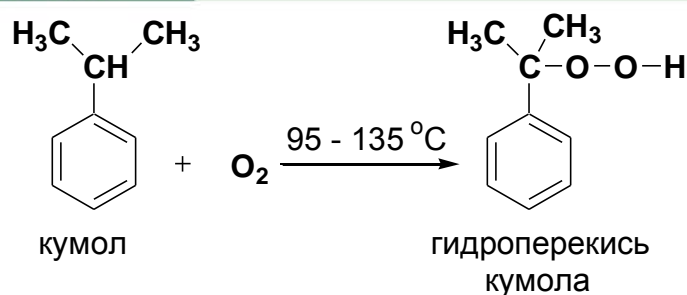
2.2.4.2 Окисление кумола

Этот метод в настоящее время имеет наибольшее значение для промышленного получения фенола, поскольку при этом используются дешевые исходные вещества – бензол и пропилен, а получаются при этом важные промышленные продукты – фенол и ацетон.

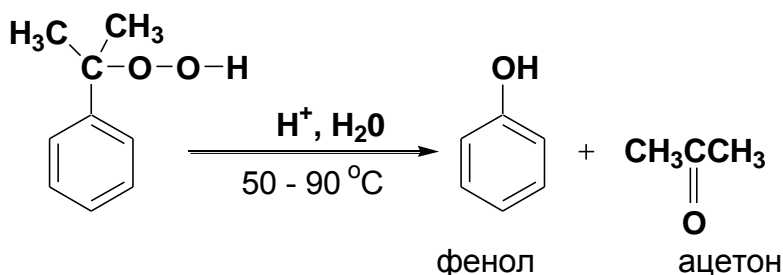
Процесс начинается с алкилирования по Фриделю–Крафтсу бензола пропиленом:



Далее, кумол кислородом воздуха окисляется в гидроперекись кумола:

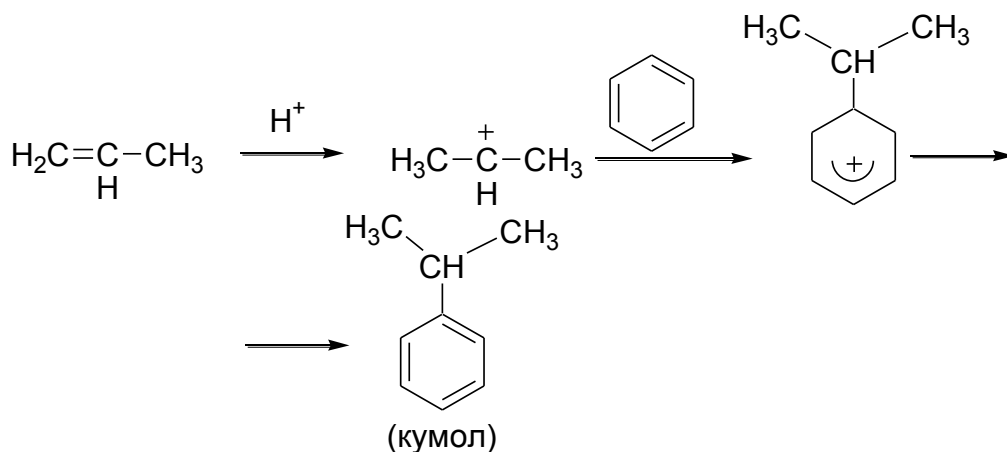


На последней стадии гидроперекись кумола обрабатывают 10 %-ным раствором серной кислоты, при этом гидроперекись превращается в смесь фенола и ацетона:



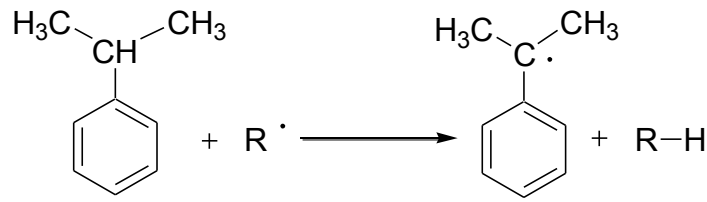
Механизм реакции:

1. Пропилен под действием фосфорной кислоты образует изопропилкатион, который алкилирует бензол по типу обычной реакции электрофильного замещения в бензольном кольце (S_E):

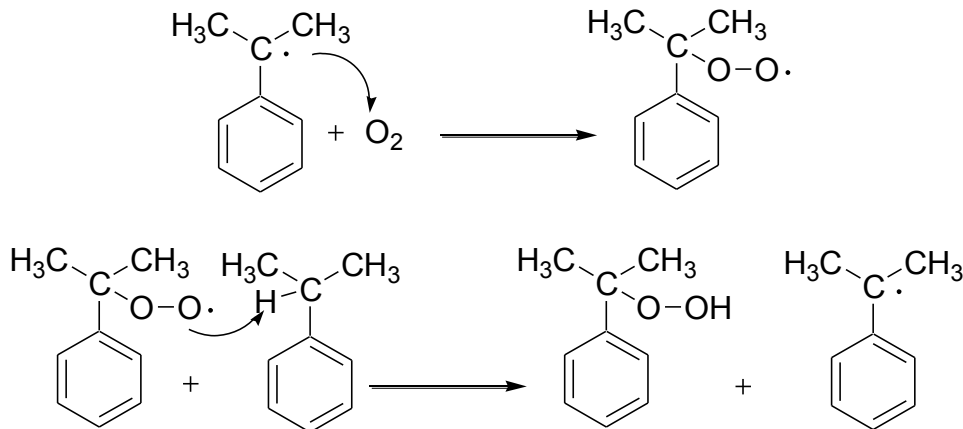


2. Вторая реакция – обычная цепная свободно-радикальная реакция. Радикальный инициатор отрывает бензильный атом водорода, превращая кумол в кумильный радикал. Далее цепная реакция с кислородом приводит к образованию гидроперекиси кумола.

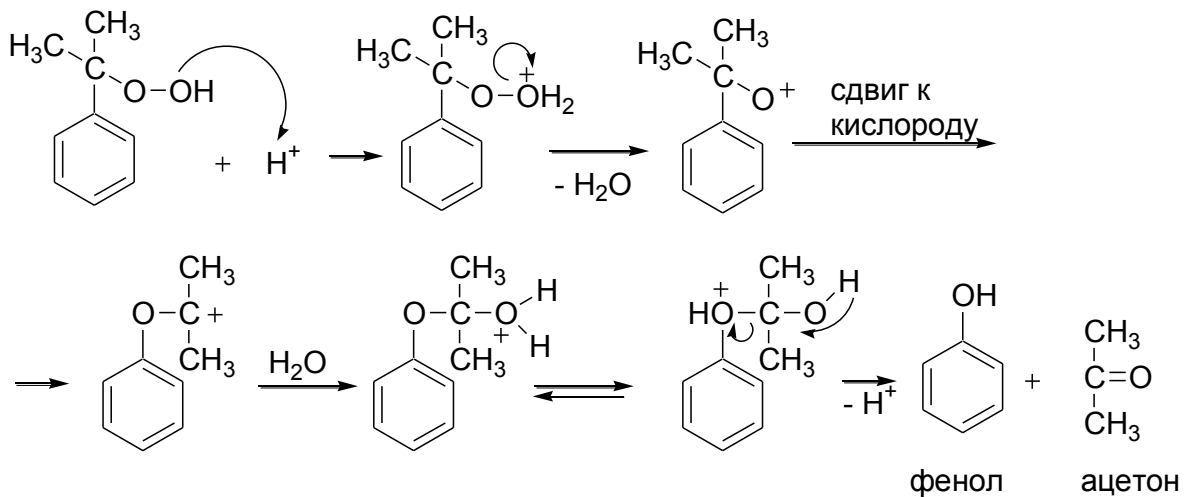
Инициирование цепи:



Рост цепи:



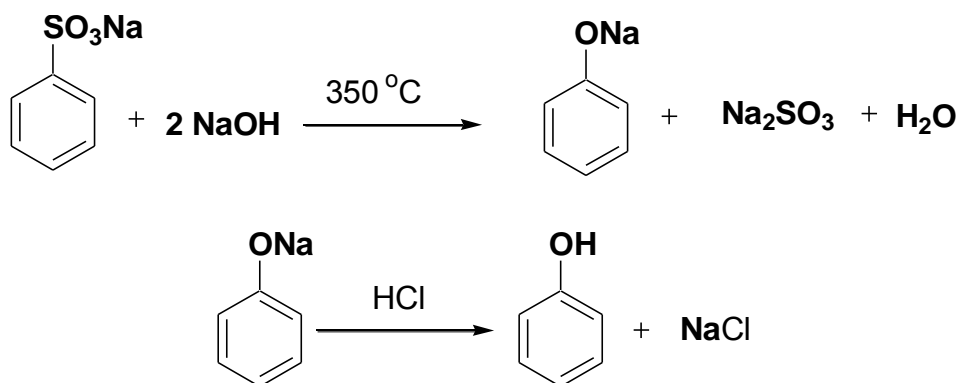
3. Гидролитическая перегруппировка гидроперекиси кумола включает стадию сдвига к электронодефицитному атому кислорода. Предполагается, что она включает следующие стадии:



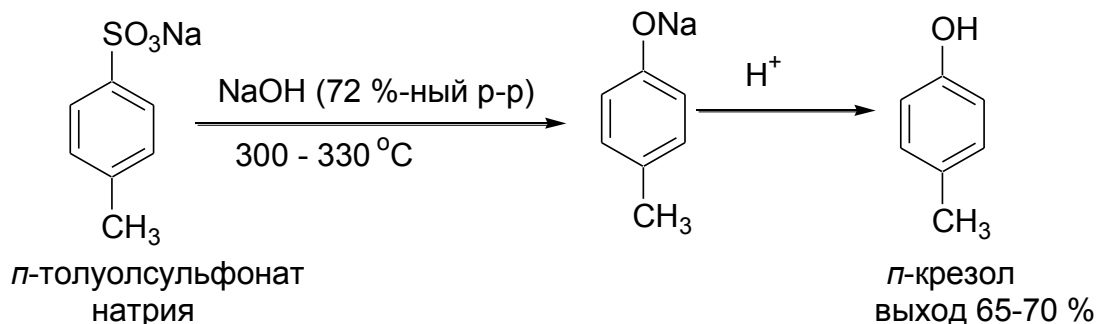
2.2.4.3. Сплавление бензолсульфоната натрия со щелочью

Этот промышленный способ получения фенола был разработан в Германии в 1890 году.

Бензолсульфонат натрия при 350 °С нагревают с твердым гидроксидом натрия, при этом получают фенолят натрия, который после кислотной обработки превращается в фенол:

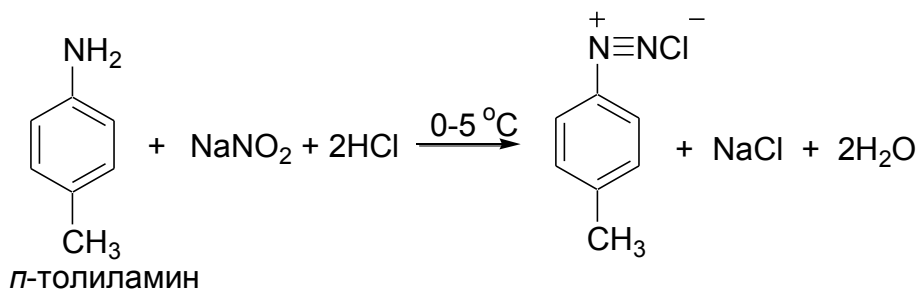


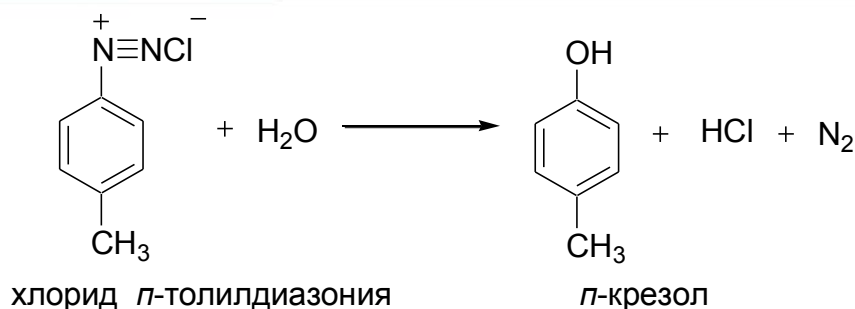
Этот метод также довольно часто используется в лаборатории. Он позволяет получать разнообразные замещенные фенолы, например:



2.2.4.4. Гидролиз солей диазония

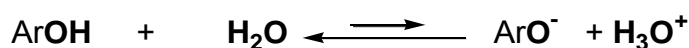
Этот метод широко применяется в лаборатории для получения разнообразных фенолов. Соли диазония получают из соответствующих первичных ароматических аминов путем реакции диазотирования. Она включает взаимодействие амина с нитритом натрия и неорганической кислотой при температуре 0–5 °С. Водный гидролиз соли диазония приводит к образованию соответствующего фенола:



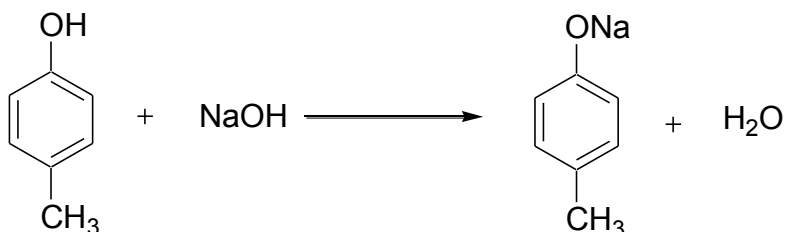


2.2.5. Реакции фенолов

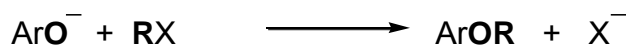
1. Кислотность, образование солей (см. разд. 2.2.5.1):



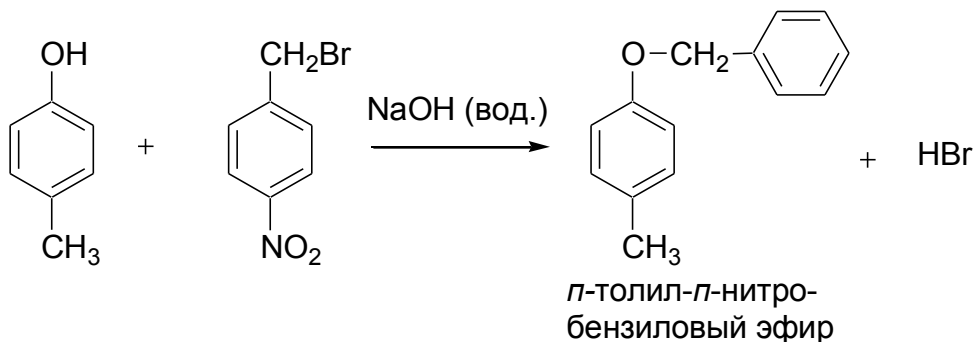
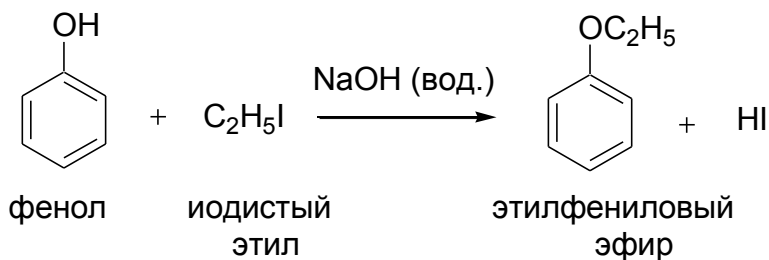
Например:



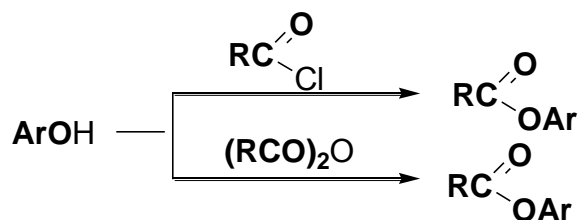
2. Образование простых эфиров. Синтез Вильямсона (см. разд. 2.2.5.2):



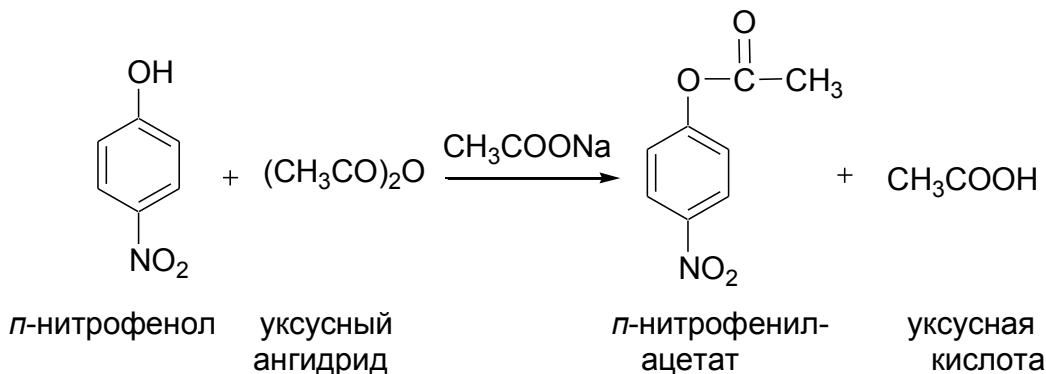
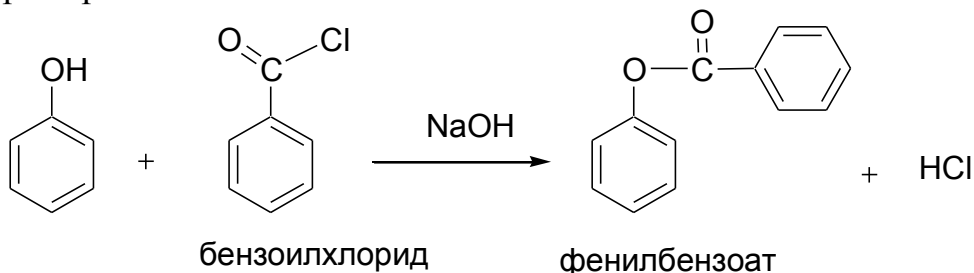
Например:



3. Образование сложных эфиров (см. разд. 2.2.5.3):



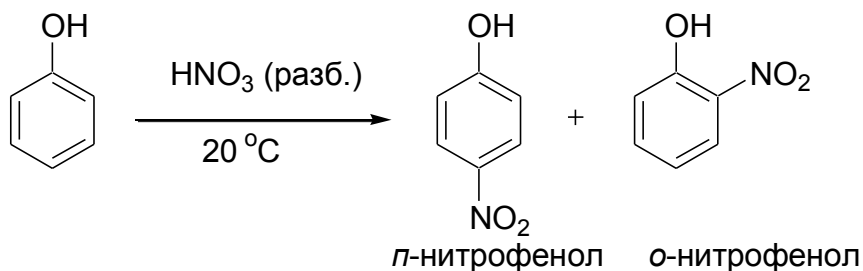
Например:



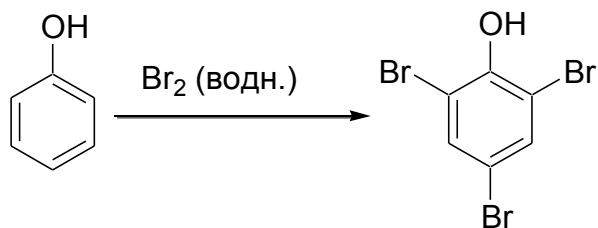
4. Реакции замещения в ароматическое кольцо (см. разд. 2.2.5.4):

$\left. \begin{array}{l} -\text{OH} \\ -\text{O}^- \\ -\text{OR} \end{array} \right\}$
 Очень сильно активируют кольцо и направляют замещение в *орто*- и *пара*-положения в реакциях S_E
 Менее мощный активатор, чем OH-группа

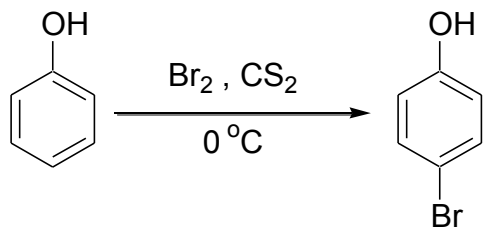
а) нитрование:



б) галогенирование:

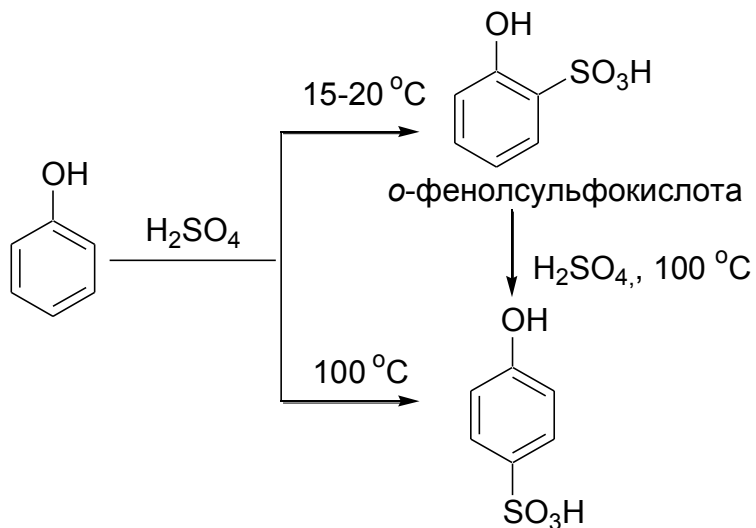


2,4,6-трибромфенол



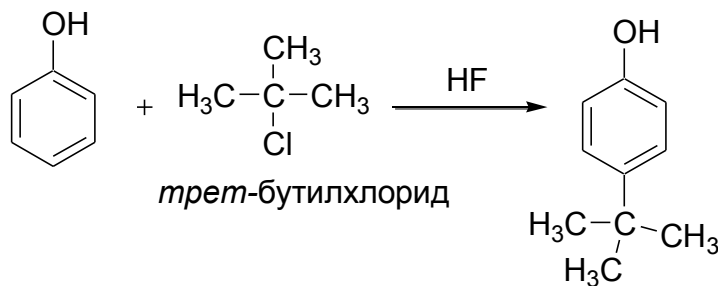
p-бромфенол

в) сульфирование:



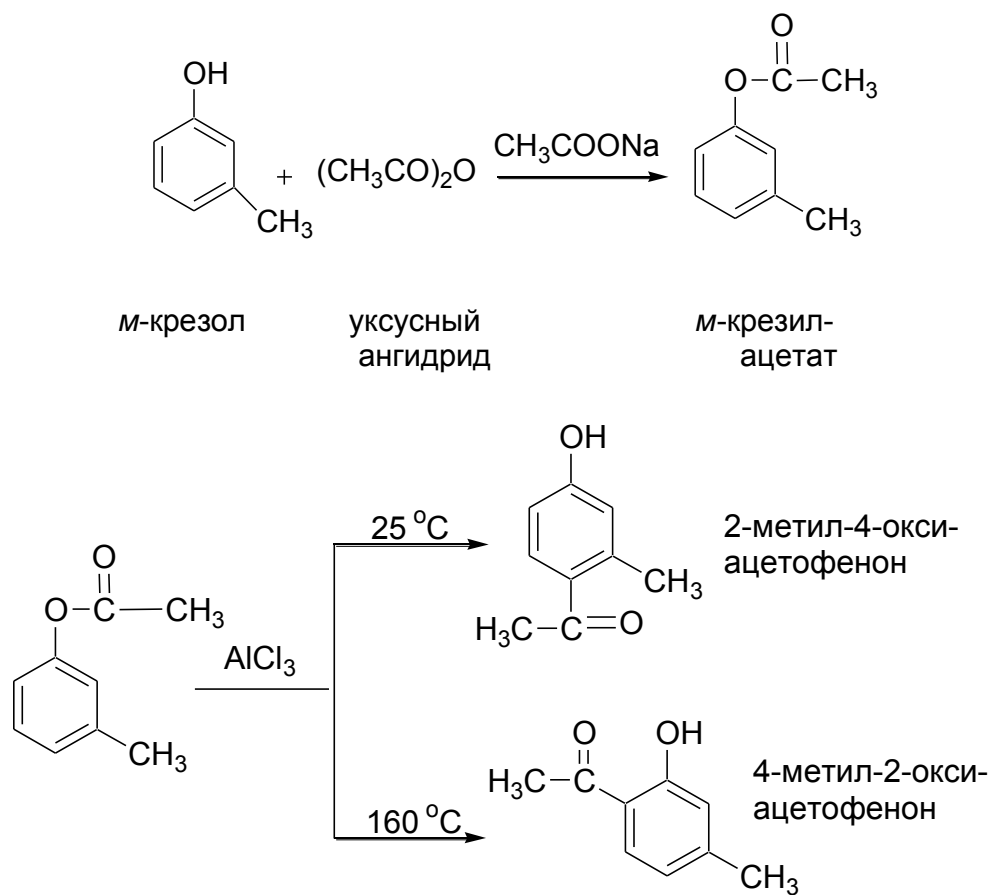
p-фенолсульфокислота

г) алкилирование:

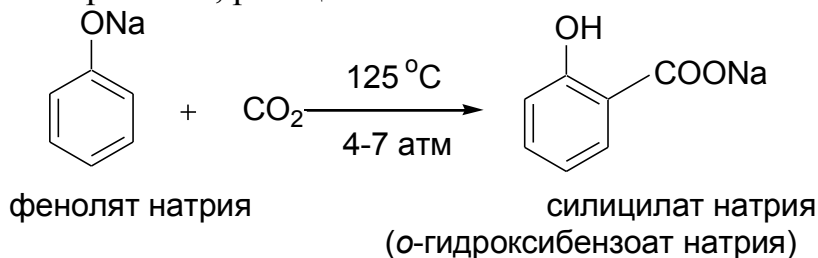


p-трет-бутилфенол

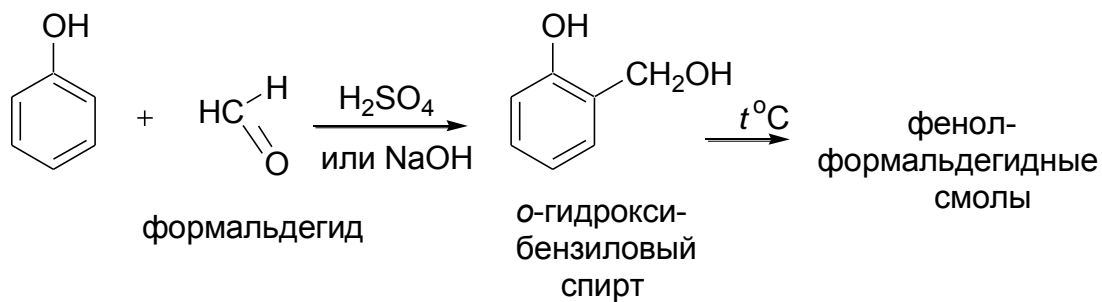
д) ацилирование, перегруппировка Фриса (см. разд. 2.2.5.3):



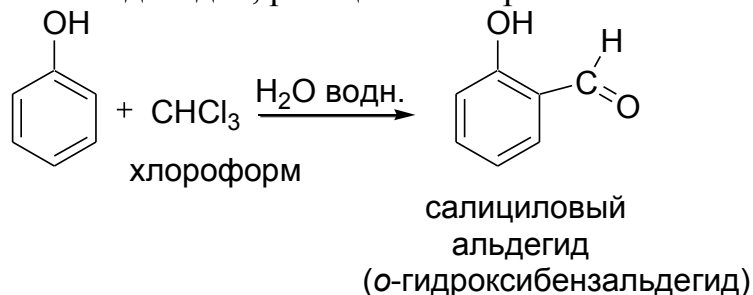
е) карбоксилирование, реакция Кольбе:



ж) реакция с формальдегидом:

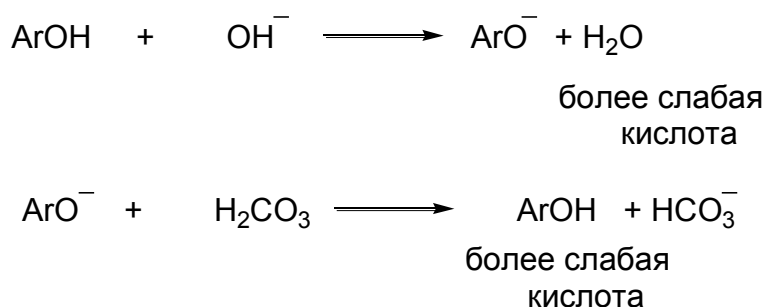


з) образование альдегидов, реакция Реймера–Тимана:



2.2.5.1. Кислотность фенолов

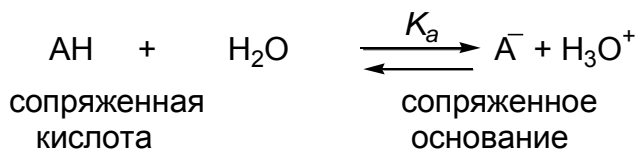
Фенолы превращаются в соли под действием водных растворов щелочей, но не водных растворов бикарбонатов:



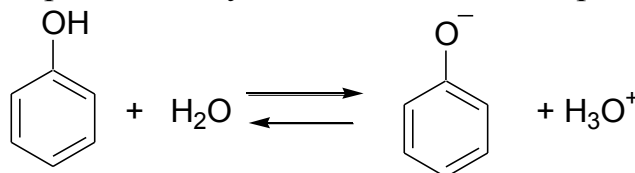
Из этого следует, что фенолы значительно более сильные кислоты, чем вода, но гораздо более слабые кислоты, чем карбоновые кислоты. Поскольку из раздела мы знаем, что спирты более слабые кислоты, чем вода, следовательно фенолы более сильные кислоты, чем спирты. Действительно, если большинство спиртов имеет константу кислотности порядка 10^{-18} , то константа кислотности фенолов составляет 10^{-11} и выше:

Карбоновая кислота > фенол > вода > спирт

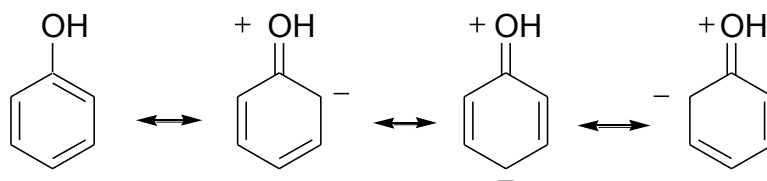
Объясним этот факт с точки зрения теории резонанса. Вспомним также общие представления о кислотно-основном равновесии [4]:



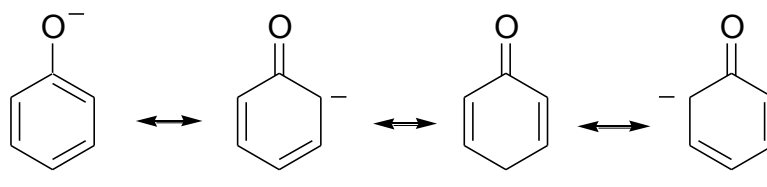
Сила кислоты определяется устойчивостью ее сопряженного основания:



Запишем резонансные структуры для фенола:

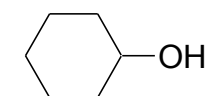


Запишем резонансные структуры для фенолят-аниона:



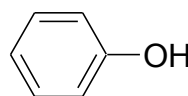
Мы видим, что при написании резонансных структур фенола требуется разделение противоположных зарядов, чего не наблюдается при написании резонансных структур для фенолят-аниона. Поскольку для разделения противоположных зарядов требуется определенное количество энергии, следовательно, фенолят-анион (сопряженное основание) более резонансно стабилизирован, чем фенол (сопряженная кислота).

Сравним по кислотности структурно подобные соединения:



циклогексанол

$$K_a = 10^{-18}$$



фенол

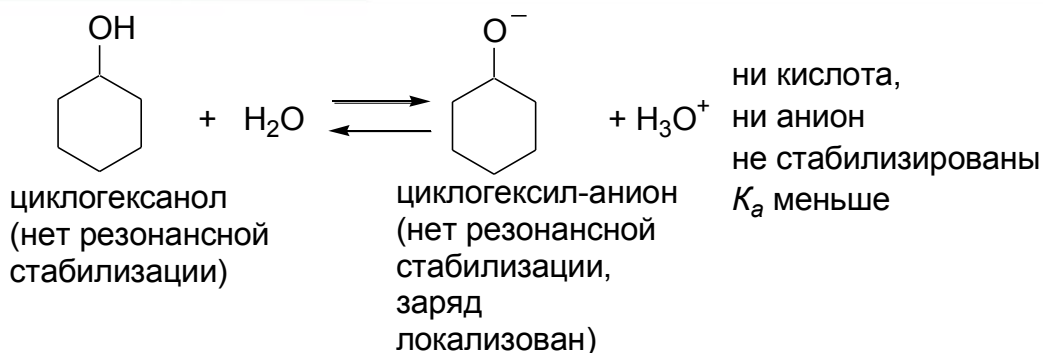
$$K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$$

Для фенола и фенолят-аниона напомним резонансные структуры, как показано выше.

Для циклогексанола и циклогексил-аниона мы не можем написать подобных структур [4].

Резонансная стабилизация фенолят-аниона более значительна, поскольку отрицательный заряд делокализован по бензольному кольцу. Для циклогексил-аниона нет резонансной стабилизации и отрицательный заряд локализован на атоме кислорода:

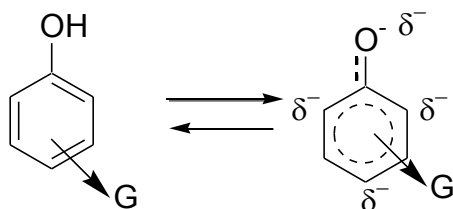




Влияние заместителей на кислотность фенолов

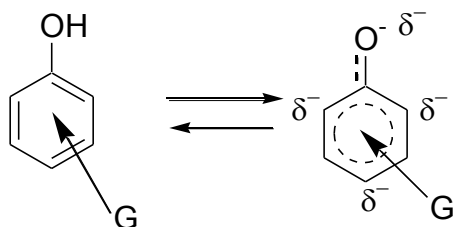
Электроноакцепторные заместители способствуют рассредоточению отрицательного заряда фенолят-аниона и, следовательно, увеличивают кислотность фенолов.

Наоборот, электронодонорные заместители уменьшают кислотность фенолов:



G оттягивает электроны, стабилизирует анион, повышает кислотность

G = $-\text{NO}_2$
 $-\text{Hal}$
 $-\text{CHO}$
 $-\text{COR}$
 $-\text{COOR}$
 $-\text{CN}$



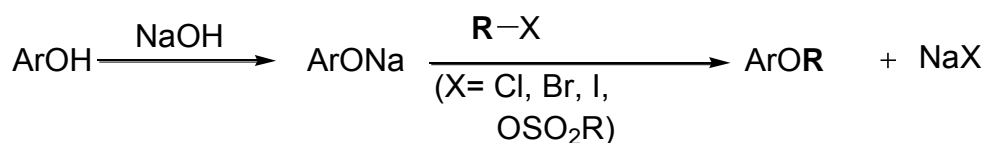
G подает электроны, дестабилизирует анион, уменьшает кислотность

G = $-\text{CH}_3$
 $-\text{C}_2\text{H}_5$
 $-\text{NH}_2$
 $-\text{NHR}$
 $-\text{OR}$

2.2.5.2. Получение простых эфиров

Фенолы можно превратить в простые эфиры с помощью реакции Вильямсона.

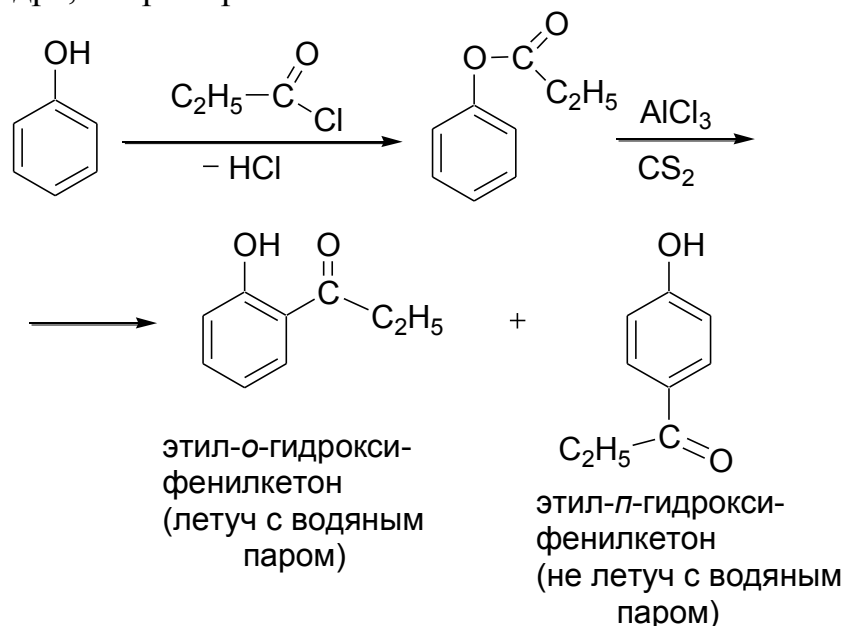
Сначала из фенола под действием гидроксида натрия образуется фенолят натрия, который реагируя с арил- или алкилгалогенидом образует соответствующий простой эфир:



2.2.5.3. Получение сложных эфиров

Обычно фенолы превращают в сложные эфиры действием кислот, хлорангидридов и ангидридов кислот (см. также разд. 4.5.2.3).

При нагревании сложных эфиров фенолов с хлористым алюминием происходит миграция ацильной группы с кислорода ОН-группы фенола в *орто*- или *пара*-положения кольца и образуются соответствующие кетоны. Эту реакцию, называемую перегруппировкой Фриса, часто используют вместо реакции прямого ацилирования для синтеза ароматических кетонов, содержащих ОН-группу в ядре, например:

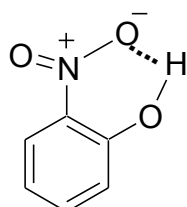


2.2.5.4. Замещение в ароматическое кольцо

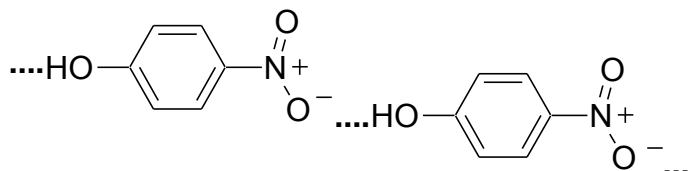
Нитрование

Фенолы, реагируя с концентрированной азотной кислотой превращается в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту). Натрование сопровождается сильным окислением.

При нитровании фенола разбавленной азотной кислотой при низкой температуре получается смесь *орто*- и *пара*-изомеров, которые легко разделить перегонкой с водяным паром, т. к. *о*-изомер более летуч, чем *п*-изомер:



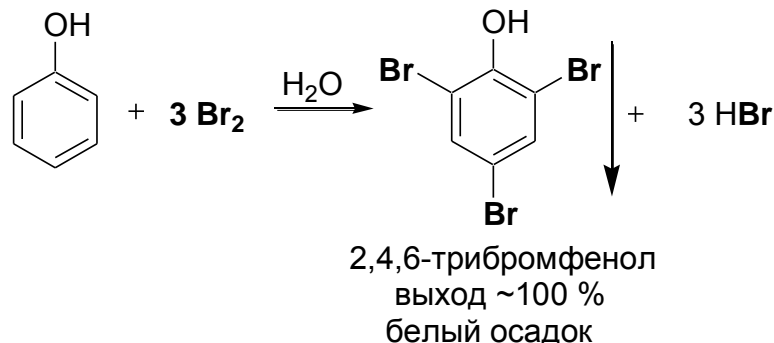
более летуч из-за образования внутримолекулярной водородной связи



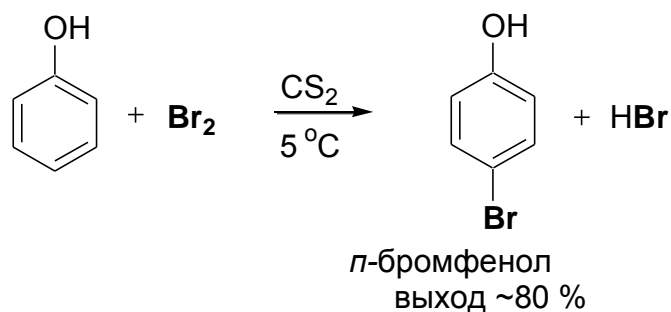
менее летуч из-за образования межмолекулярных водородных связей

Бромирование

ОН-Группа фенолов очень сильно активирует кольцо по отношению к реакциям S_E . Реакция фенола с бромной водой приводит *сразу* к образованию трибромзамещенного фенола. Катализатора типа кислоты Льюиса не требуется. Эта реакция является качественной на фенолы:

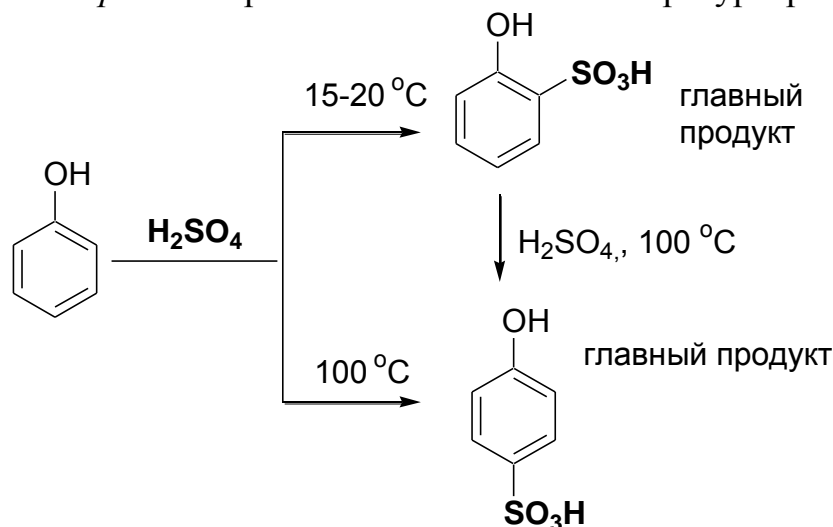


Для того, чтобы получить монобромзамещенный фенол, реакцию проводят при низкой температуре в сероуглероде; при этом получается преимущественно *пара*-изомер:



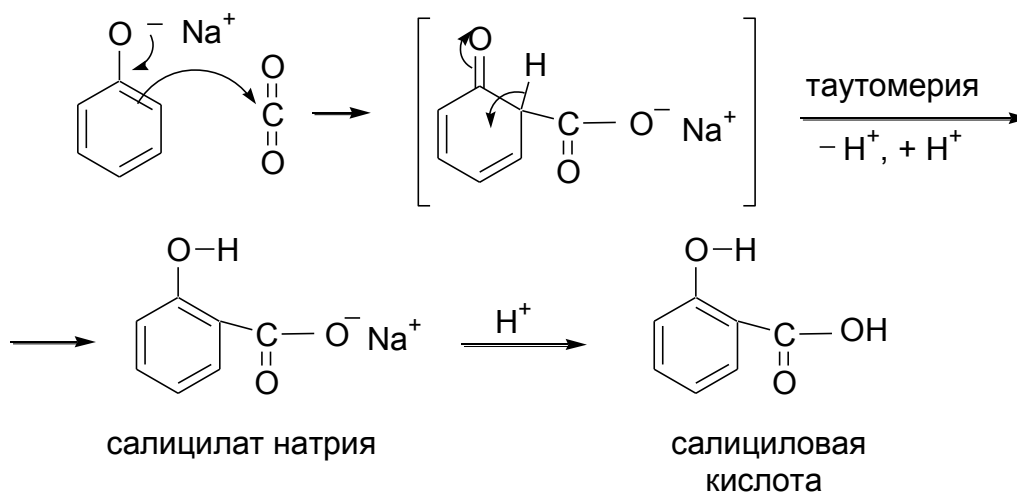
Сульфирование

Сульфирование фенола осуществляется очень легко и приводит к получению *орто*- или *пара*-изомера в зависимости от температуры реакции:



Реакция Кольбе

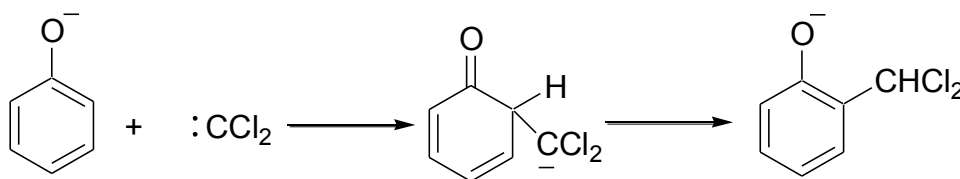
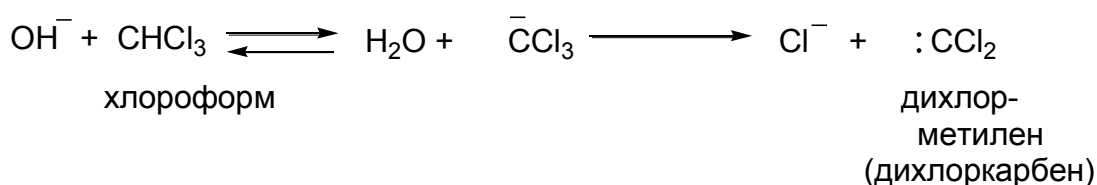
Фенолят-анион более легко вступает в реакции S_E , чем фенол, поэтому он легко реагирует с диоксидом углерода, который выступает как электрофил:



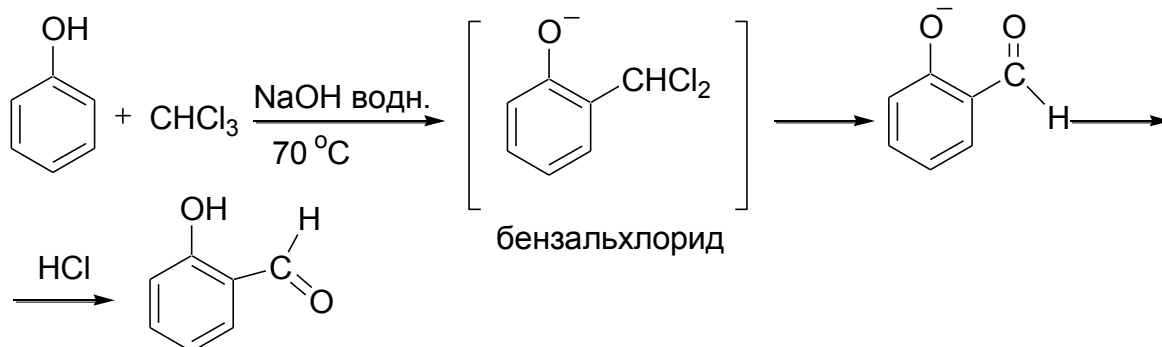
Реакцию проводят при температуре 125 °С и давлении углекислого газа в несколько атмосфер. Получающийся при этом нестабильный интермедиат подвергается кето-енольной таутомерии и образует салицилат натрия. При подкислении смеси образуется салициловая кислота.

Реакция Реймера–Тимана

Обработка фенола хлороформом и водной щелочью приводит к введению альдегидной группы $-CHO$ в ароматическое кольцо в *орто*-положение к OH -группе. Реакция Реймера–Тимана включает стадию электрофильного замещения в очень активном кольце фенолят-аниона. Электрофильным агентом является дихлорметилен $:CCl_2$, генерируемый из хлороформа действием щелочи. Хотя дихлорметилен электрически нейтрален, он содержит атом углерода, несущий лишь секстет электронов и потому являющийся сильным электрофилом:



В данной реакции первоначально образуется замещенный бензальхлорид, который гидролизуется, поскольку реакцию проводят в щелочной среде, например:



2.2.6. Анализ фенолов

Наиболее характерным свойством фенолов является их кислотность. Большинство фенолов более сильные кислоты, чем вода, но более слабые кислоты, чем угольная кислота. Поэтому вещество, растворяющееся в водном растворе гидроксида натрия, но *не растворяющееся* в водном растворе бикарбоната натрия, вероятнее всего будет фенолом.

Многие (но не все) фенолы дают окрашенные комплексы (цвет которых может изменяться от зеленого через синий и фиолетовый до красного) с хлоридом железа (III).

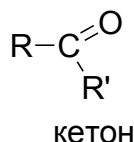
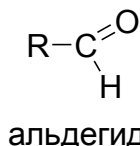
Фенолы также часто идентифицируют по продуктам бромирования.

Глава 3

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3.1. СТРУКТУРА И НОМЕНКЛАТУРА

Альдегиды – это соединения общей формулы **RCHO**, кетоны – соединения общей формулы **RR'CO**. Группы **R** и **R'** могут быть алифатическими или ароматическими:



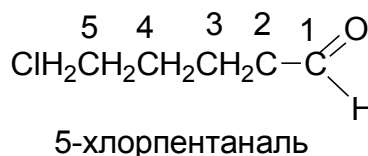
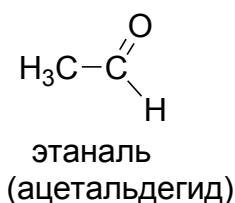
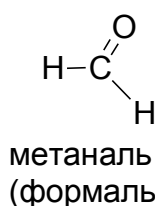
Как альдегиды, так и кетоны содержат карбонильную группу **C=O** и их часто рассматривают вместе как **карбонильные соединения**. *Наличие карбонильной группы определяет химические свойства альдегидов и кетонов*. Большинство свойств альдегидов и кетонов сходны. Однако по соседству с карбонильной группой в альдегидах находится атом водорода, а рядом с карбонильной группой кетонов – два органических радикала. Это различие в структуре обуславливает различие в свойствах: а) альдегиды легко окисляются, в то время как кетоны окисляются с трудом; б) альдегиды более активны, чем кетоны в реакциях нуклеофильного присоединения – характерной реакции карбонильных соединений.

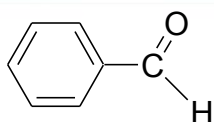
Многие альдегиды имеют тривиальные названия, которые образуются из названий соответствующих карбоновых кислот путем замены слова **кислота** словом **альдегид**.

По номенклатуре IUPAC названия альдегидов образуются следующим образом:

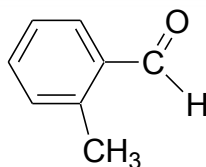
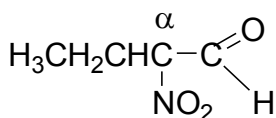
1. За основу берется наиболее длинная цепь, содержащая группу **CHO**, которую называют, прибавляя окончание **-аль** к названию соответствующего алкана.

2. Положение заместителя обозначается цифрами, причем карбонильный углерод считается *первым*. Атом углерода при втором атоме углерода соответствует α -углеродному атому:





бензальдегид

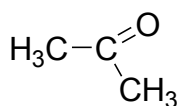
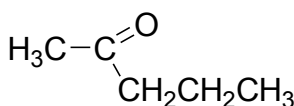
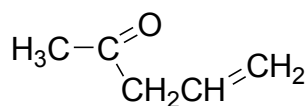
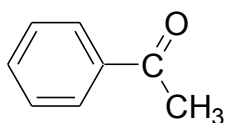
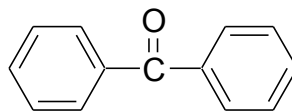
2-метилбензальдегид
(о-толуиловый альдегид) α -нитробутаналь

Простейший алифатический кетон имеет тривиальное название *ацетон*. Для большинства других алифатических кетонов обычно название составляется из названий двух радикалов, связанных с углеродом карбонильной группы, к которым прибавляют окончание **кетон**. Названия кетонов, в которых карбонильная группа связана с бензольным кольцом, имеют окончание **фенон**.

В соответствии с номенклатурой IUPAC:

1. За основу берется наиболее длинная цепь, содержащая карбонильную группу, которую называют, прибавляя окончание **-он** к названию соответствующего алкана.

2. Положение различных групп обозначают цифрами таким образом, чтобы карбонильная группа получила наименьший номер:

2-пропанон
(ацетон)2-пентанон
(метилпропилкетон)4-пентен-2-он
(не 1-пентен-4-он)ацетофенон
(метилфенилкетон)бензофенон
(дифенилкетон)

3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

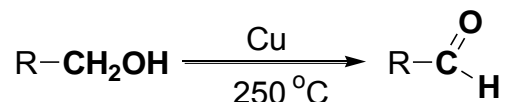
Карбонильная группа – полярная группа, поэтому альдегиды и кетоны обладают более высокой температурой кипения, чем соответствующие углеводороды с той же молекулярной массой. Однако благодаря тому, что альдегиды и кетоны не могут образовывать сильных межмолекулярных водородных связей, их температуры кипения значительно ниже, чем у соответствующих спиртов.

Благодаря тому, что карбонильная группа альдегидов и кетонов может образовывать сильные водородные связи с молекулами воды, низшие альдегиды и кетоны смешиваются с водой в любых пропорциях.

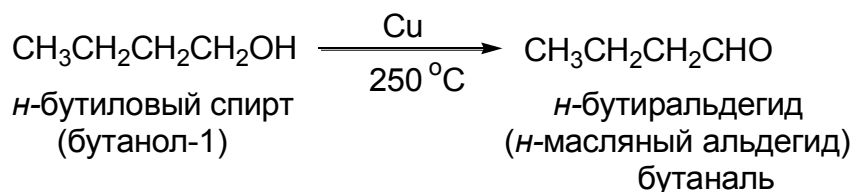
3.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Способы получения альдегидов и кетонов довольно сильно различаются, поэтому мы будем рассматривать их отдельно. Основные способы получения альдегидов следующие:

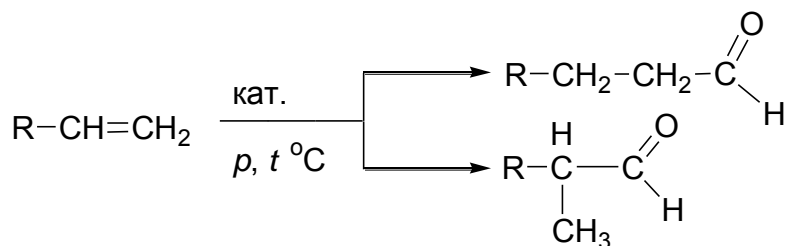
1. Окисление первичных спиртов (см. разд. 3.3.2):



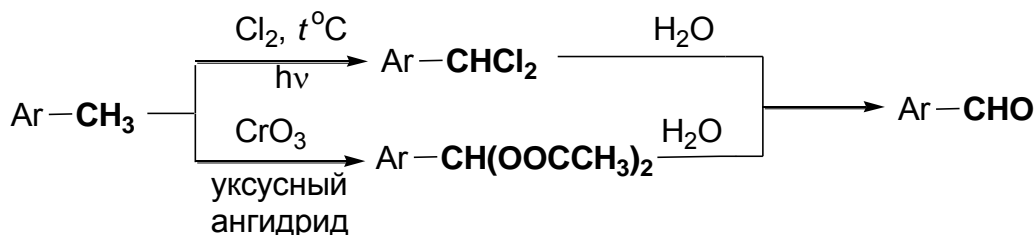
Например:



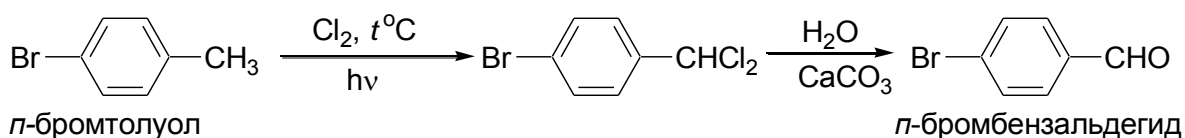
2. Гидроформилирование алкенов (см. разд. 3.3.1):

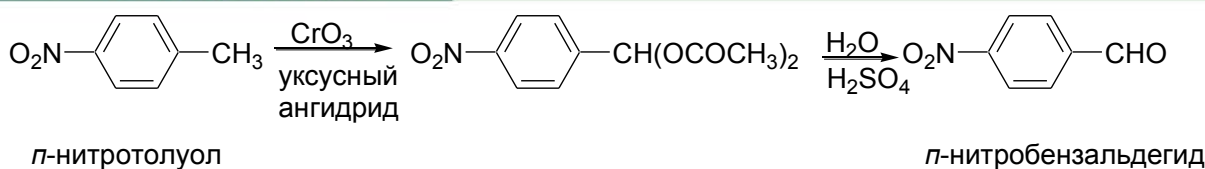


3. Окисление метилбензолов (см. разд. 3.3.2):

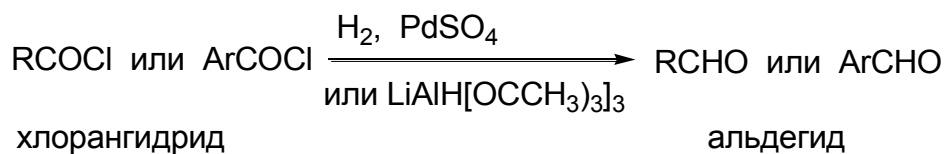


Например:

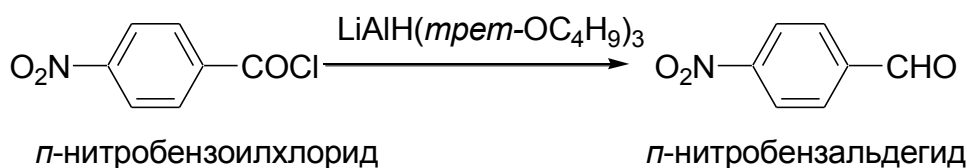




4. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот (см. разд. 3.3.3):

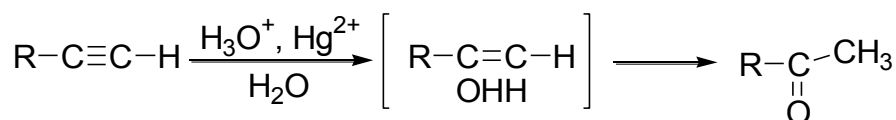


Например:

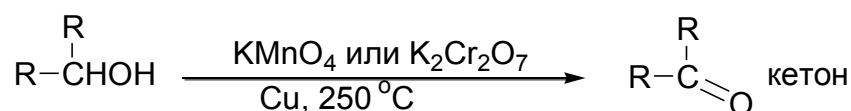


Кетоны обычно получают одним из следующих способов:

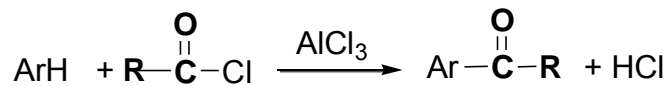
5. Гидратация алкинов [4]:



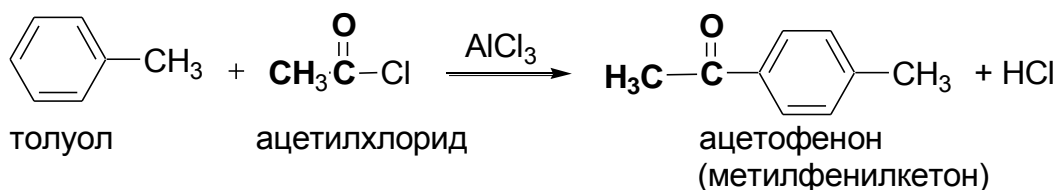
6. Окисление вторичных спиртов:



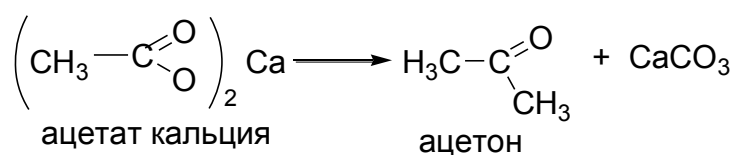
7. Ацилирование по Фриделю–Крафтсу [4]:



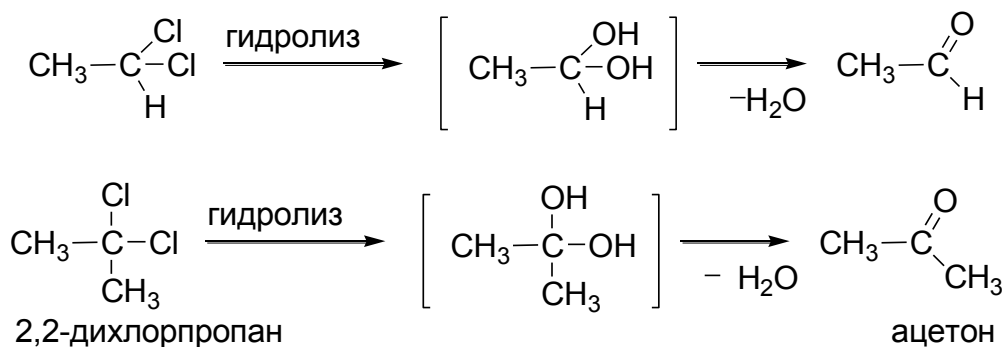
Например:



8. Пиролиз солей карбоновых кислот (см. разд. 3.3.4):

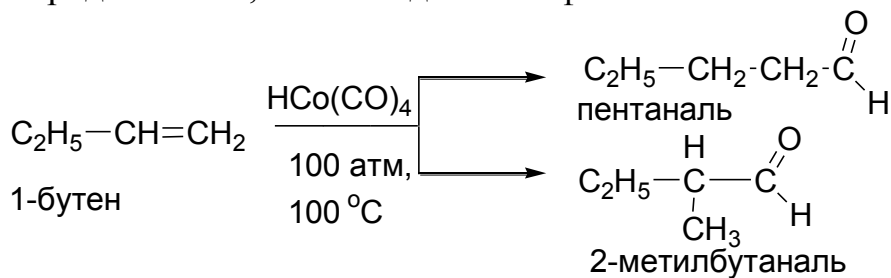


9. Гидролиз дигалогеналканов (см. разд. 3.3.5):

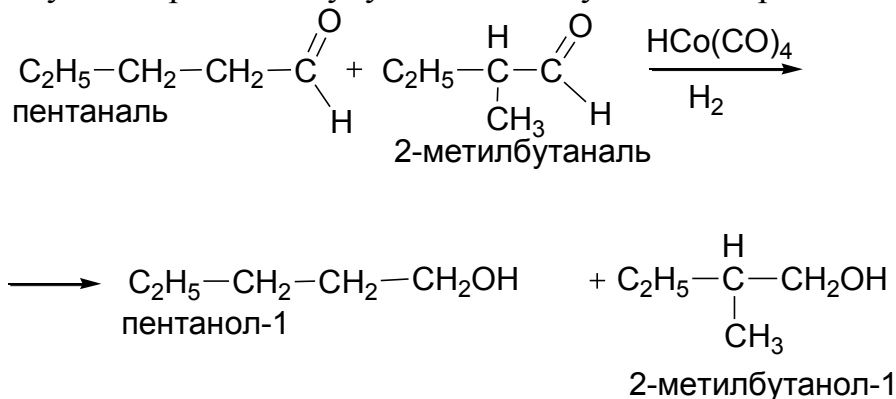


3.3.1. Гидроформилирование алкенов. Оксосинтез

В промышленности альдегиды получают прямым присоединением смеси CO и H₂ (синтез-газ) к олефинам при 100–200 °С под давлением 100–200 атм в присутствии кобальтового HCo(CO)₄ или никелевого катализаторов. При этом получают альдегиды нормального и разветвленного строения, содержащие на один атом углерода больше, чем исходный олефин:



Если реакцию проводить при более высокой температуре (185 °С), то главными продуктами реакции будут соответствующие спирты:



3.3.2. Окисление первичных спиртов и метилбензолов

Как будет показано далее, альдегиды окисляются гораздо легче других классов органических соединений. Как же можно остановить окисление первичного спирта или метилбензола на стадии образования альдегида? Очевидно, что окисляющий агент, который может окислять первичный спирт или метилбензол, будет окислять альдегид до соответствующей карбоновой кислоты.

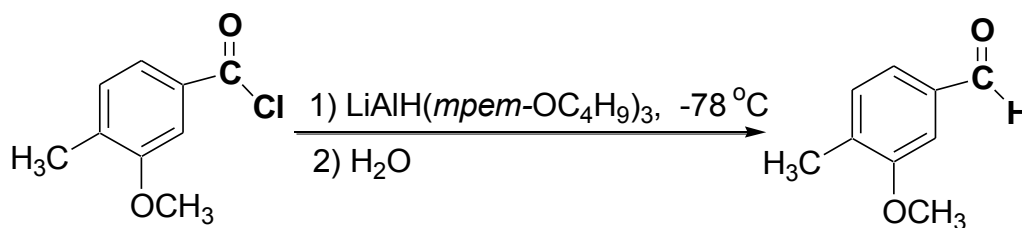
Один из путей заключается в использовании метода каталитического дегидрирования над раскаленной медью. Другой путь основан на использовании характерной особенности физических свойств альдегидов: они всегда кипят при температурах ниже, чем спирты, из которых они образуются. Например, ацетальдегид кипит при 20 °С, а этиловый спирт – при 78 °С. Если раствор бихромата калия в серной кислоте прибавлять по каплям в кипящий этиловый спирт, то ацетальдегид, образующийся в среде, температура которой на 60° выше его температуры кипения, удаляется из реакционной среды, прежде чем он успеет подвергнуться окислению в ощутимой степени. Реакцию проводят в колбе, снабженной колонкой, что позволяет удалять альдегид и возвращать спирт в реакционную среду.

В случае метилбензолов окисление боковой цепи может быть подавлено превращением альдегида в его неокисляемое производное – *гем*-диацетат, которое выделяют, а затем гидролизуют:



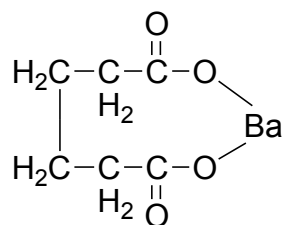
3.3.3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот

Хлорангидриды карбоновых кислот можно превратить в альдегиды действием *трет*-бутоксидалюминийгидрида лития при температуре –78 °С. *Трет*-бутоксидалюминийгидрид лития – менее реакционноспособное соединение, чем литийалюминийгидрид, поэтому он не может восстановить образующийся альдегид до соответствующего первичного спирта:

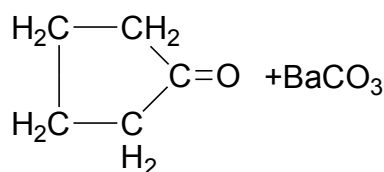


3.3.4. Пиролиз солей карбоновых кислот

«Сухая перегонка» кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот является старым и общим методом получения кетонов. Соли одноосновных кислот дают кетоны с открытой цепью, а соли двухосновных кислот – циклические кетоны. Молекула образующегося кетона содержит на один атом углерода меньше, чем молекула исходной соли:



адипинат бария

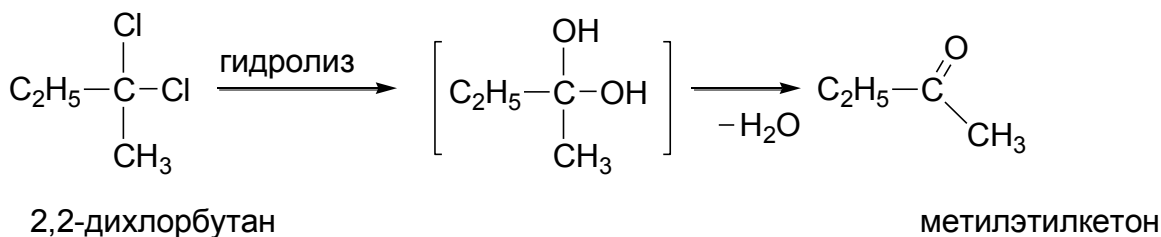
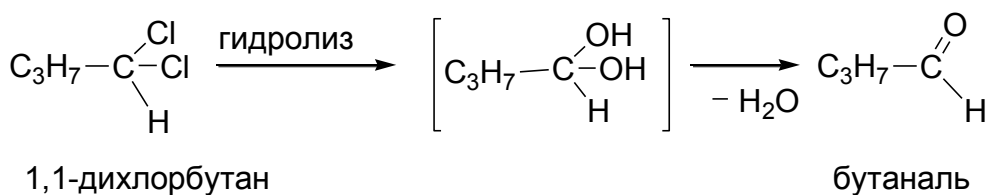


циклопентанон

Реакцию проводят при 400–500 °С в присутствии оксидов некоторых металлов (ThO₂, MnO₂, CaO, ZnO).

3.3.5. Гидролиз дигалогеналканов

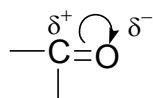
При взаимодействии с водой (реакция гидролиза) дигалогеналканов R₂CHHal₂, содержащих два атома галогена при *одном* атоме углерода (так называемые, геминальные дигалогеналканы) в присутствии кислот или оснований легко получают альдегиды или кетоны. Реакции проходят через промежуточное образование и распад нестабильных геминальных спиртов R₂CH(OH)₂. Если оба галогена находятся у одного из конечных углеродных атомов, то получаются альдегиды, если же оба галогена находятся у одного из средних атомов углерода, то получаются кетоны. Например:



3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

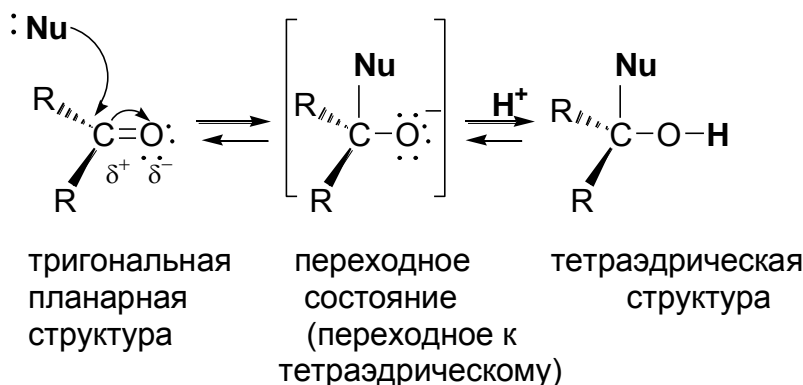
Химические свойства альдегидов и кетонов определяются наличием карбонильной группы. Эта группа, во-первых, является местом **нуклеофильной** атаки и, во-вторых, увеличивает кислотность атомов водорода, связанных с α -углеродным атомом.

Карбонильная группа содержит двойную углерод-кислородную связь; поскольку подвижные π -электроны сильно оттянуты к кислороду, углерод карбонильной группы является электронодефицитным центром, а кислород карбонильной группы – электроноизбыточным



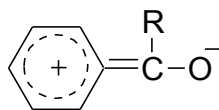
Какого рода реагенты будут атаковать такую группу? Поскольку важнейшая стадия в этих реакциях – образование связи с электронодефицитным карбонильным углеродом, то карбонильная группа более всего склонна к взаимодействию с электроноизбыточными нуклеофильными реагентами. Типичными реакциями альдегидов и кетонов будут **реакции нуклеофильного присоединения A_N** .

Нуклеофильное присоединение



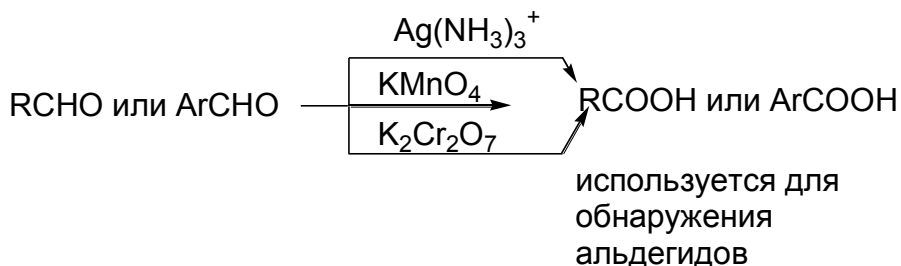
Альдегиды легче вступают в реакцию нуклеофильного присоединения (A_N), чем кетоны. Это различие в реакционной способности согласуется с характером промежуточного состояния реакции и объясняется совместным действием электронных и пространственных факторов. Кетон содержит вторую алкильную или арильную группу, а альдегиды – атом водорода. Вторая алкильная или арильная группа больше, чем атом водорода в альдегиде, поэтому она в большей степени будет препятствовать увеличению пространственной затрудненности в переходном состоянии. Алкильная группа подает электроны и тем самым дестабилизирует переходное состояние за счет усиления отрицательного заряда на кислороде. Можно было ожидать, что арильная группа с ее электронооттягивающим индуктивным эффектом будет стабилизировать переходное состояние и тем самым ускорять реакцию; однако, этот эффект еще в

большей степени стабилизирует исходный кетон вследствие резонанса и в результате дезактивирует кетон в рассматриваемой реакции:

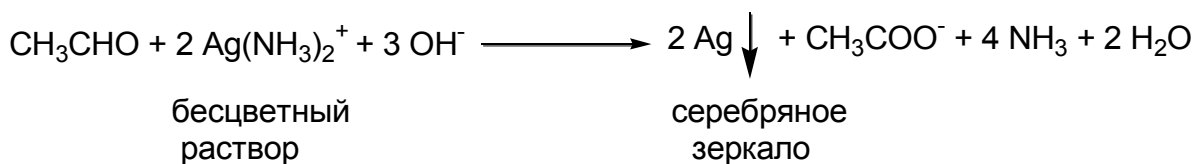


1. Окисление (см. разд. 3.4.1):

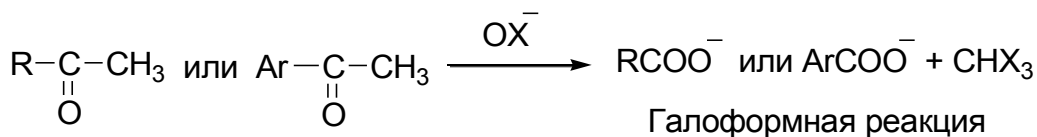
- альдегиды:



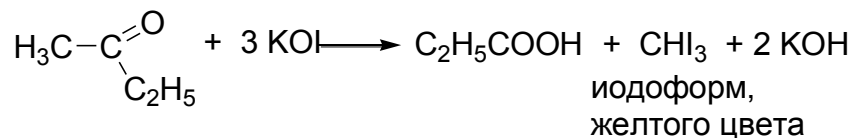
Например:



- метилкетоны:

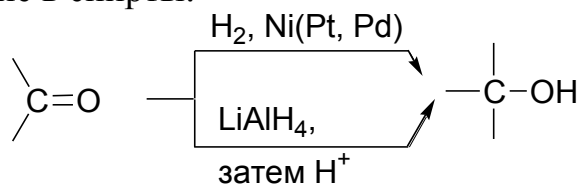


Например:

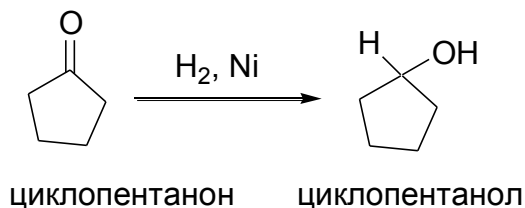


2. Восстановление (см. разд. 3.4.2):

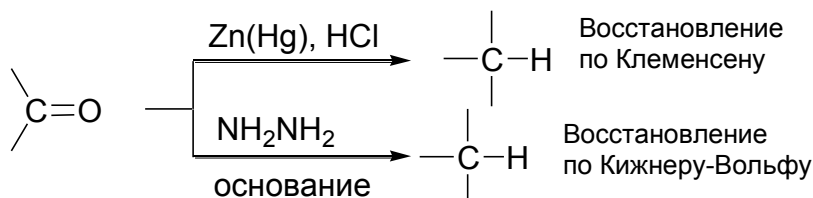
а) восстановление в спирты:



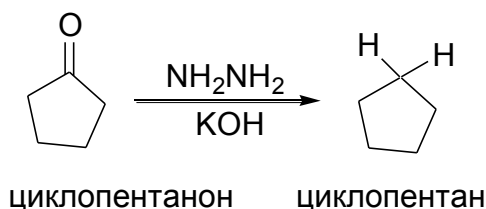
Например:



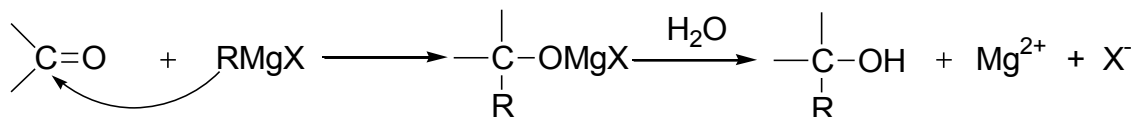
б) восстановление в углеводороды:



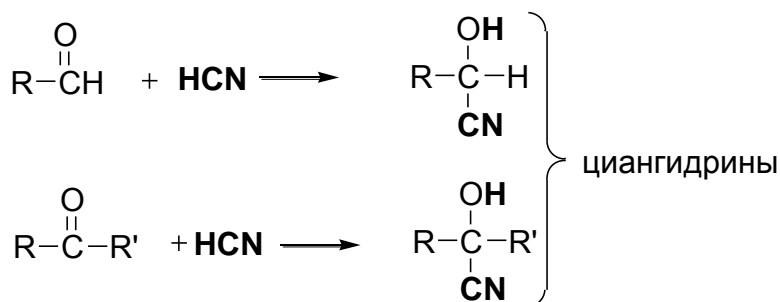
Например:



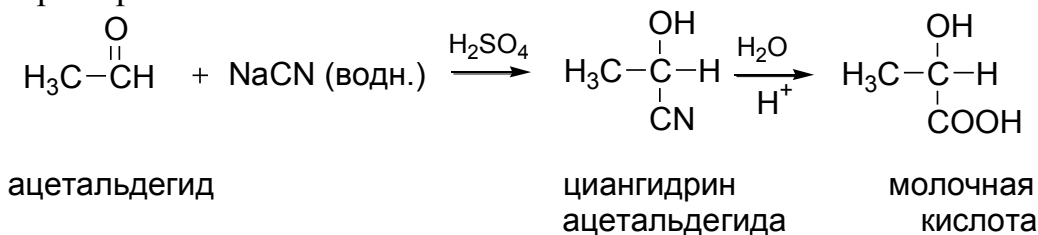
3. Присоединение реактивов Гриньяра (см. разд. 2.1.4.4):



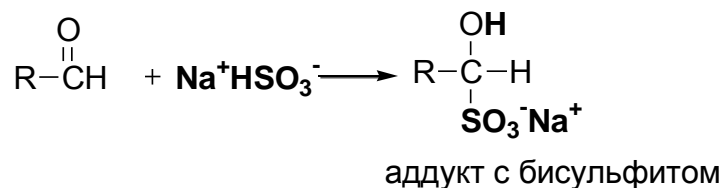
4. Присоединение HCN (см. разд. 3.4.3):



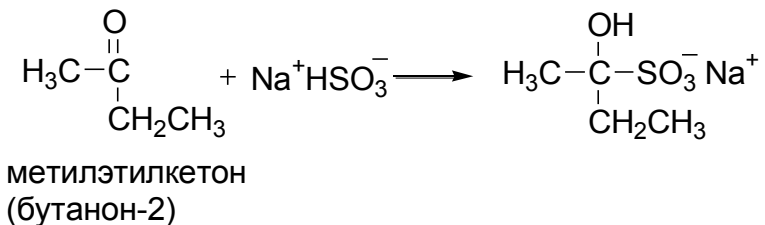
Например:



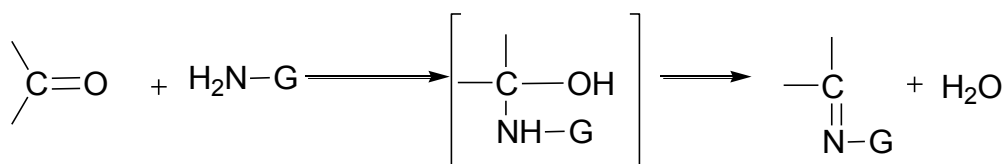
5. Присоединение бисульфита натрия (см. разд. 3.4.4):



Например:

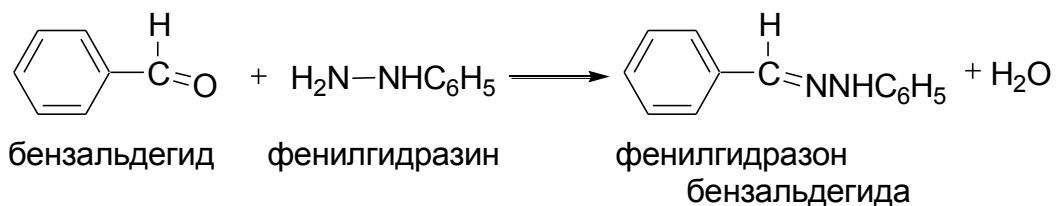


6. Присоединение производных аммиака (см. разд. 3.4.5):

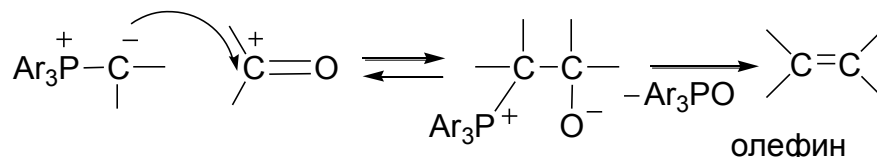


$\text{H}_2\text{N-G}$	продукт
$\text{H}_2\text{N-OH}$ гидроксилламин	>C=NOH оксим
$\text{H}_2\text{N-NH}_2$ гидразин	>C=NH_2 гидразон
$\text{H}_2\text{N-NHC}_6\text{H}_5$ фенилгидразин	$\text{>C=NNHC}_6\text{H}_5$ фенилгидразон
$\text{H}_2\text{N-NHCONH}_2$ семикарбазид	>C=NNHCNH_2 семикарбазон

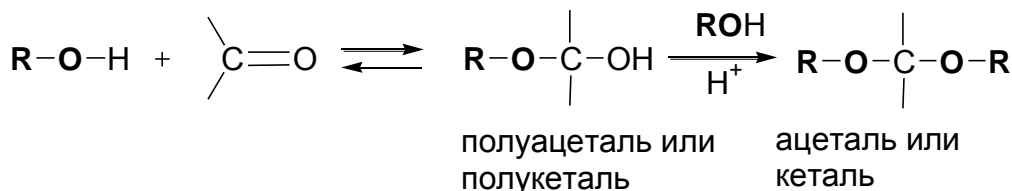
Например:



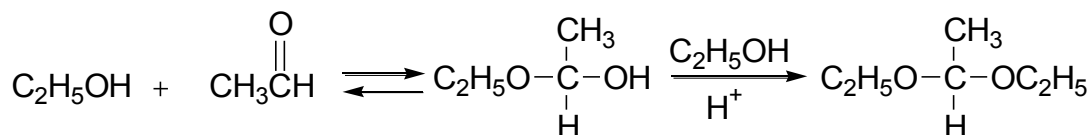
7. Присоединение илидов фосфора. Реакция Виттига (см. разд. 3.4.6):



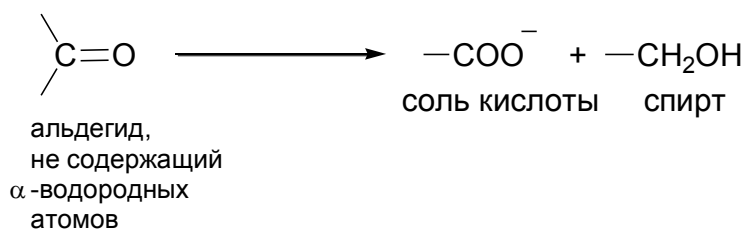
8. Присоединение спиртов (см. разд. 3.4.7):



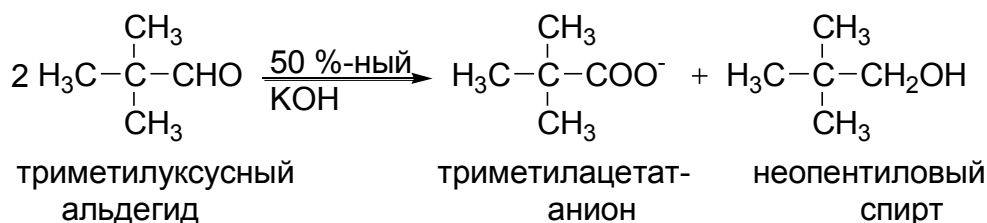
Например:



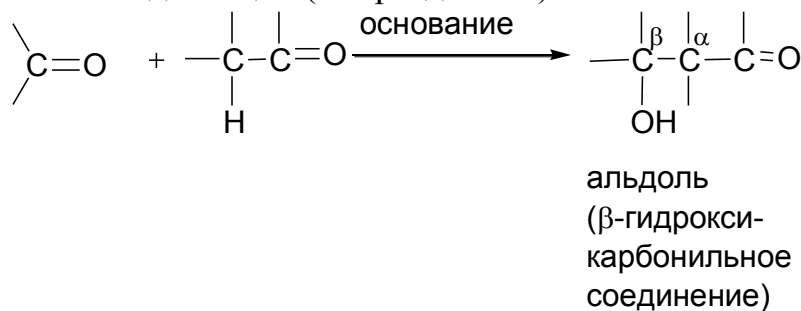
7. Реакция Канницаро (см. разд. 3.4.8):



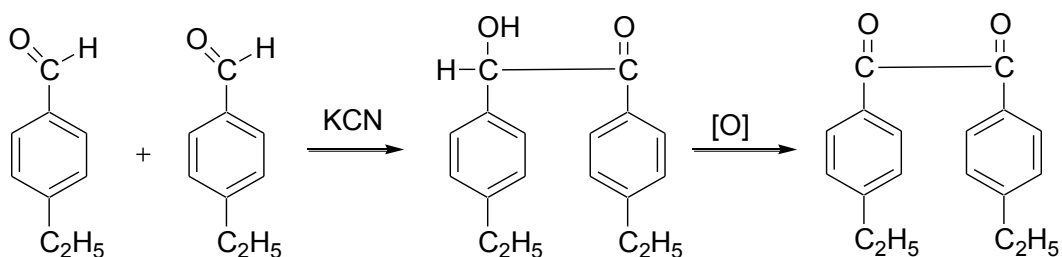
Например:



8. Альдольная конденсация (см. разд. 3.4.9):



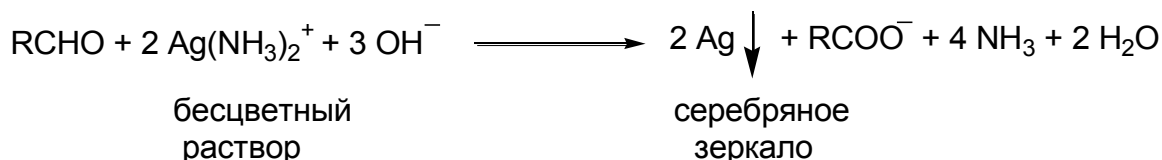
9. Бензоиновая конденсация (см. разд. 3.4.10). Например:



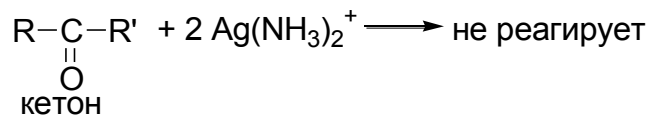
3.4.1. Окисление

Из всех органических соединений альдегиды окисляются наиболее легко. Они превращаются в карбоновые кислоты не только под действием таких реагентов, как перманганат или бихромат калия, но даже при действии таких слабых окислителей, как ион серебра. Окисление ионом серебра требует щелочной среды, а для предотвращения осаждения нерастворимой окиси серебра добавляют комплексообразующий реагент – аммиак.

Реактив Толленса содержит комплексно связанный ион серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. При окислении альдегида ион серебра восстанавливается до свободного серебра (при подходящих условиях выделяется в виде *зеркала*).

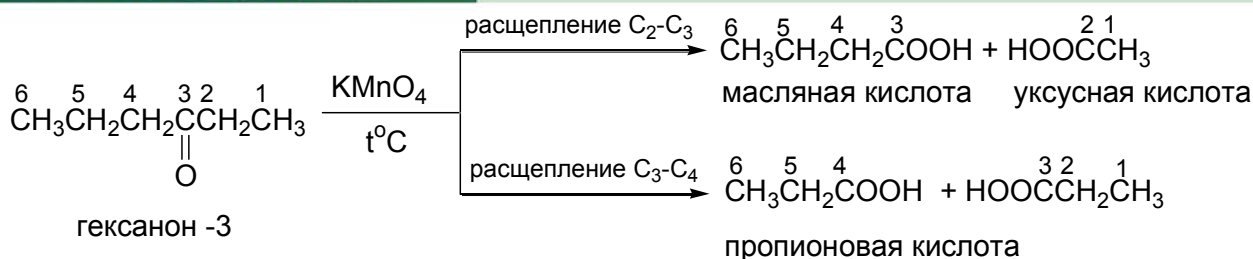


Кетоны не подвергаются окислению ионом серебра.



Эта реакция используется, в основном, для идентификации альдегидов и особенно для того, чтобы отличить их от кетонов.

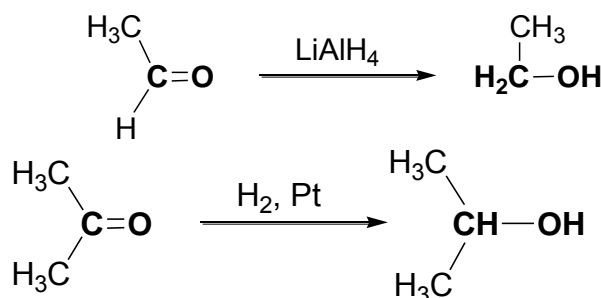
Окисление кетонов требует разрыва углерод-углеродной связи и поэтому происходит лишь в жестких условиях (исключение составляет галоформная реакция). Реакция редко представляет интерес для синтеза: многие кетоны могут расщепляться с любой стороны карбонильной группы, приводя к образованию смеси кислот. Например:



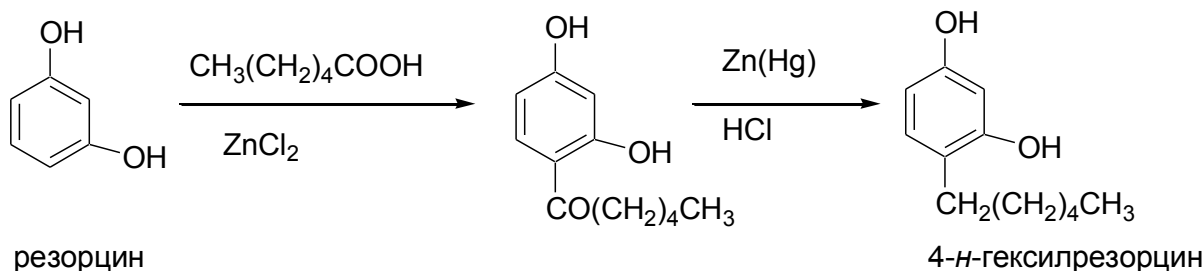
Метилкетоны гладко окисляются с помощью гипогалогенитов – происходит галоформная реакция. Эта реакция используется не только для идентификации метилкетонов, но часто оказывается полезной в синтезе некоторых кислот.

3.4.2. Восстановление

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные либо в результате каталитического гидрирования, либо путем использования таких восстанавливающих реагентов как алюмогидрид лития LiAlH_4 или борогидрид натрия NaBH_4 :



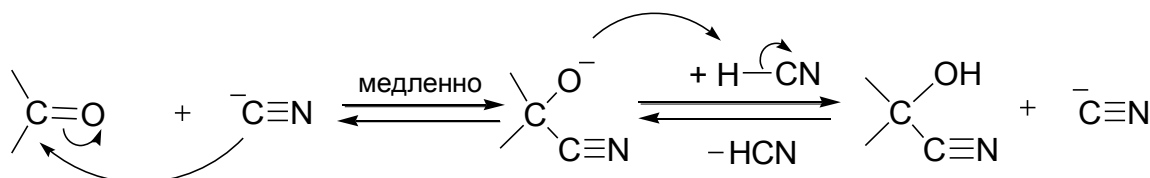
Альдегиды и кетоны восстанавливаются в углеводороды при действии амальгамы цинка и концентрированной соляной кислоты (восстановление по Клемменсену), или гидразином и сильным основанием типа едкой щелочи, или *трет*-бутилатом калия (восстановление по Кижнеру–Вольфу). Эти методы особенно важны в применении к алкиларилкетонам, получаемым при ацилировании по Фриделю–Крафтсу, поскольку таким косвенным путем можно ввести неразветвленную цепь в ароматическое кольцо. Например:



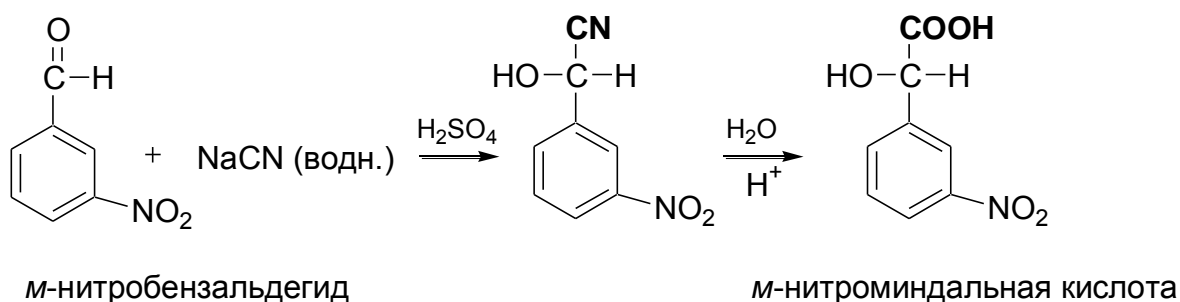
3.4.3. Присоединение HCN

Присоединение синильной кислоты к альдегидам и большинству кетонов приводит к образованию циангидринов. Пространственно затрудненные кетоны в данную реакцию не вступают.

Присоединение самой синильной кислоты протекает очень медленно, поскольку HCN является слабым нуклеофилом. Добавление цианида калия или другого основания, которое может генерировать цианид-анион (более сильный нуклеофил) из HCN, значительно повышает скорость реакции присоединения:

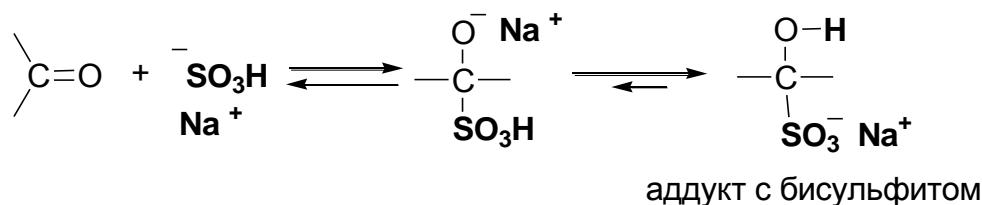


Циангидрины содержат нитрильную группу, и их главное использование основано на том, что как и другие нитрилы, они подвергаются гидролизу, в результате чего образуются α-гидроксикислоты или непредельные кислоты. Например:



3.4.4. Присоединение бисульфита натрия

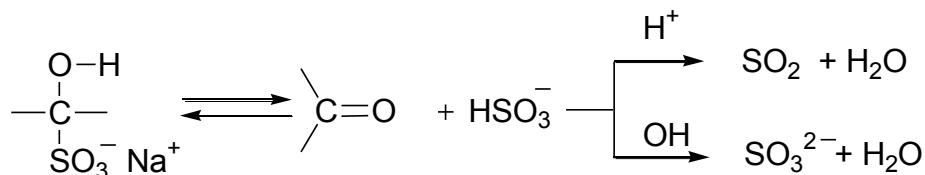
Бисульфит натрия присоединяется к альдегидам и ко многим кетонам (особенно метилкетонам) с образованием продукта присоединения:



Кетоны, содержащие объемные заместители в данную реакцию не вступают из-за пространственных затруднений.

Подобно другим реакциям карбонильного присоединения, эта реакция также обратима. Добавление кислоты или основания разрушает бисульфит-ион,

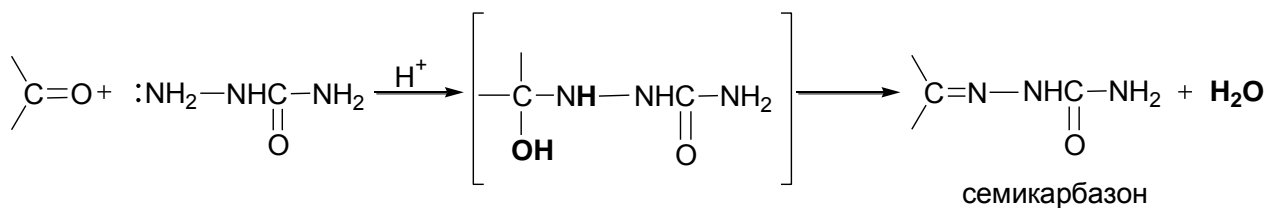
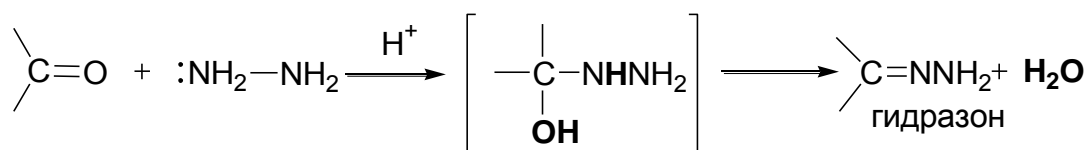
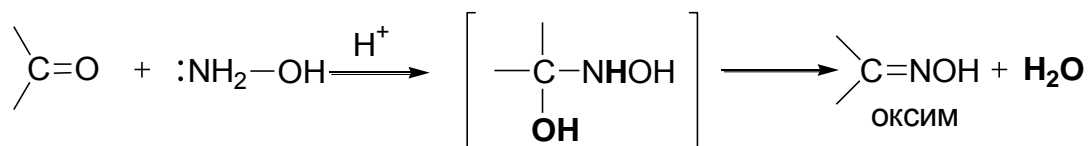
находящийся в равновесии с аддуктом, что приводит к регенерации карбонильного соединения:



Аддукты с бисульфитом обычно получают для отделения карбонильных соединений от некарбонильных. Карбонильное соединение можно очистить путем превращения его в бисульфитное производное с последующим отделением кристаллического аддукта от некарбонильных примесей и регенерацией карбонильного соединения.

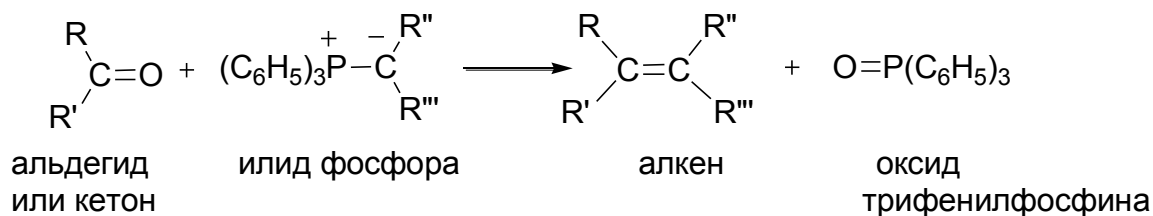
3.4.5. Присоединение производных аммиака

Некоторые соединения, родственные аммиаку, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для идентификации альдегидов и кетонов, поскольку оксимы, гидразоны, фенилгидразоны, семикарбазоны – твердые кристаллические вещества с характерными температурами плавления. Эти производные содержат двойную связь углерод–азот, образуемую в результате элиминирования молекулы воды из первоначального аддукта. Например:

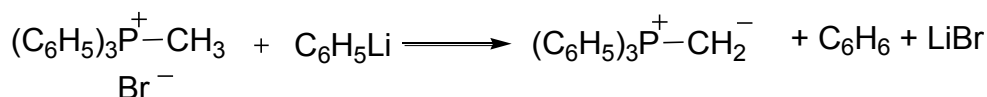
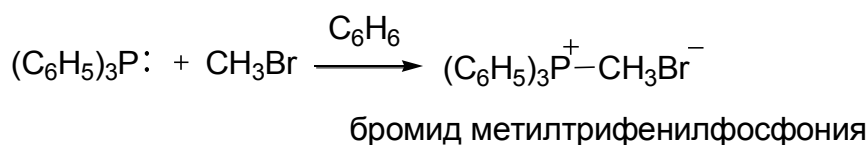


3.4.6. Присоединение илидов фосфора

Альдегиды и кетоны реагируют с илидами фосфора, давая алкены и оксид трифенилфосфина. Эта реакция называется **реакцией Виттига** и широко используется для получения алкенов:



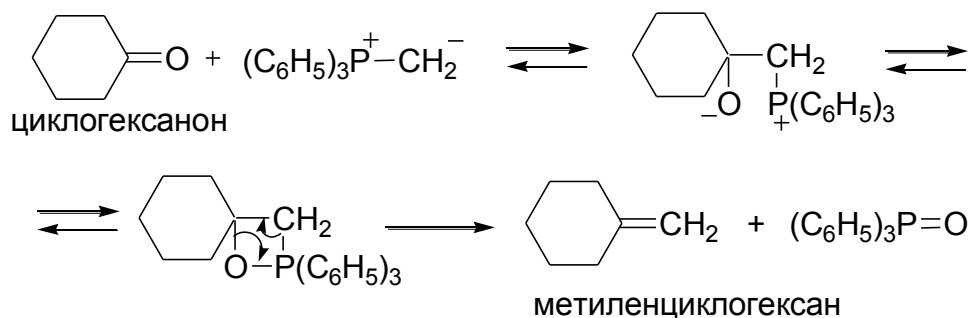
Илиды фосфора легко получают по реакции трифенилфосфина с алкилгалогенидом. Их получение включает две реакции:



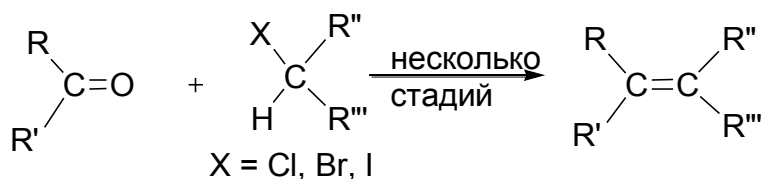
Первая реакция – реакция нуклеофильного присоединения. Трифенилфосфин действует как нуклеофил, замещая галогенид-ион в алкилгалогениде, образуя алкилтрифенилфосфониевую соль.

Вторая реакция – кислотно-основная реакция. Сильное основание (обычно это алкиллитий или фениллитий) отрывает протон от углерода, связанного с фосфором, давая соответствующий илид.

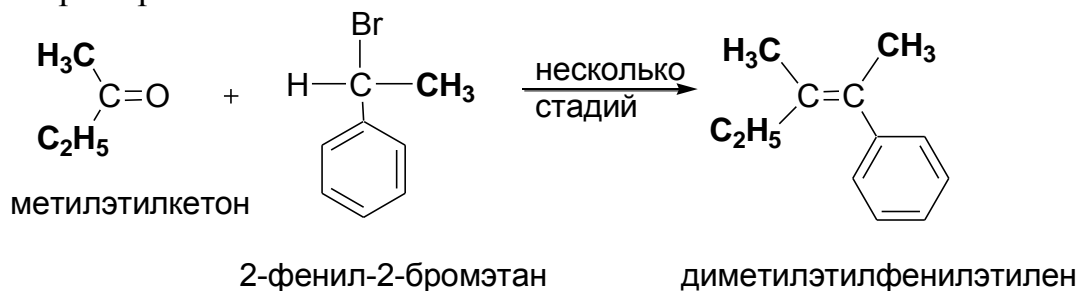
Далее илид (карбанион) нуклеофильно присоединяется к карбонильной группе альдегида или кетона, образуя промежуточный продукт *бетаин*, который распадается с образованием соответствующего алкена и оксида трифенилфосфина:



В общем виде реакцию Виттига можно представить следующим образом:

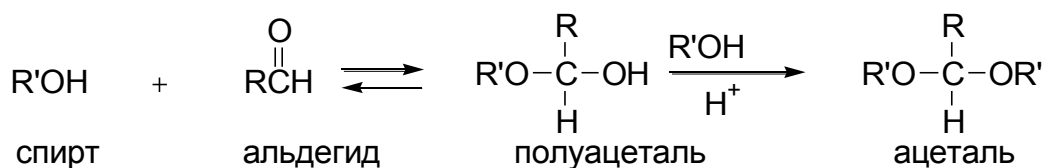


Например:



3.4.7. Присоединение спиртов

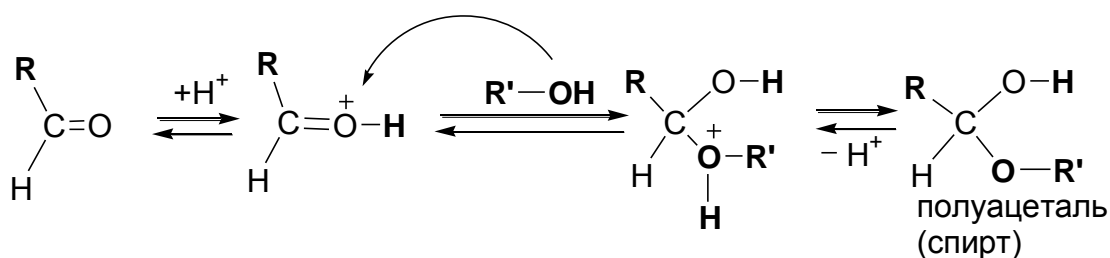
Спирты присоединяются к карбонильной группе альдегидов или кетонов в присутствии безводной кислоты с образованием *ацеталей* или *кеталей*:



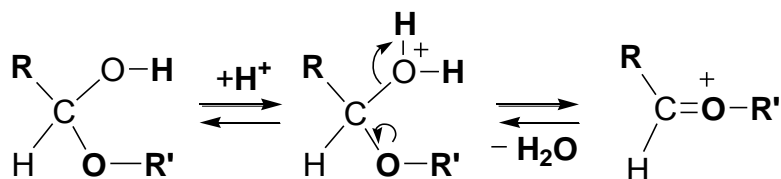
Имеются четкие данные в пользу того, что в спиртовом растворе альдегид находится в равновесии с соединением, называемым *полуацеталем*. Полуацеталь образуется в результате присоединения нуклеофильной молекулы спирта к карбонильной группе, он представляет собой одновременно простой эфир и спирт. Полуацетали, за немногими исключениями, слишком неустойчивы, чтобы их можно было выделить.

В присутствии кислот полуацетали ведут себя подобно спиртам и реагируют снова с молекулой спирта – растворителя, образуя ацеталь – простой эфир. Механизм реакции образования ацеталей следующий:

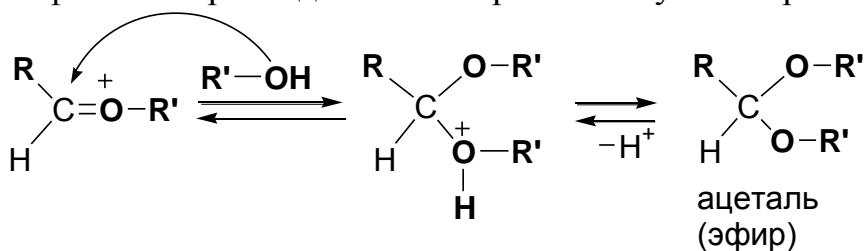
1. Образование полуацетала путем нуклеофильного присоединения молекулы спирта к карбонильной группе альдегида в присутствии кислоты:



2. Кислотно-катализируемая дегидратация полученного полуацетала и образование карбониевого иона:

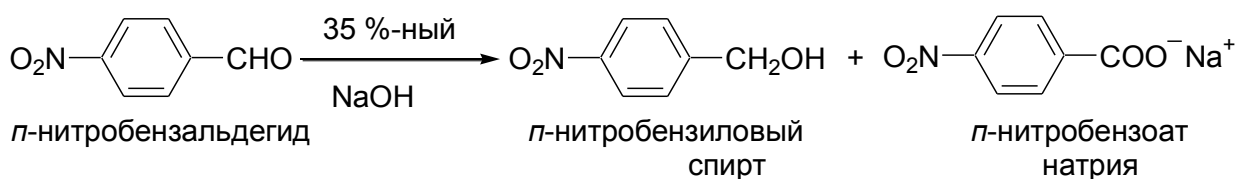
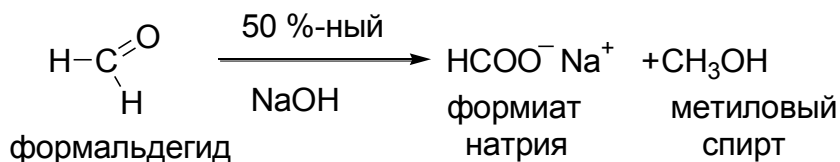


3. Нуклеофильное присоединение второй молекулы спирта:

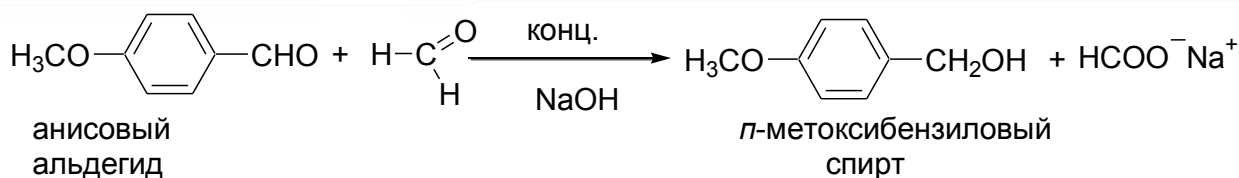


3.4.8. Реакция Канницаро

В присутствии концентрированного раствора щелочи, альдегиды, не имеющие α -водородных атомов, вступают в реакцию самоокисления–восстановления с образованием смеси спирта и соли карбоновой кислоты. Эта реакция, называемая **реакцией Канницаро**, обычно происходит при взаимодействии альдегида с концентрированным водным или спиртовым раствором щелочи при комнатной температуре. Например:

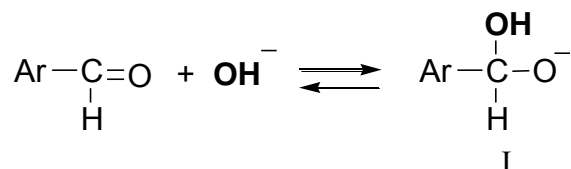


Как правило, смесь двух альдегидов в реакции Канницаро дает набор всех возможных продуктов. Однако если одним из альдегидов будет формальдегид, то образуется почти исключительно формиат натрия и спирт, соответствующий другому альдегиду. Повышенная склонность формальдегида подвергаться окислению делает *перекрестную* реакцию Канницаро удобным методом синтеза спиртов:

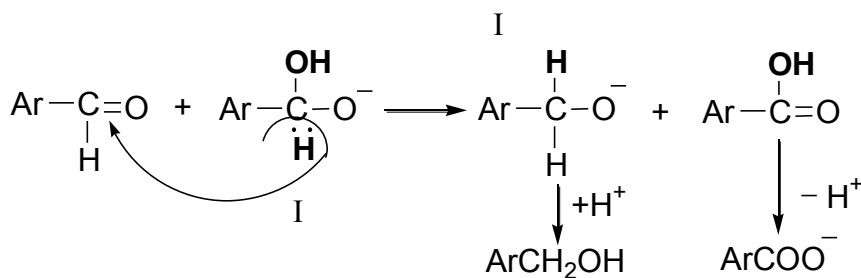


Реакция Канницаро состоит из двух последовательных стадий присоединения.

Присоединение гидроксил-иона, дающее промежуточное соединение (I):



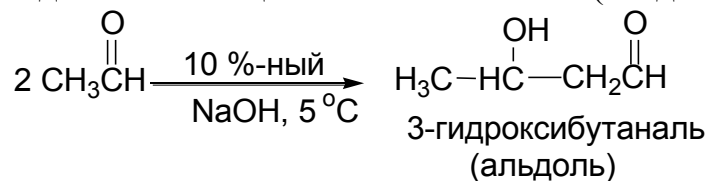
Присоединение гидрид-иона из промежуточного соединения (I) ко второй молекуле альдегида. Наличие отрицательного заряда в промежуточном соединении (I) способствует отщеплению гидрид-иона:



3.4.9. Альдольная конденсация

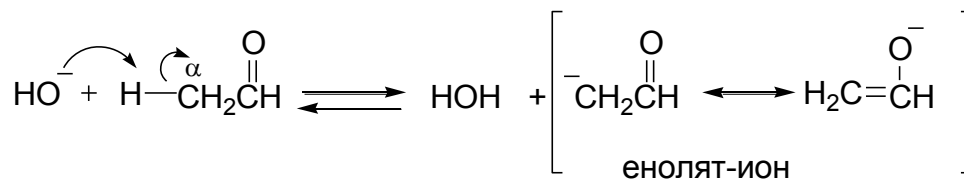
В результате сильного отрицательного индукционного эффекта С=О группы алифатические альдегиды и кетоны, имеющие хотя бы один α-атом водорода, проявляют достаточно выраженные кислотные свойства (иначе говорят, что они являются СН-кислотами) и в присутствии оснований способны диссоциировать на карбанионы. Карбанионы являются сильными нуклеофилами и активно присоединяются к С=О группам альдегидов и кетонов.

При реакции ацетальдегида с разбавленным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре или более низкой, происходит димеризация и образуется 3-гидоксибутаналь. Он представляет собой с одной стороны, спирт, а с другой – альдегид и имеет общее название *альдоль* (альдегидоспирт):

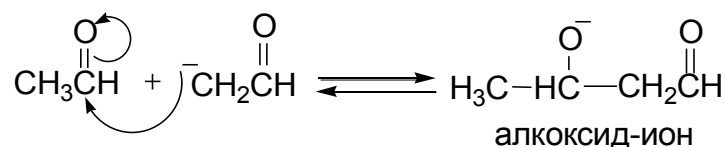


Механизм альдольной конденсации включает три стадии.

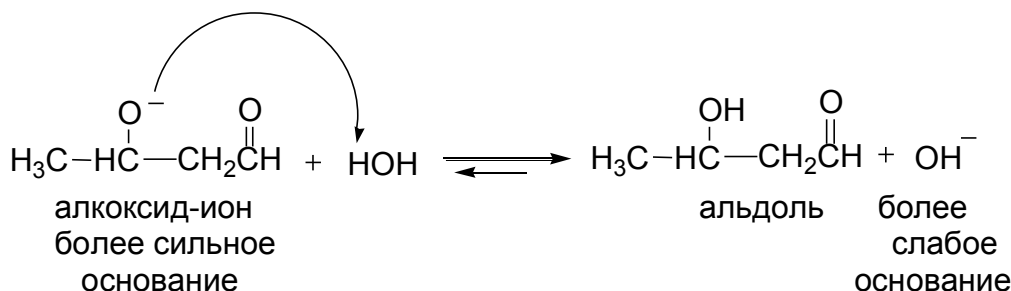
На первой стадии, сильное основание (гидроксид-ион) отрывает протон от α -углеродного атома альдегида, образуя резонансно стабилизированный енолят-ион:



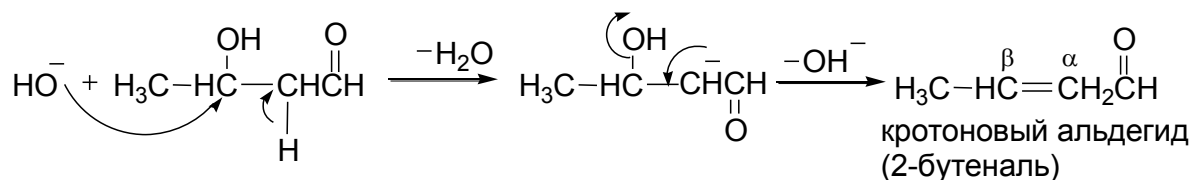
На второй стадии, енолят-ион (карбанион) присоединяется как нуклеофил к карбонильной группе второй молекулы альдегида, образуя алкоксид-ион:



На третьей стадии, алкоксид-ион захватывает протон из молекулы воды, образуя альдоль. Этот процесс возможен, т. к. алкоксид-ион является более сильным основанием, чем гидроксид-ион:



β -Гидроксиальдегиды и β -гидроксикетоны при нагревании в присутствии разбавленных растворов кислот легко дегидратируются, в результате образуются соединения, содержащие двойную углерод-углеродную связь между α - и β -углеродными атомами:

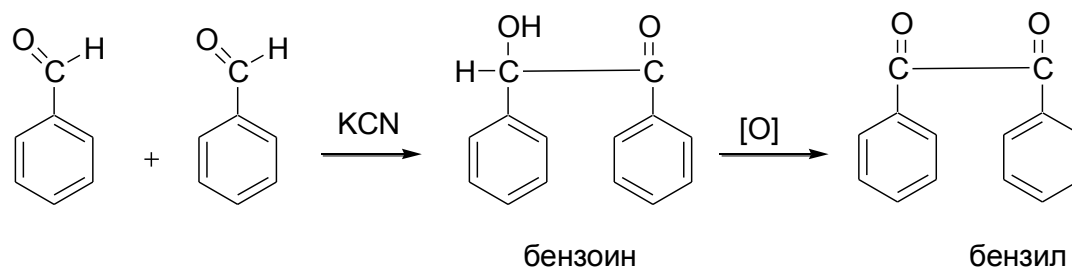


Как легкость осуществления реакции элиминирования воды, так и ее направление обусловлены тем, что получающийся алкен особенно устойчив, поскольку двойная углерод-углеродная связь находится в сопряжении с двойной углерод-кислородной связью карбонильной группы.

В некоторых реакциях альдольной конденсации дегидратация протекает настолько быстро, что невозможно выделить продукт в альдольной форме. В этом случае говорят об **альдольно–кетоновой конденсации**.

3.4.10. Бензоиновая конденсация

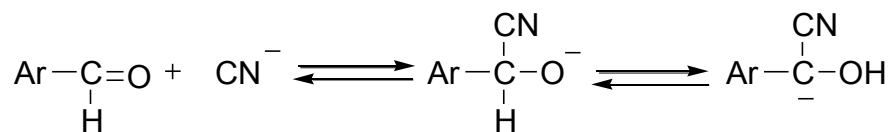
Специфичной для ароматических альдегидов является конденсация под влиянием солей синильной кислоты:



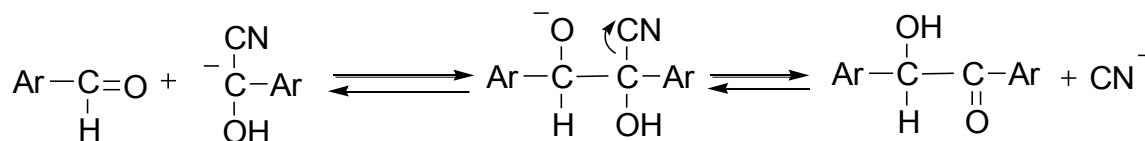
Бензоин легко окисляется в дикетон *бензил*.

Механизм бензоиновой конденсации следующий:

1. На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение цианид-иона к карбонильной группе ароматического альдегида с образованием аниона:



2. На второй стадии происходит нуклеофильное присоединение полученного аниона ко второй молекуле ароматического альдегида. Наличие отрицательного заряда в полученном соединении способствует отщеплению цианид-иона:



3.5. АНАЛИЗ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды и кетоны характеризуются путем получения производных по карбонильной группе с нуклеофильными реагентами, особенно производными аммиака. Альдегид или кетон будет, например, реагировать с 2,4-динитрофенилгидразином, образуя осадок желтого или красного цвета.

Для альдегидов характерна легкость их окисления: альдегиды дают положительную пробу с реактивом Толленса, а кетоны не дают этой пробы. По-



ложительная проба Толленса характерна также для некоторых других легко окисляющихся органических соединений, например, некоторых фенолов или аминов, однако эти соединения не дают положительной реакции с 2,4-динитрофенилгидразином.

Чрезвычайно чувствительной пробой на альдегиды является **реакция Шиффа**. Альдегиды реагируют с фуксинсернистой кислотой, давая характерное малиновое окрашивание.

Алифатические альдегиды и кетоны, имеющие α -водородные атомы, реагируют с раствором брома в CCl_4 . эта реакция протекает достаточно медленно, что отличает ее от пробы на ненасыщенность; кроме того, она сопровождается выделением HBr .

Альдегиды и кетоны обычно идентифицируют по температурам плавления таких производных, как 2,4-динитрофенилгидразоны, оксимы и семикарбазоны.

Для метилкетонов характерна иодоформная проба.

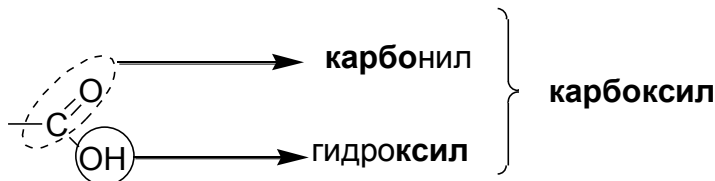
Глава 4

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

4.1. СТРУКТУРА, КЛАССИФИКАЦИЯ

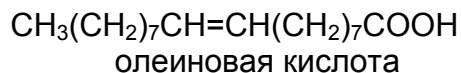
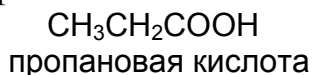
Карбоновые кислоты – это органические соединения, в состав которых входит карбоксильная группа $-\text{COOH}$.

Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп:

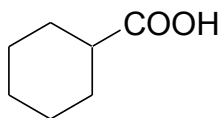


В зависимости от углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой различают:

1) алифатические кислоты

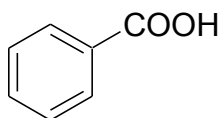


2) алициклические кислоты

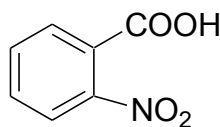


циклогексанкарбоновая
кислота

3) ароматические кислоты

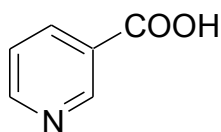


бензойная кислота

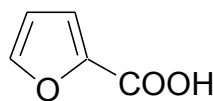


о-нитробензойная кислота

4) гетероциклические кислоты



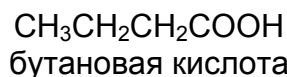
никотиновая кислота
 β -пиридинкарбоновая кислота



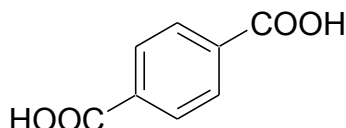
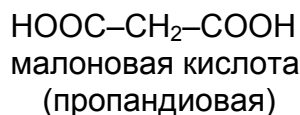
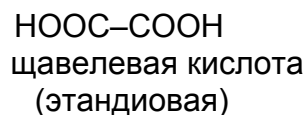
α -фуранкарбоновая кислота

В зависимости от числа карбоксильных групп различают:

1) одноосновные кислоты

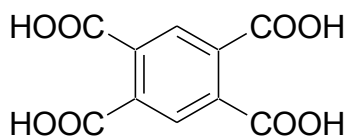


2) двухосновные кислоты



терефталевая кислота
(1,4-бензолдикарбоновая)

3) многоосновные кислоты, которые содержат 3 и более карбоксильные группы



1,2,4,5-бензолтетракарбоновая
кислота

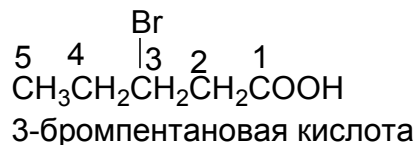
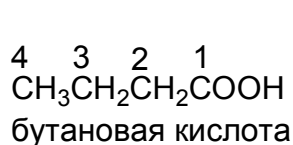
4.2. НОМЕНКЛАТУРА

Алифатические карбоновые кислоты известны уже давно, поэтому их тривиальные (случайные) названия чаще всего указывают на источник их выделения. Например, муравьиная кислота HCOOH содержится в выделениях муравьев и в крапиве. Масляная кислота ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) входит в состав сливочного масла. Капроновая (C_6), каприловая (C_8) и каприновая (C_{10}) кислоты выделены из козьего жира, их названия образованы от латинского *capra* – коза. Валериановая кислота (C_5) содержится в корне растения валерианы, пеларгоновая кислота содержится в летучем масле пеларгонии розовой. Пальмитиновая кислота была выделена из пальмового масла. Следует отметить, что карбоновые кислоты в жирах находятся не в свободном состоянии, а в виде сложного эфира с глицерином.

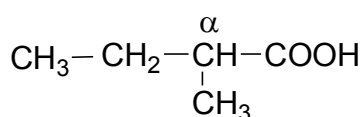
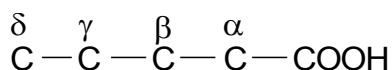
По номенклатуре IUPAC карбоновые кислоты называют, выбирая за основу наиболее длинную цепь, содержащую карбоксильную группу. Углероду



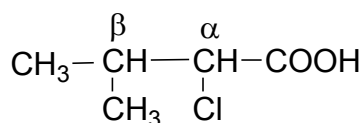
карбоксовой группы присваивают номер 1. К названию соответствующего алкана (содержащего столько же атомов углерода, сколько содержится в кислоте), добавляют окончание **–овая кислота**. Например:



При использовании тривиальных названий карбоновых кислот положение заместителей обозначают не цифрами, а греческими буквами:

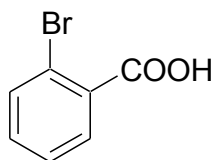


α -метилмасляная кислота

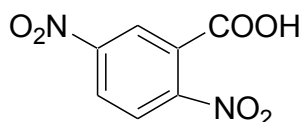


α -хлор- β -пропионовая кислота

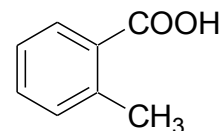
Ароматические кислоты обычно называют как производные бензойной кислоты. Для метилбензойных кислот существует специальное название – **толуиловые кислоты**:



o-бромбензойная кислота



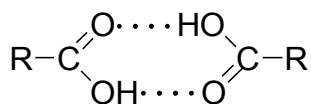
2,5-динитробензойная кислота



m-толуиловая кислота
(3-метилбензойная)

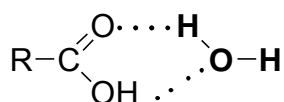
4.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Среди карбоновых кислот нет газообразных соединений. Температуры кипения кислот выше, чем спиртов со сравнимой молекулярной массой. Так, например, температура кипения пропановой кислоты составляет 141 °С, а бутанола-1 – 118 °С. Такое повышение температуры кипения обусловлено межмолекулярными водородными связями, благодаря которым молекулы кислот связываются попарно:



образование
водородных связей
в димере карбоновой
кислоты

По растворимости в воде молекулы карбоновых кислот похожи на спирты: первые четыре члена гомологического ряда растворимы в воде, пентановая кислота, как и пентанол-1 мало растворима (около 3 г на 100 г воды), высшие кислоты в воде практически не растворимы. Растворимость кислот в воде также обусловлена образованием водородных связей между водой и кислотой:



образование
водородных связей
между молекулами воды и
кислоты

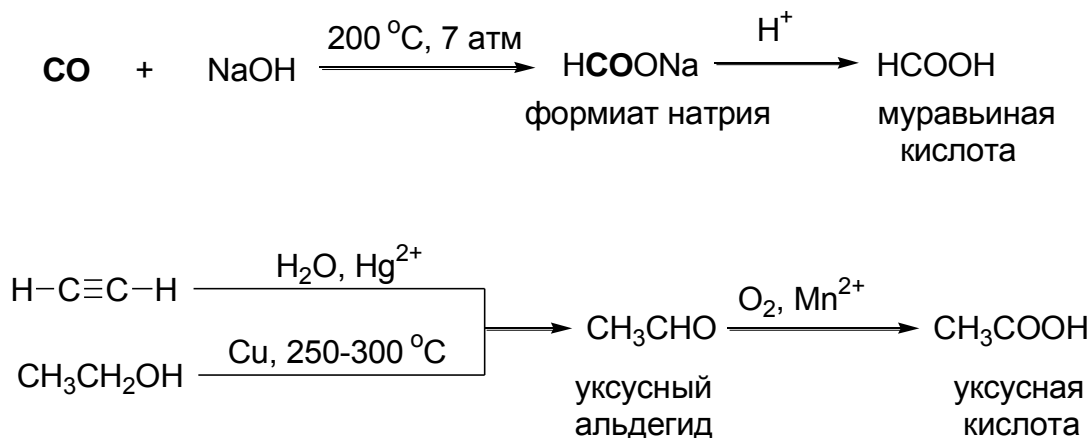
Пентан не образует водородных связей с водой и потому не растворим в ней.

Запах низших алифатических кислот изменяется от резкого раздражающего запаха муравьиной и уксусной кислот до очень неприятного запаха масляной, валериановой и капроновой кислот; высшие кислоты почти не имеют запаха, поскольку обладают малой летучестью.

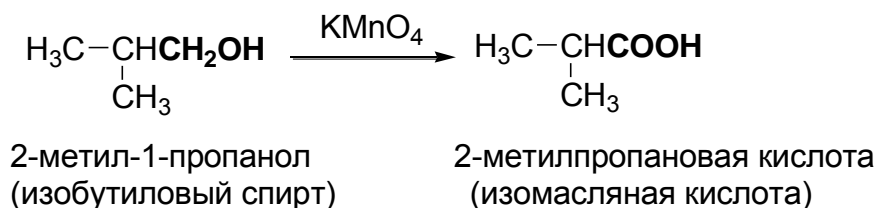
4.4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Карбоновые кислоты получают одним из следующих способов:

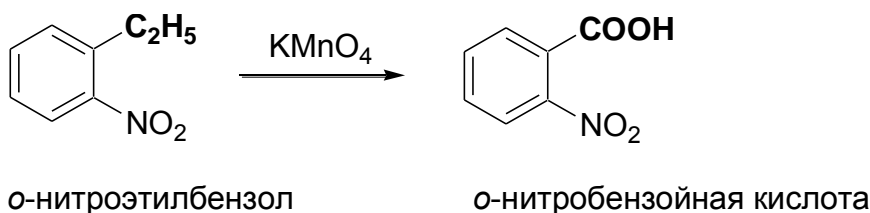
1. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот (см. разд. 4.4.1):



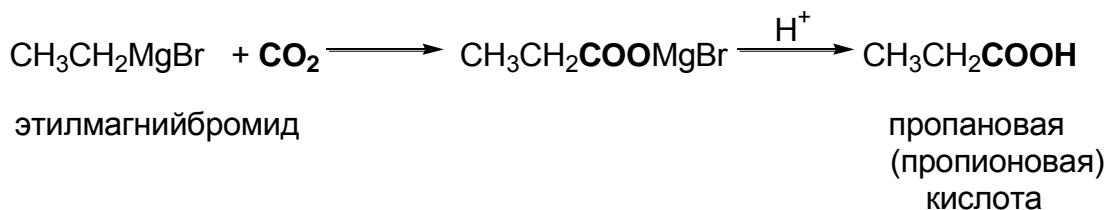
2. Окисление первичных спиртов (см. разд. 4.4.2):



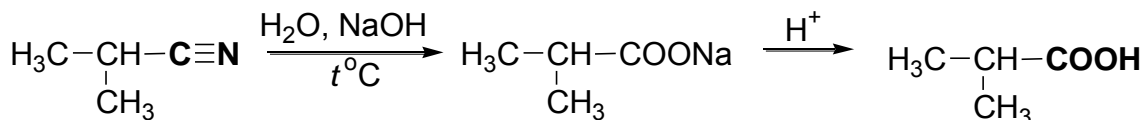
3. Окисление алкилбензолов (см. разд. 4.4.3):



4. Реакция Гриньяра (см. разд. 4.4.4):



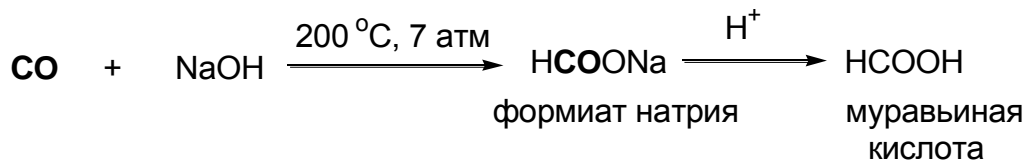
5. Нитрильный синтез (см. разд. 4.4.5):



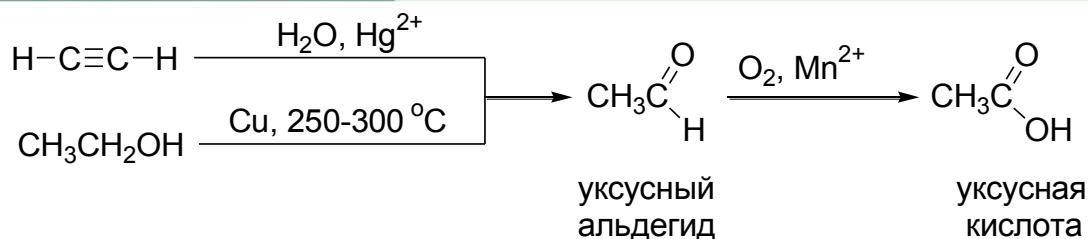
Все перечисленные методы имеют одинаковое важное значение; выбор одного из них определяется доступностью исходных веществ.

4.4.1. Промышленное получение муравьиной и уксусной кислот

Низшие члены ряда, как обычно получают особыми методами. *Муравьиную* (метановую) *кислоту* синтезируют в больших масштабах взаимодействием оксида углерода (II) с водным раствором едкого натра при высокой температуре и давлении:



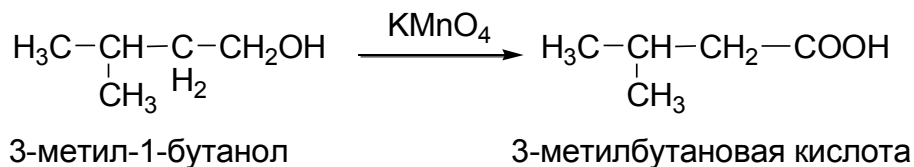
Уксусная (этановая) *кислота* (безусловно, самая важная из всех карбоновых кислот) образуется при окислении ацетальдегида кислородом воздуха. Ацетальдегид получают при дегидратации ацетилена или дегидрировании этилового спирта:



Большие количества уксусной кислоты получают в виде разбавленного водного раствора, называемого уксусом. Поскольку уксус используют в пищевой промышленности, кислоту для него получают окисляя этанол кислородом воздуха в присутствии бактерий *Acetobacter*.

4.4.2. Окисление первичных спиртов

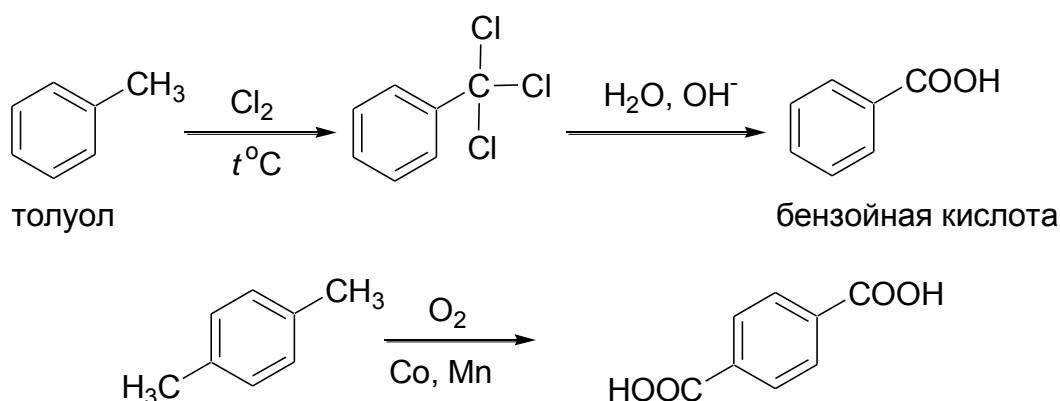
Окисление – наиболее прямой метод, и его используют всегда, когда это возможно. Некоторые низшие карбоновые кислоты можно синтезировать из доступных спиртов:



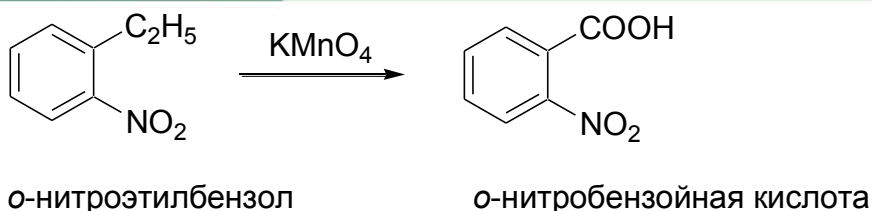
4.4.3. Окисление алкилбензолов

Алкилбензолы легко окисляются с образованием соответствующих ароматических кислот.

Так, в промышленности получают наиболее важные ароматические кислоты: *бензойную* и *фталевые*. В качестве окислителей используют дешевые окисляющие агенты, такие как хлор или кислород воздуха:

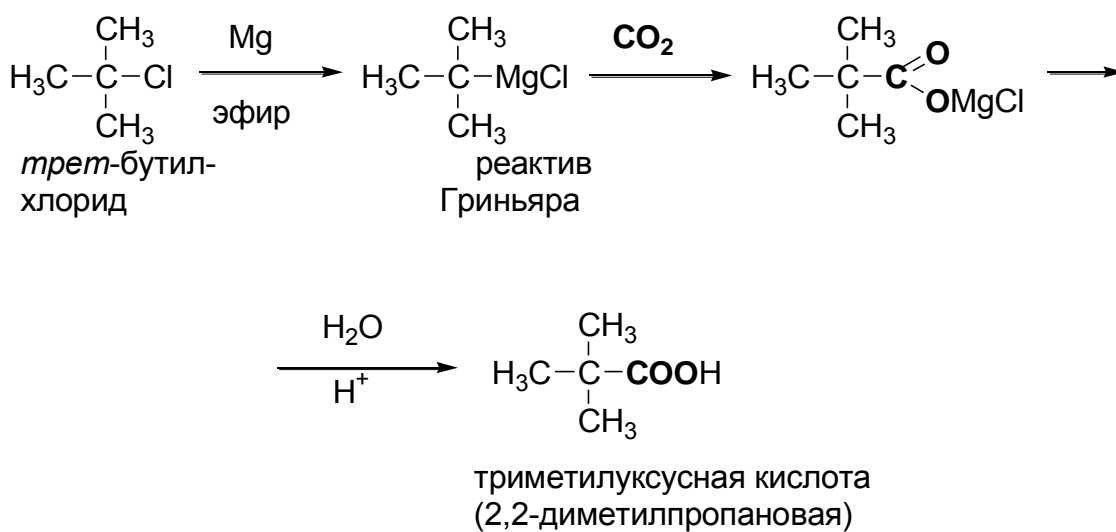


В лабораторных условиях для окисления алкилбензолов используют KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 в кислой среде:

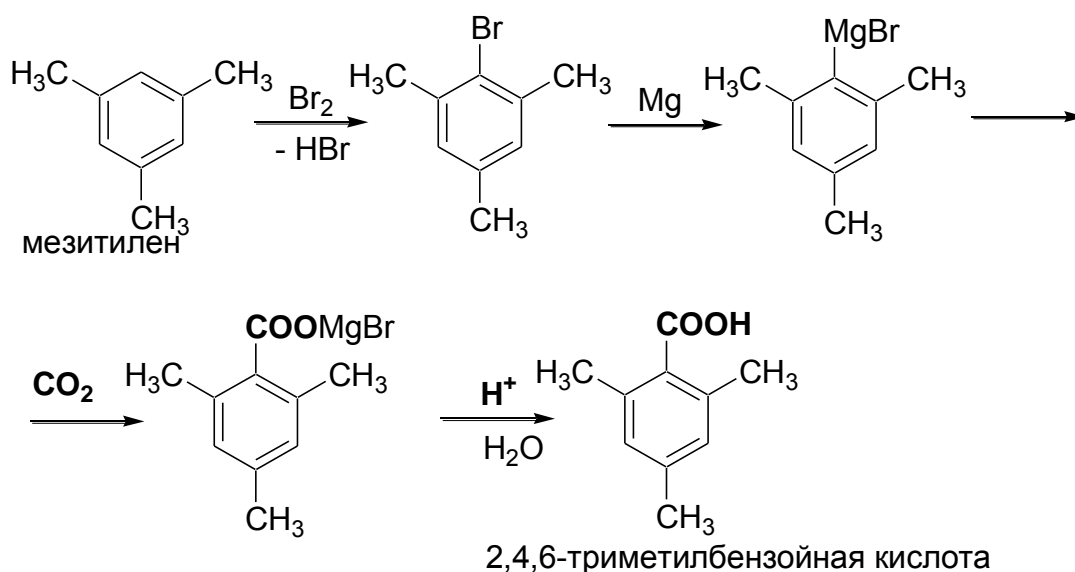


4.4.4. Реакция Гриньяра

Преимущество синтеза Гриньяра состоит в возможности увеличения длины углеродной цепи. Для получения реактивов Гриньяра используют органические галогениды:

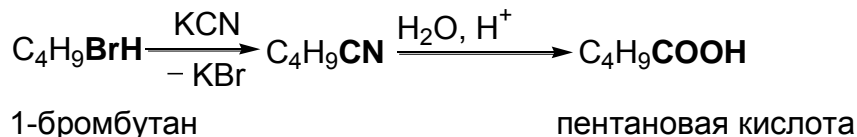


Этот способ позволяет получать и ароматические кислоты:

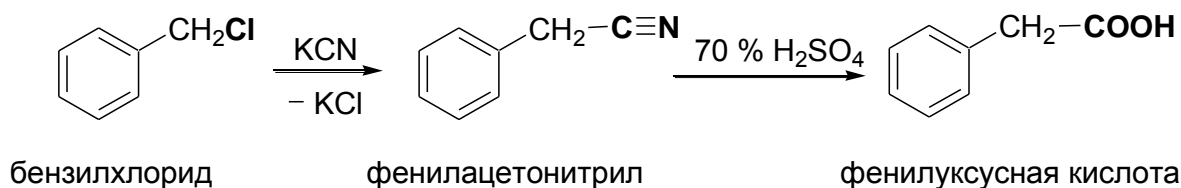


4.4.5. Нитрильный синтез

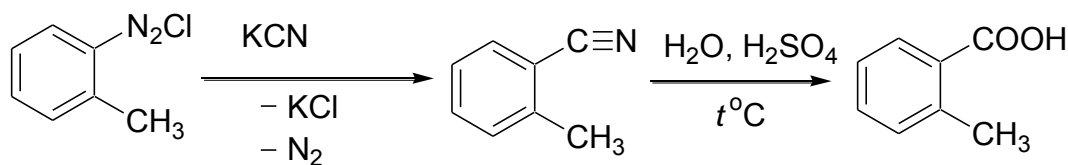
Алифатические нитрилы получают обработкой алкилгалогенидов цианистым натрием, образующийся нитрил гидролизуют до кислоты кипячением с водным раствором щелочи или кислоты:



Нитрильный синтез, как и синтез Гриньяра, позволяет удлинить углеродную цепь на один атом углерода:



Ароматические нитрилы, содержащие цианогруппу непосредственно в бензольном кольце, нельзя получить из малореакционноспособных аралгалогенидов. Их синтезируют из солей диазония:

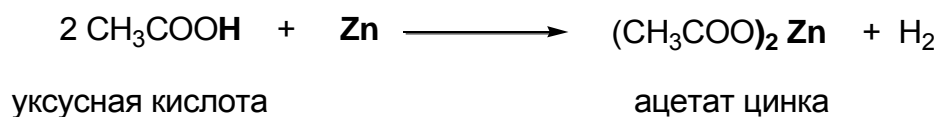


4.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химическое поведение карбоновых кислот определяется наличием функциональной группы – *карбоксила* COOH. Эта группа состоит из карбонильной (C=O) и гидроксильной (OH) групп. Именно гидроксильная группа участвует во всех реакциях, причем она либо теряет H⁺, либо замещается на другую группу.

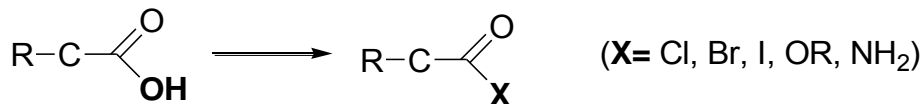
Для остальной части молекулы характерны реакции, обусловленные ее структурой, а именно тем, является ли она алифатической или ароматической, ненасыщенной или предельной.

1. Кислотность. Образование солей (см. разд. 4.5.1):

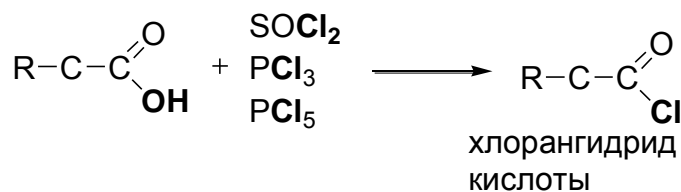




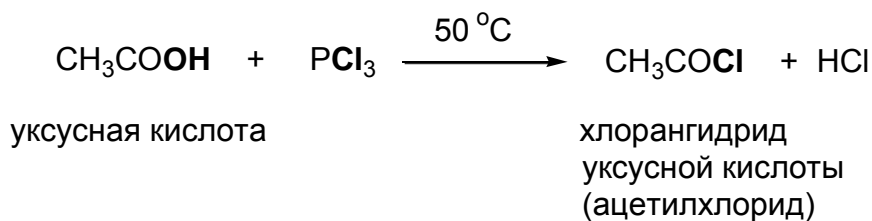
2. Превращение кислот в функциональные производные (см. разд. 4.5.2).



2.1. Получение галогенангидридов (см. разд. 4.5.2.1):

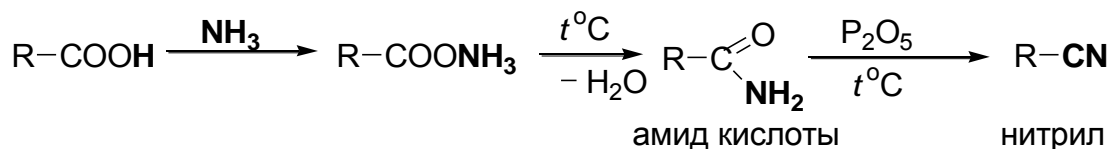


Например:

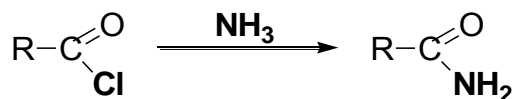


2.2. Получение амидов и нитрилов (см. разд. 4.5.2.2):

а) из кислот:

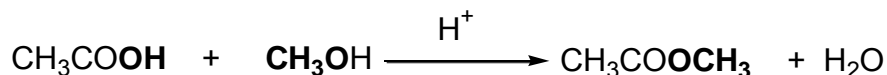


б) из хлорангидридов:

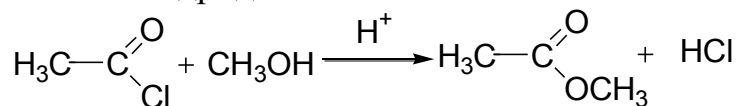


2.3. Получение сложных эфиров (см. разд. 4.5.2.3):

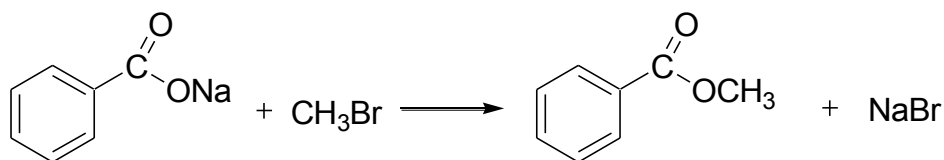
а) из кислот:



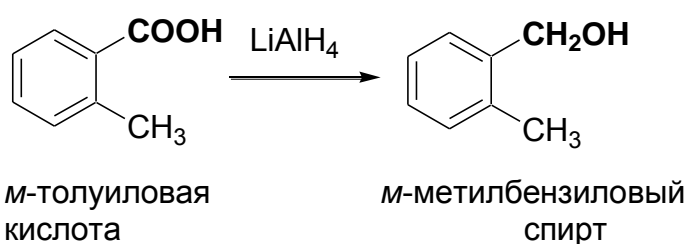
б) из галогенангидридов:



в) из солей карбоновых кислот (см. разд. 1.1.4.2):

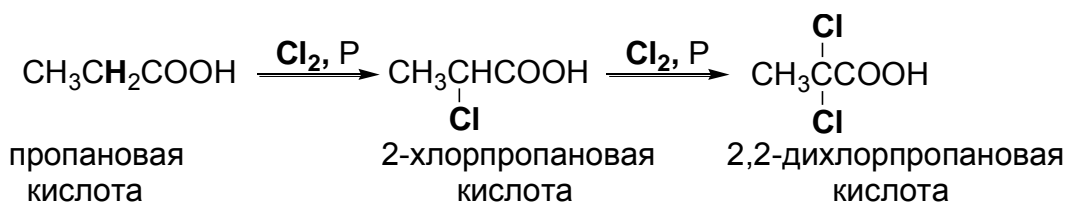


3. Восстановление (см. разд. 4.5.3):

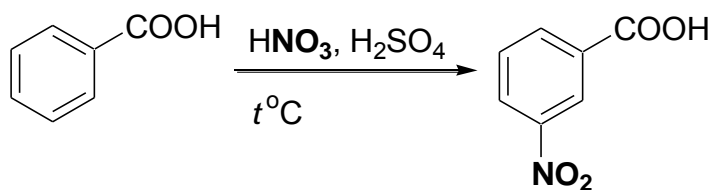


4. Замещение в радикале карбоновых кислот (см. разд. 4.5.4):

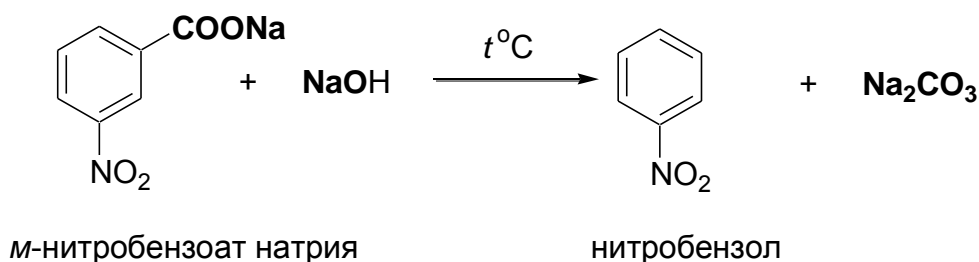
4.1. Галогенирование алифатических кислот (раздел 4.5.4.1):



4.2. Замещение в кольце ароматических кислот (раздел 4.5.4.2):



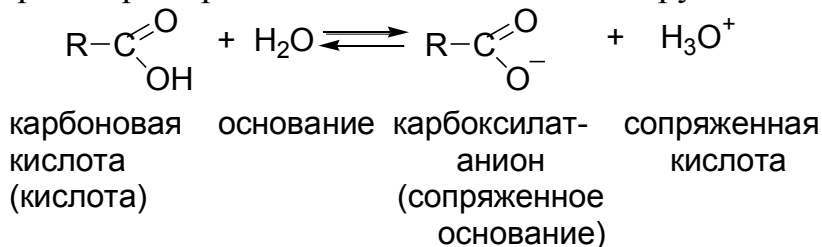
5. Декарбоксилирование (см. разд. 4.5.5):



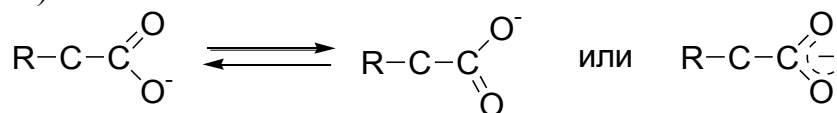
4.5.1. Кислотность, образование солей

Карбоновые кислоты, константа кислотности (K_a) которых составляет $\sim 10^{-5}$, как кислоты слабее таких минеральных кислот, как HCl, HBr, HF, H₂SO₄, H₃PO₄, но намного сильнее спиртов, фенолов и угольной кислоты.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



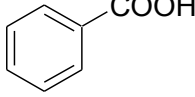
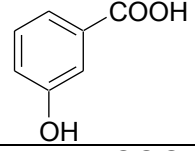
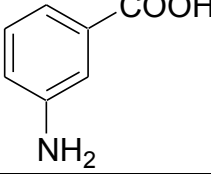
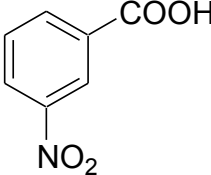
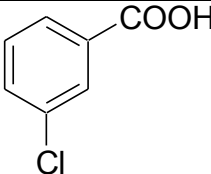
Карбоксилат-анион, в отличие от алкоголят-аниона, стабилизирован сопряжением, что доказано рентгеноструктурным анализом (длины обеих связей C–O одинаковы):



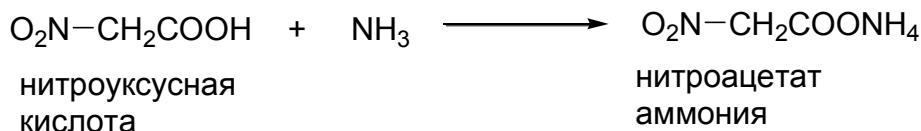
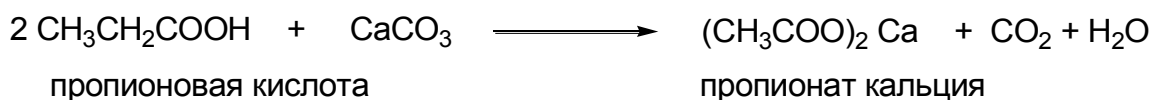
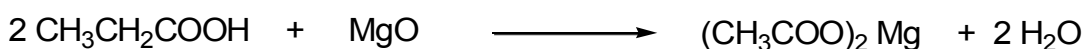
Электроноакцепторные заместители стабилизируют карбоксилат-анион, тем самым значительно повышают кислотность. Напротив, электроноакцепторные заместители уменьшают кислотность.

Т а б л и ц а 1

Константы кислотности карбоновых кислот

Кислота	$10^5 K_a$	Кислота	$10^5 K_a$
HCOOH	17		6,3
CH ₃ COOH	1,75		3,3
ClCH ₂ COOH	136		1,4
FCH ₂ COOH	260		3,6
Cl ₂ CHCOOH	5530		10,3

Карбоновые кислоты вступают в реакции с активными металлами, оксидами, гидроксидами, вытесняют угольную кислоту из растворов ее солей:



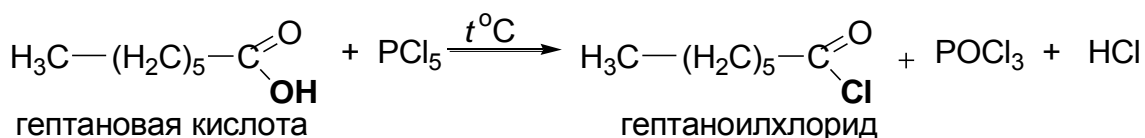
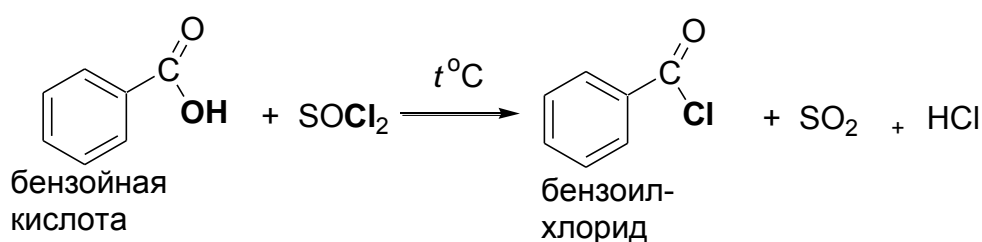
4.5.2. Получение функциональных производных карбоновых кислот

Функциональными производными карбоновых кислот являются галогенангидриды, амиды, нитрилы и сложные эфиры.

4.5.2.1. Получение галогенангидридов

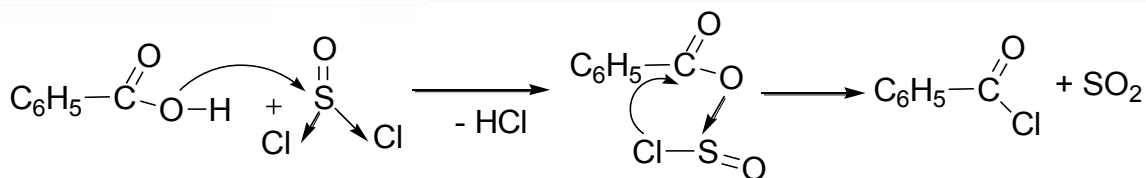
Карбоновые кислоты часто превращают в хлорангидриды. Это объясняется чрезвычайно высокой активностью хлорангидридов, из которых затем можно получать амиды и сложные эфиры. Хлорангидриды дешевле, чем бромиды и йодангидриды.

Хлорангидрид образуется путем замещения OH-группы на хлор. Для этих целей обычно используют тионилхлорид SOCl_2 , треххлористый фосфор PCl_3 или пятихлористый фосфор PCl_5 , например:



Механизм реакции карбоновой кислоты с SOCl_2

Эта реакция относится к реакциям нуклеофильного замещения. Нуклеофил (Cl^-) атакует карбонильный атом углерода:

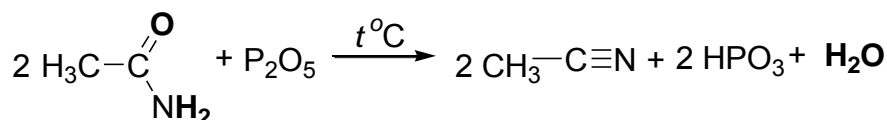


4.5.2.2. Получение амидов и нитрилов

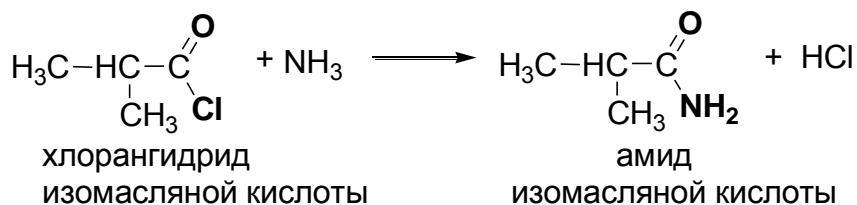
Амидами называют соединения, в которых гидроксильная группа карбоновой кислоты замещена на группу $-\text{NH}_2$. Их иногда получают нагревая аммонийные соли карбоновых кислот и отгоняя воду:



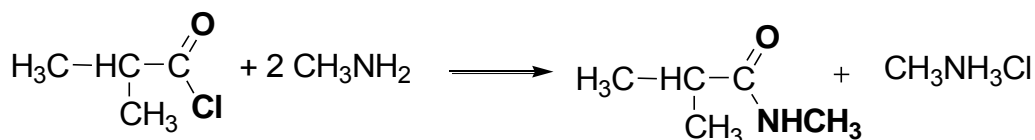
Амиды при необходимости можно превратить в нитрилы, используя сильные водоотнимающие средства, например P_2O_5 :



В лаборатории чаще получают амиды при реакции аммиака с хлорангидридами:

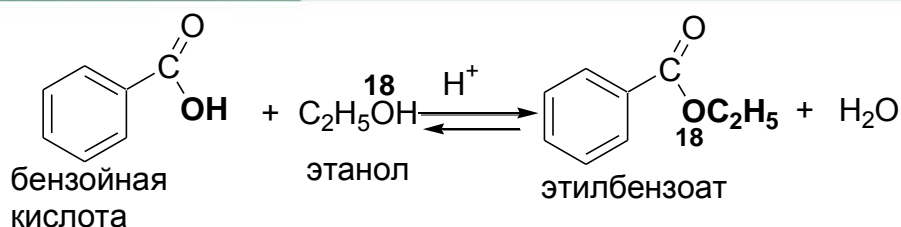


Замещенные амиды получают аналогично при взаимодействии аминов с хлорангидридами:



4.5.2.3. Получение сложных эфиров

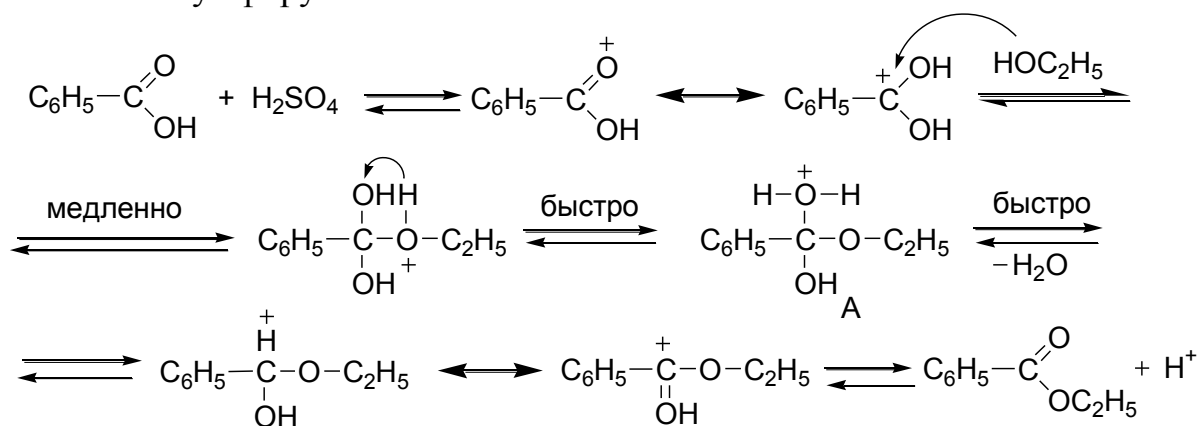
Реакция образования сложного эфира из спирта и кислоты называется реакцией **этерификации**. В качестве катализаторов этой реакции используют сильные минеральные кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4 , хлороводород и др.



Реакцией с меченым атомом кислорода в спирте удалось установить, что в кислоте разрывается связь **C–O**, а в спирте **O–H**.

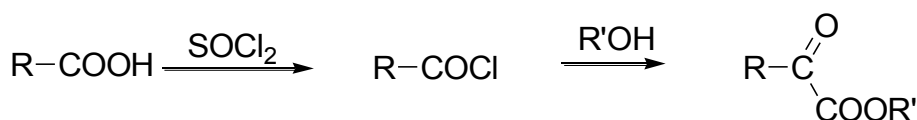
Механизм реакции этерификации

Карбоновая кислота, протонируя карбонильный атом кислорода, увеличивает электрофильность карбонильного углерода и облегчает присоединение слабого нуклеофила (спирта). Потеря воды продуктом присоединения **A** приводит к сложному эфиру:

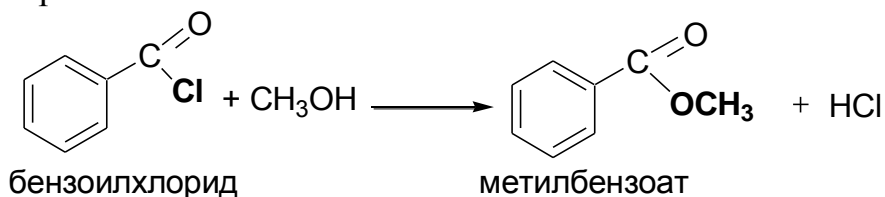


Особенностью реакции этерификации является ее обратимость. Сместить равновесие в сторону образования сложного эфира, согласно принципу Ле-Шателье, можно, используя избыток одного из реагентов (особенно, спирта) и удаляя из зоны реакции один из продуктов (воду или эфир).

Кислоты часто превращают в сложные эфиры через хлорангидриды по схеме:



Например:



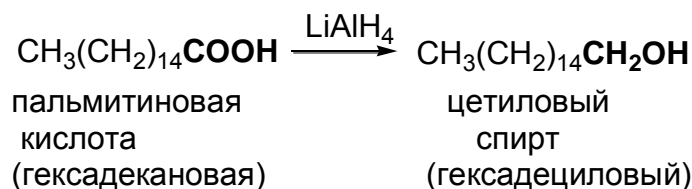
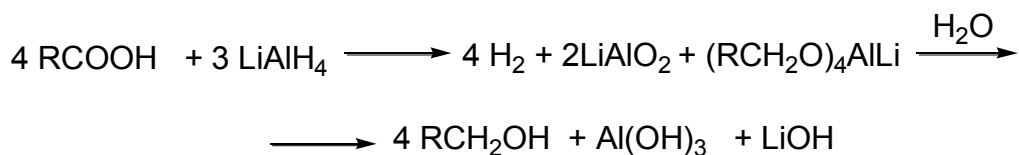
В отличие от этерификации эта реакция необратима.

4.5.3. Восстановление

В некоторых случаях карбоновые кислоты более доступны, чем соответствующие им спирты. Например, неразветвленные алифатические кислоты с длинной цепью, получаемые гидролизом жиров. Возникает необходимость восстановления кислот в спирты.

Алюмогидрид лития LiAlH_4 – пожалуй, единственный реагент, позволяющий легко и с хорошим выходом осуществить реакцию восстановления.

При взаимодействии кислоты с LiAlH_4 образуется алкоголят, превращающийся в спирт при гидролизе:

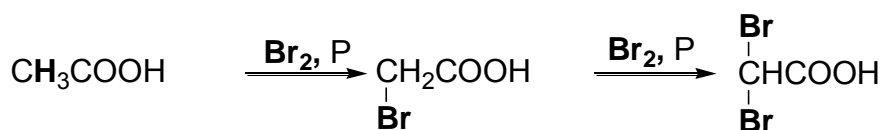
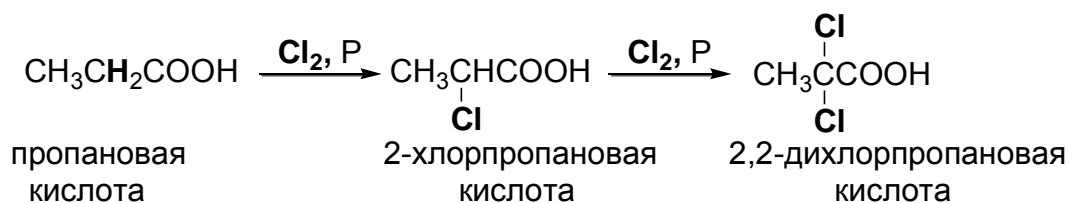


4.5.4. Замещение в радикале

4.5.4.1. Галогенирование алифатических кислот.

Реакция Геля–Фольгарда–Зелинского

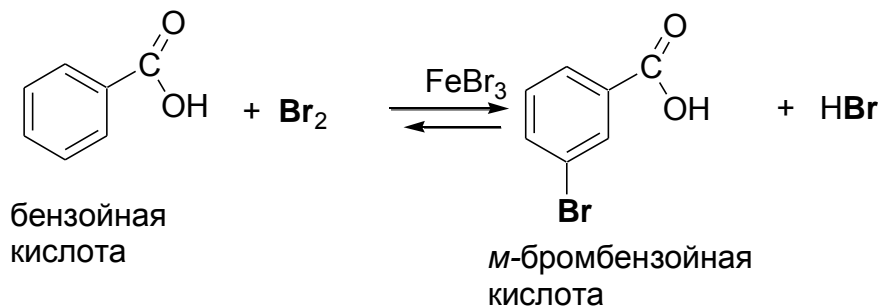
В отличие от альдегидов и кетонов реакции замещения по связи $\text{C}_\alpha\text{--H}$ в карбоновых кислотах в обычных условиях идут с трудом. Однако в присутствии небольших количеств фосфора алифатические кислоты гладко реагируют с хлором и бромом. Реакция селективна и наблюдается только α -галогенирование:



4.5.4.2. Замещение в ароматическом кольце карбоновых кислот

Ароматические карбоновые кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения труднее, чем бензол. Это объясняется дезактивирующим действием карбоксильной группы. Дезактивация кольца настолько сильна, что ароматические кислоты не вступают в реакцию Фриделя-Крафтса.

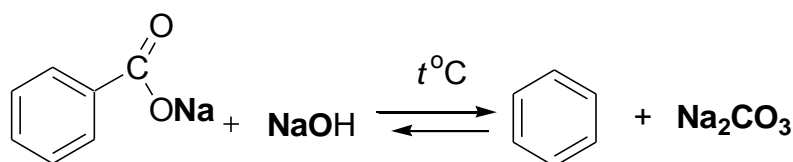
Карбоксильная группа является *мета*-ориентантом:



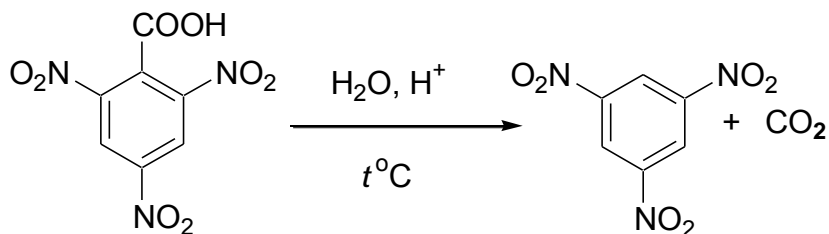
4.5.5. Декарбоксилирование

Декарбоксилирование или элиминирование COOH-группы в виде углекислого газа имеет ограниченное значение для ароматических кислот, но чрезвычайно важно для некоторых замещенных алифатических кислот, например, малоновых.

Для декарбоксилирования бензойной кислоты используют ее соль и щелочь в твердом виде:



В присутствии сильных электроноакцепторов отщепление CO₂ идет легче:



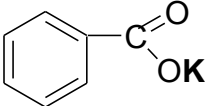
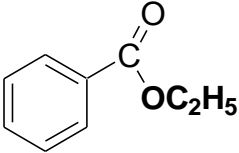
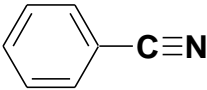
4.6. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Многочисленная и разнообразная группа органических соединений классифицируется как производные карбоновых кислот. Такое название они получили из-за одного общего свойства – *способности превращаться при гидролизе в карбоновые кислоты*.

Наиболее распространенные и важные функциональные производные карбоновых кислот представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Производные карбоновых кислот

Производные	Формула	Название
Галогенангидриды	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	Ацетилхлорид, хлористый ацетил, хлорангидрид уксусной кислоты
Ангидриды	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Уксусный ангидрид, ангидрид уксусной кислоты
Соли		Бензоат калия
Сложные эфиры		Этилбензоат, этиловый эфир бензойной кислоты
Амиды	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{HC}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	Амид изомасляной кислоты
Нитрилы		Бензонитрил, нитрил бензойной кислоты

Функциональные производные карбоновых кислот можно получить из самих кислот. Кроме того, производные карбоновых кислот могут претерпевать взаимное превращения.

Основные промышленные и препаративные методы получения важнейших производных карбоновых кислот приведены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые методы синтеза производных карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот	Методы получения	Примечание
Сложные эфиры	1. Из карбоновых кислот и спиртов $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ 2. Из хлорангидридов и спиртов $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ 3. Из ангидридов и спиртов $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \\ \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} \end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{CH}_3\text{COOH}$ 4. Из солей карбоновых кислот и алкилгалогенидов $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{NaBr}$ 5. Из карбоновых кислот и алкенов $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Первичные спирты, кислоты (H ₂ SO ₄ , HCl, BF ₃) Все типы спиртов; HCl лучше связывать Все типы спиртов, кислотный катализ Первичные алкилгалогениды Промышленный метод
Галогенангидриды	1. Из карбоновых кислот и SOCl ₂ , PCl ₃ , PCl ₅ $\text{H}_3\text{C-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{SOCl}_2 \\ \text{PCl}_3 \\ \text{PCl}_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{H}_3\text{C-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{HCl} + \\ \text{HCl} + \\ \text{HCl} + \end{matrix}$ 2. Из ангидридов и SOCl ₂ $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} + \text{SO}_2$	Чище продукт, легче выделение с SOCl ₂ Если ангидрид более доступен

Продолжение табл. 3

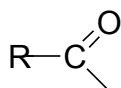
Производные карбоновых кислот	Методы получения	Примечание
Ангидриды	<p>1. Окисление альдегидов</p> $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-H} \xrightarrow[\text{Mn}^{2+}]{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. Из галогенангидридов и карбоновых кислот</p> $\text{H}_3\text{C-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-Cl} + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3 + \text{HCl}$ <p>3. Из галогенангидридов и солей карбоновых кислот</p> $\text{H}_3\text{C-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-Cl} + \text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3 + \text{NaCl}$	<p>Промышленный метод</p> <p>Самый распространенный метод</p>
Амиды	<p>1. Из галогенангидридов и NH₃ или аминов</p> $\text{H}_3\text{C-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-Cl} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ <p>2. Из ангидридов и NH₃ или аминов</p> $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3 + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ <p>3. Из сложных эфиров и NH₃ или аминов</p> $\text{HCOOCH}_3 + \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ <p>4. Из карбоновых кислот и NH₃ или аминов</p> $\text{H}_3\text{C-COOH} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{H}_3\text{C-COONH}_4 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{C-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<p>Обычный метод</p> <p>Удобен для получения циклических аминов</p> <p>Промышленный метод получения ДМФА</p> <p>Нагревают с одновременным пропусканием аммиака</p>

Окончание табл. 3

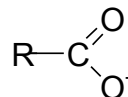
Производные карбоновых кислот	Методы получения	Примечание
Нитрилы	1. Из алкинов и HCN $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCN} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CN}$	Промышленный метод
	2. Из алкилгалогенидов и NaCN $\text{CH}_3\text{Br} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{NaBr}$	
	3. Дегидратация амидов $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} \xrightarrow[500^\circ\text{C}]{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	Промышленный метод
	4. Из алкенов и аммиака $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{O}_2} \text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	

4.6.1. Номенклатура производных карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот образуются либо при замещении атома водорода в гидроксильной группе, либо самой гидроксильной группы. В зависимости от этого различают кислотный радикал (ацил) и кислотный остаток (ацилат):



ацил



ацилат

В табл. 4 приведены названия наиболее употребительных ацильных радикалов и ацилатов.

Таблица 4

Некоторые кислотные радикалы и кислотные остатки (анионы)

Кислота		Кислотный радикал (ацил)		Кислотный остаток (ацилат)	
Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
1	2	3	4	5	6
НСООН	Муравьиная, метановая	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})$	Формил, метаноил	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Формиат, метаноат
CH ₃ COOH	Уксусная, этановая	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})$	Ацетил, этанойл	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Ацетат, этанойл
CH ₃ CH ₂ COOH	Пропионовая, пропановая	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})$	Пропи- ноил, пропа- ноил	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Пропио- нат, пропано- ат
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Масляная, бу- тановая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})$	Бутирил, бутаноил	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Бутират, бутаноат
(CH ₃) ₂ CHCOOH	Изомасляная, 2-метилбута- новая	$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{C}(=\text{O})$	Изобути- рил, изобута- ноил	$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Изобути- рат, 2-метил- пропано- ат
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Валериановая, пентановая	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{C}(=\text{O})$	Валерил, пентано- ил	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Валерат, пентано- ат
C ₆ H ₅ COOH	Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})$	Бензоил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Бензоат
HOOC-COOH	Щавелевая, этандиовая	$\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})$	Оксалил	$\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Оксалат, этандио- ат
$(\text{H}_2\text{C})_2$ COOH COOH	Янтарная	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})$	Сукци- нил	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Сукцинат
$(\text{H}_2\text{C})_4$ COOH COOH	Адипиновая	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_4-\text{C}(=\text{O})$	Адипи- нил	$\text{O}=\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Адипи- нат
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})$ OH	Молочная	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})$	Лакта- лоил	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	Лактат

Названия солей и эфиров формулируют от названий кислотных остатков (ацилатов).



Соли

HCOONa	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	KOOC-COOK
Метаноат натрия, формиат натрия	Этаноат кальция, Ацетат кальция	Этандиоат калия, оксалат калия
$\text{KOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$ Бутандиоат калий натрия Сукцинат калий натрия		

Сложные эфиры

	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{COOC-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$
Систематическая	Этилэтаноат Этилацетат	Метилэтилпропандиоат метилэтилмалонат
Рациональная	Этиловый эфир уксусной кислоты	Метилэтиловый эфир малоновой кислоты

Ангидриды

Ангидриды называют также, как и соли соответствующих карбоновых кислот, меняя наименование катиона на название ацила и помещая его в виде префикса перед наименованием ацилата.

	$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$	$\text{H}_3\text{C-CO-O-CO-C}_2\text{H}_5$
Систематическая	Этаноилэтаноат, ацетилацетат	Этаноилпропаноат, ацетилпропионат
Рациональная	Уксусный (этановый) ангидрид, ангидрид уксусной кислоты	Смешанный ангидрид пропионовой и уксусной кислот

Галогенангидриды

	CH_3COCl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COBr}$
Систематическая	Ацетилхлорид Этаноилхлорид Хлористый ацетил	Пентаноилбромид Валерилбромид Бромистый валерил
Рациональная	Хлорангидрид уксусной кислоты	Бромангидрид валериановой кислоты

Амиды

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$
Систематическая	Пентанамид Пентаноиламид	Бутандиамид Сукцинамид
Рациональная	Амид валериановой кислоты	Амид янтарной кислоты

Нитрилы

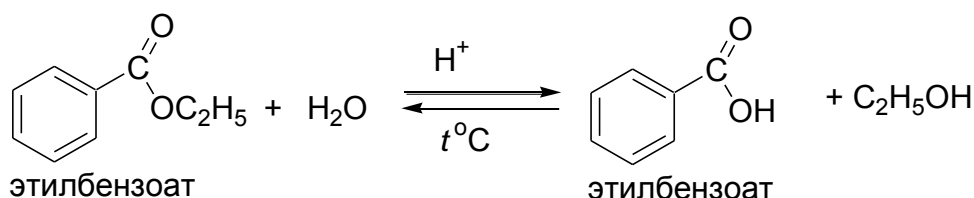
Названия нитрилов образуют, добавляя суффикс **нитрил** к наименованию соответствующего углеводорода. Между двумя н в русском языке для благозвучия ставят букву «о».

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$
Систематическая	Пропанонитрил	Бутандинитрил Янтаронитрил

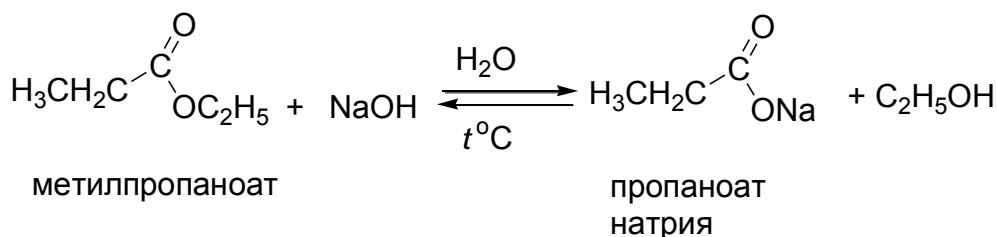
4.6.2. Реакции гидролиза производных карбоновых кислот**4.6.2.1. Гидролиз сложных эфиров**

Гидролиз сложных эфиров катализируется кислотами и основаниями.

Гидролиз в кислой среде приводит к кислоте и спирту. Эта реакция обратна реакции этерификации:

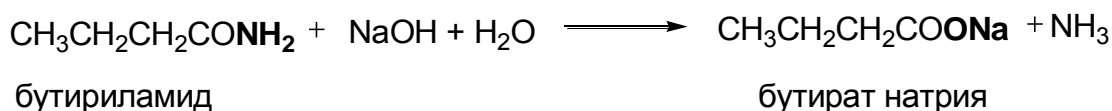
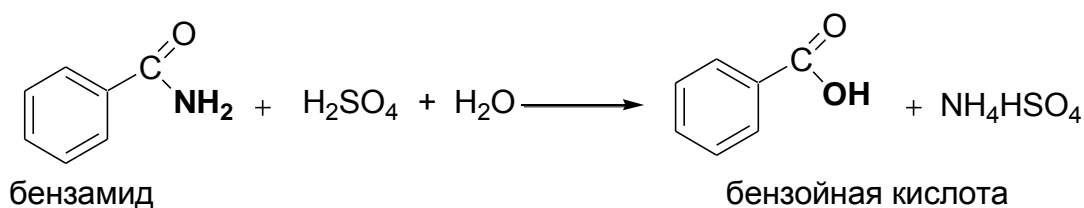


В щелочной среде гидролиз необратим, и в результате его образуются спирт и соль кислоты:



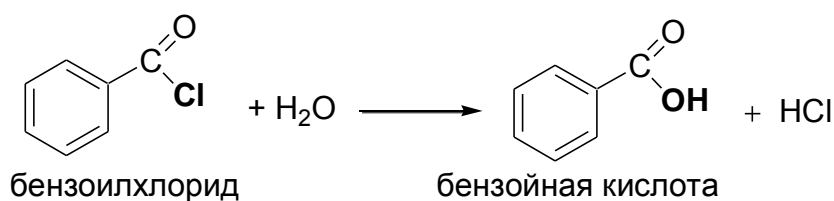
4.6.2.2. Гидролиз амидов

Амиды гидролизуются при нагревании с водным раствором кислот или оснований:



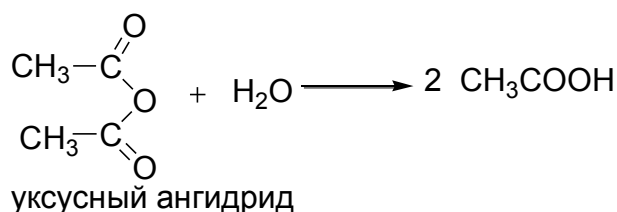
4.6.2.3. Гидролиз хлорангидридов

Хлорангидриды – наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот:



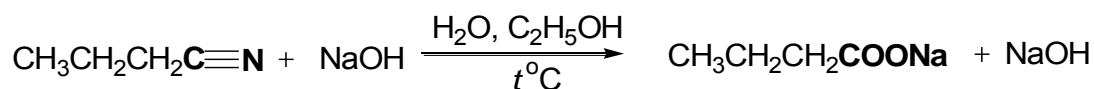
4.6.2.4. Гидролиз ангидридов

Ангидриды гидролизуются медленнее, чем хлорангидриды. Реакция гидролиза экзотермична и при ее проведении следует контролировать температуру:



4.6.2.5. Гидролиз нитрилов

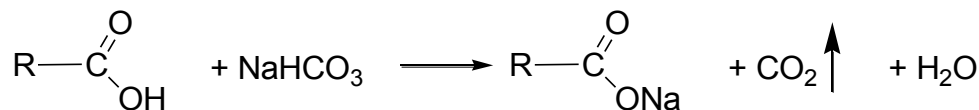
Нитрилы гидролизуются до кислоты кипячением в водном растворе кислоты или щелочи (см. разд. 4.4.5):





4.7. АНАЛИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Карбоновые кислоты легко опознать по их кислотности. Они растворяются в водном растворе NaOH и в водном растворе NaHCO₃, причем реакция с бикарбонатом протекает с выделением двуокиси углерода:



Фенолы, в отличие от кислот, с бикарбонатом натрия не реагируют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
2. Graham Solomons T. W. Organic Chemistry. – John Wiley & Sons, 1988. – 1186 p.
3. Ким А. М. Органическая химия. – Новосибирск: Сиб. ун-тское. изд-во, 2001. – 814 с.
4. Органическая химия и основы биохимии. Часть 1/ Под ред. В. Д. Филимонова. Учеб. пособие. – Томск: изд-во ТПУ, 2000. – 135 с.
5. Робертс Дж., Касерио М.. Основы органической химии. Т. 1. – М.: Мир, 1978. – 842 с.
6. Марч Дж. Органическая химия. – М.: Мир, 1987. – Т. 2, 3.
7. Терней А. Органическая химия. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 678 с.
8. Минич А. С, Васильева О. Я. Номенклатура алифатических углеводов и их производных. Учеб. пособие. – Томск: изд-во ТГПУ, 2002. – 77 с.
9. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.. Органическая химия. – М.: Химия, 1979.



**Тамара Александровна Сарычева
Лариса Владимировна Тимощенко**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Научный редактор
доктор химических наук, профессор В. Д. Филимонов

Редактор А. А. Цыганкова

Подписано к печати
Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.
Плоская печать. Усл. печ. л. 6,74. Уч.-изд. л. 6,11.
Тираж экз. Заказ . Цена свободная.
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18. 07. 94.
Типография ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.